

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE ESCUELA DE INGENIERÍA

ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL POR LÁSER EN LA MICROESTRUCTURA, DUREZA Y DESGASTE DEL HIERRO NODULAR FERRÍTICO

NÉSTOR ANDRÉS CATALÁN SALAS

Tesis para optar al grado de: Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:

DIEGO CELENTANO

Santiago de Chile, Junio, 2020 © 2020, Néstor Catalán Salas



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE ESCUELA DE INGENIERÍA

ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO SUPERFICIAL POR LÁSER EN LA MICROESTRUCTURA, DUREZA Y DESGASTE DEL HIERRO NODULAR FERRÍTICO

NÉSTOR ANDRÉS CATALÁN SALAS

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

DIEGO CELENTANO MAGDALENA WALCZAK ALBERTO MONSALVE ESTEBAN RAMOS HERNÁN DE SOLMINIHAC

Diego Javier Celentano Mulah

Hernán de Solminihae T.

Para completar las exigencias del grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Junio, 2020

A mi familia, por enseñarme a ser cómo soy, y a todos aquellos que siempre han estado allí.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a los profesores Diego Celentano y Esteban Ramos, por la motivación y por guiarme en este bonito y difícil camino que es la investigación, y por todos los conocimientos que me entregaron estos años. También debo agradecer a todos aquellos que me ayudaron a realizar y gestionar los distintos ensayos referentes a mi tesis, sin los cuales no habría podido llegar a buen puerto.

En segundo lugar, debo dar las gracias a mis padres, mi hermano y mi familia en general, quienes han estado siempre ahí cuando los he necesitado, me han entregado los valores que tengo como persona y han tenido una enorme paciencia durante estos años en el Magíster.

Quiero reconocer el cariño y el apoyo de todos los grandes amigos que formé hasta el día de hoy. Las juntas y el apoyo incondicional de *The Boys*, Felipao, Zerda, Seba y Pelao. Las conversaciones eternas y actividades compartidas con mi gemelo Basti. El apoyo de Sofía en los momentos de flaqueza durante la tesis. Las bromas y memes de la tesis y de no egresar de Javier. La sincera e incondicional amistad de la Catita y la Paz. La hermandad y el cariño eterno del Chín, fundamental en los tiempos más difíciles. Los regalos absurdos de Carito.

En fin, a ustedes y a todos quienes marcaron de una u otra forma mi paso por la universidad, infinitas gracias, y sepan que siempre estaré ahí para lo que me necesiten.

TABLA DE CONTENIDOS

1	INT	RODUCCIÓN	1
	1.1	Hipótesis	2
	1.2	Objetivos	3
	1.3	Estructura de la Tesis	3
2	MA	RCO TEÓRICO	5
	2.1	Fundiciones nodulares de hierro	7
	2.2	Tratamiento térmico superficial por láser (LSE)	10
3	REV	/ISIÓN BIBLIOGRÁFICA	14
	3.1	LSE en fundiciones de grafito laminar	14
	3.2	LSE en fundiciones nodulares perlíticas	18
	3.3	LSE en fundiciones de tipo ADI	28
	3.4	LSE en fundiciones nodulares ferríticas	35
	3.5	Conclusión	46
4	ME	TODOLOGÍA	49
	4 1		
	4.1	I ratamiento superficial por laser	49
	4.1 4.2	I ratamiento superficial por laser Microestructura	49 53
	4.1 4.2 4.3	I ratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material	49 53 55
	4.1 4.2 4.3 4.3.1	Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES	49 53 55 56
	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2	Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD	49 53 55 56 57
	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.4	Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD Dureza	49 53 55 56 57 60
	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.4 4.4.1	Tratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD Dureza 1 Microdureza	49 53 55 56 57 60 60
	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.4 4.4.1 4.4.2	Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD Dureza 1 Microdureza 2 Dureza superficial	49 53 55 56 57 60 60 62
	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.4 4.4.1 4.4.2 4.5	 Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material I Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD Dureza 1 Microdureza 2 Dureza superficial Desgaste por abrasión 	49 53 56 56 57 60 60 62 62
5	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.4 4.4.1 4.4.2 4.5 RES	Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD Dureza 1 Microdureza 2 Dureza superficial 2 Dureza superficial SULTADOS	49 53 55 56 57 60 60 62 62 62
5	4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.4 4.4.1 4.4.2 4.5 RES 5.1	Iratamiento superficial por laser Microestructura Composición química y fases del material 1 Ensayo GDOES 2 Análisis por XRD Dureza 1 Microdureza 2 Dureza superficial Desgaste por abrasión SULTADOS Perfiles de temperatura	49 53 55 56 60 60 60 62 62 65

5.2.1 Microestructura $as - cast$	69
5.2.2 Caso 1: 1500-2500 W, 1000 mm/min	70
5.2.3 Caso 2: 2500-3500 W, 1000 mm/min	71
5.2.4 Caso 3: 1500-2500 W, 570 mm/min	73
5.2.5 Caso 4: 2500-3500 W, 570 mm/min	73
5.3 Análisis de la composición por espectroscopía	76
5.3.1 Composición química (GDOES)	76
5.3.2 Espectrometría de fases por XRD	78
5.4 Dureza	80
5.4.1 Perfil de microdureza en profundidad	81
5.4.2 Dureza superficial	82
5.5 Resistencia al desgaste	84
6 CONCLUSIONES	89
REFERENCIAS	94
ANEXOS	98
Anexo A. Ajuste de la ley de enfriamiento de Newton a los datos experimentales	
medidos por las termocuplas	99

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2-1. Diagrama de equilibrio de fases de Fe-C-Si para un 2,4% en peso de Si5
Figura 2-2. Microestructuras de ejemplares de a) fundición nodular (clase EN GJS400-
12) y b) fundición gris (clase EN GJL-300)6
Figura 2-3. Curva de tensión - deformación en función de la forma del grafito en
fundiciones de hierro
Figura 2-4. Representación esquemática del tratamiento de austemperizado9
Figura 2-5. Microestructura baínitica del hierro nodular austemperizado (ADI)10
Figura 2-6. Representación esquemática del tratamiento de LSE11
Figura 2-7. Naturaleza de las microestructuras producidas por varias configuraciones de
LSM
Figura 3-1. Microestructura de fundición gris modificada por LSE con overlapping16
Figura 3-2. Perfil de microdureza en la superficie de la zona de <i>overlapping</i> 17
Figura 3-3. Rangos aproximados de los parámetros de un láser de CO2 para generar
distintos efectos térmicos en la superficie de fundiciones grises
Figura 3-4. Micrografía del hierro nodular tratado con láser a magnificaciones de a) 800x
y b) 150x
Figura 3-5. Microestructura a magnificación 120x del hierro nodular tratado con láser con
a) 1 pasada, b) 2 pasadas, c) 5 pasadas y d) 10 pasadas20
Figura 3-6. Microestructura dendrítica del hierro nodular solidificado luego del
tratamiento por láser
Figura 3-7. Profundidad de la penetración de la erosión en relación al tiempo de exposición
para las muestras de hierro dúctil perlítico, ferrítico y tratado con LSM23
Figura 3-8. Evolución de: a) Profundidad de zona de fusión en función del tiempo de
interacción para láser de CO2 distintas potencias, b) Dureza superficial en función de la
potencia del láser de CO2 para distintas velocidades de escaneo, c) Dureza superficial en
función de la energía específica de cada tipo de láser y d) Perfil de microdureza en función
de la profundidad para una configuración fija de láser de CO ₂ 24

Figura 3-9. Temperatura computada a lo largo de la profundidad durante el tratamiento de
LSM
Figura 3-10. Microestructura de la sección transversal de una muestra de NCI perlítica
tratada con LSM, con grietas generadas a lo largo de la zona e identificadas por flechas
Figura 3-11. Microestructura de la capa de fusión (RL) de una NCI perlítica tratada con
LSM
Figura 3-12. Microestructura de hierro ADI, a magnificación de x72529
Figura 3-13. Pérdida de material por desgaste en función del tiempo y carga del ensayo,
para la muestra de tipo ADI antes y después del tratamiento por láser30
Figura 3-14. Evolución del ancho de la zona de fusión alrededor de los nódulos de grafitos
en función de la profundidad, y según datos experimentales (símbolos) y el modelo
numérico implementado (líneas continuas)
Figura 3-15. Espectrometría por XRD de las fases de a) austenita y b) ferrita para la
fundición tipo ADI con y sin tratamiento de LSE
Figura 3-16. Evolución de la cantidad de material desplazado en función de la distancia
total de deslizamiento para los tres tipos de fundiciones analizadas
Figura 3-17. Evolución de las tensiones residuales en el punto medio de la ruta del láser,
en función de la profundidad y el tipo de fundición35
Figura 3-18. Microestructura de las zonas de a) fusión, b) transición y c) endurecimiento
Figura 3-19. Representación esquemática de las transformaciones microestructurales
alrededor de los nódulos de grafito durante el LSM
Figura 3-20. Comparación del grosor experimental y simulado de las capas de ledeburita
y martensita alrededor del nódulo de grafito, en función de la profundidad39
Figura 3-21. Evolución de los esfuerzos residuales en la superficie del NCI tratado con
LSM, en función de los porcentajes volumétricos de las fases constituyentes40
Figura 3-22. Micrografía por SEM de la región de fusión del NCI41
Figura 3-23. Micrografía óptica de la zona dendrítica de fusión

Figura 3-24. Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de
deslizamiento, para las muestras sin tratar (línea azul) y con LSM (línea roja)43
Figura 3-25. Cantidad volumétrica de material perdido en función de 1000 metros de
deslizamiento44
Figura 3-26. Superficies desgastadas de a) fundición gris (GJL300), b) fundición nodular
(GJS400), c) fundición nodular tratada a baja potencia (GJS400-LHV) y d) fundición
nodular tratada a alta potencia (GJS400-HHV), bajo una carga de 20 N45
Figura 3-27. Absortividad de distintos tipos de láser en hierro en función del grosor de la
muestra47
Figura 3-28. Determinación del coeficiente de absorción en función del uso de coatings
sobre muestras de acero AISI 304 por minimización de error cuadrático medio usando un
láser de a) CO ₂ y b) fibra de Yb48
Figura 4-1. Vista frontal del equipo Laserline LDF 4.000-10050
Figura 4-2. Tratamiento térmico por láser de pasada simple sobre las muestras de NCI,
con la ubicación de las cuatro termocuplas de tipo K, y la vista superior de la superficie
irradiada (recuadro)
Figura 4-3. Corte transversal de probeta de NCI transformada
Figura 4-4. Representación esquemática de la nomenclatura asignada a los cortes para
observación microscópica, e indicación de la zona a observar por pieza55
Figura 4-5. Espectrometría por XRD sin procesar de una muestra de hierro nodular tratada
con LSE
Figura 4-6. Ajuste <i>multi – peak</i> de perfil gaussiano para una zona de las muestras tratadas
con LSE
Figura 4-7. Determinación del valor de la dureza Vickers mediante el software Buehler
Omnimet
Figura 4-8. Tribómetro utilizado para un ensayo de <i>pin – on – disc</i>
Figura 5-1. Evolución temporal de la temperatura en las termocuplas descritas en la Figura
4-2. Los casos A, B, C y D representan los tratamientos del 1 al 4, respectivamente66

Figura 5-2. Comparación de las temperaturas medidas experimentalmente (e) con las
simuladas por el modelo teórico, para a) Caso 1 y b) Caso 4 del tratamiento de LSE69
Figura 5-3. Microestructura $as - cast$ de las muestras de hierro nodular sin alterar70
Figura 5-4. Microestructura con zoom óptico de 200x de NCI tratada con caso 1, en la
zona correspondiente a una potencia aproximada de 2000 W70
Figura 5-5. Micrografía con zoom óptico de 1000x de la estructura alrededor de los
nódulos de grafito transformados71
Figura 5-6. Identificación de las zonas generadas en la microestructura, a zoom óptico de
200x, de una NCI tratada con caso 2
Figura 5-7. Microestructura, a zoom óptico de 200x, de NCI tratada con caso 3 en la zona
de aproximadamente 2000 W de potencia
Figura 5-8. Microestructura, con aumento óptico de 200x, del hierro nodular tratado con
caso 4 en la zona irradiada a aproximadamente 3000 W74
Figura 5-9. Vista en detalle (zoom óptico de 1000x) de la microestructura obtenida tras un
tratamiento de caso 475
Figura 5-10. Evolución de la microestructura y la profundidad de la HAZ del hierro
nodular tratado con LSE, en función de la potencia del láser y la velocidad de escaneo.
Figura 5-11. Evolución del contenido en % de peso del carbono y silicio, en función de la
potencia, para una muestra de NCI tratada a 570 mm/min de velocidad78
Figura 5-12. Perfiles de dureza del NCI en función de la profundidad y la potencia del
láser, a una velocidad de escaneo fija
Figura 5-13. Dureza superficial del NCI en función de la potencia, bajo un caso 4 de LSE,
en comparación con el material de referencia
Figura 5-14. Variación de la dureza superficial en función del contenido de ferrita en la
matriz de la muestra de NCI
Figura 5-15. Perfil en 3D de las superficies desgastadas de muestras de NCI tratadas con
un caso 4 de LSE: a) Sección 4A y b) Sección 4D

Figura 5-16. Evolución del coeficiente de fricción para las muestras de	e referencia y
tratadas con un caso 4 de LSE, sometidas al ensayo de desgaste	86
Figura 5-17. Perdida volumétrica de cinco muestras de NCI a partir de	un ensayo de
desgaste por 1 hora de duración	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Composición típica de fundiciones de hierro. Fuente: ASM International, 1996.
Tabla 2-2. Propiedades mecánicas de tres aceros estándar. Fuente: Beden et al., 20088
Tabla 4-1. Parámetros del tratamiento aplicado sobre las muestras de NCI. Fuente:
Elaboración propia
Tabla 5-1. Tasas de enfriamiento y calentamiento durante los distintos tratamientos de
LSE. *La fusión de la termocupla superficial durante el caso 4 no permitió registrar la
temperatura durante el enfriamiento, y las tasas calculadas representan un conjunto parcial
de datos. Fuente: Elaboración propia67
Tabla 5-2. Detalle del ajuste exponencial para el enfriamiento de las muestras tratadas con
LSE. Fuente: Elaboración propia
Tabla 5-3. Composición química de la muestra as - cast del NCI. Fuente: Elaboración
propia77
Tabla 5-4. Análisis de XRD del NCI de referencia y caso 4 de LSE. Fuente: Elaboración
propia79
Tabla 5-5. Rugosidad de las muestras de referencia y tratadas con un caso 4 de LSE
utilizadas para el ensayo de desgaste. Fuente: Elaboración propia
Tabla A-1. Resumen del ajuste exponencial de la ley de Newton de enfriamiento. Fuente:
Elaboración propia

RESUMEN

Las fundiciones de hierro son aleaciones metálicas con carbono precipitado en forma de grafito. Tratamientos térmicos son empleados con frecuencia para alterar sus propiedades mecánicas, según las solicitaciones del sistema en que se emplean. Entre estos, actualmente ha cobrado importancia el tratamiento térmico superficial por láser (LSE), debido a la alta localización y rápida solidificación de la zona irradiada.

El objetivo de esta tesis es determinar experimentalmente los alcances del tratamiento de LSE sobre muestras de fundiciones de hierro nodular (NCI) de matriz ferrítica, a partir de distintos parámetros de potencia y velocidad de escaneo del láser. Para este fin, se realiza una caracterización de la microestructura, la composición, la dureza y la resistencia al desgaste de una muestra sin alterar (as - cast), y se compara con los resultados obtenidos sobre ejemplares modificados por 4 tratamientos diferentes de LSE.

Se aprecian cambios significativos en la microestructura en los casos de LSE a bajas velocidades. La matriz se transforma en una red de dendritas de ledeburita/martensita con placas de cementita. El contenido de carbono (C) aumenta por la difusión de este elemento hacia la superficie, mientras que el porcentaje de silicio (Si) disminuye, lo cual se explica como la reducción del principal elemento estabilizador de la fase de grafito.

Con respecto a las propiedades mecánicas, las fases constituyentes de la estructura dendrítica incrementan la dureza a nivel superficial y en una profundidad correlativa al tamaño de la zona transformada por el láser (HAZ). Sin embargo, la resistencia al desgaste se ve disminuida, probablemente por el efecto de la oxidación de la superficie al ser sometida a una transformación a altas temperaturas.

Finalmente, se sugiere un tratamiento a potencia de 3 kW y velocidad de 570 mm/min para asegurar una estructura homogénea y de alta dureza, además de pulir las superficies para disminuir la rugosidad y eliminar residuos en su superficie, o utilizar un gas protector para prevenir la oxidación. Como futuras líneas de investigación, se puede realizar un análisis económico de la implementación del LSE, y desarrollar un modelo térmico – microestructural que pueda ser calibrado a partir de estos resultados.

ABSTRACT

Cast irons are metallic alloys with carbon in the form of graphite. Heat treatments are frequently used to modify their mechanical properties, according to the requirements of the system in which they are used. Among these, laser surface engineering (LSE) has become relevant for being a highly localized treatment with rapid solidification of the irradiated area, resulting in minimal distortion of the workpiece.

The aim of this work is to experimentally determine the scope of the LSE treatment on ferritic nodular cast iron (NCI) samples, based on different parameters of laser power and scanning velocity. For this purpose, a characterization of the microstructure, composition, hardness and wear resistance of an unaltered sample (as-cast) is performed, and then is compared with the results of specimens modified by 4 different LSE treatments.

Significant changes in the microstructure can be seen in cases of LSE at low velocities. The matrix is transformed into a network of ledeburite/martensite dendrites with cementite carbides. The carbon content (C) is increased by the diffusion of this element towards the surface, while the percentage of silicon (Si) decreases, as the reduction of the main graphite stabilizer favors the formation of carbides and hard phases.

With regards to mechanical properties, the constituent phases of the dendritic structure increase the hardness at the surface and transversely in depth, correlated with the size of the heat affected zone (HAZ). However, wear resistance is reduced, probably due to the effect of surface oxidation when subjected to a high temperature transformation.

Finally, a treatment with 3 kW laser power and 570 mm/min scanning velocity is suggested to ensure an uniform structure of high hardness. Shielding gases and/or further surface finishes can be used to reduce roughness and prevent the formation of oxidation films. As future lines of research, an economic analysis of the implementation of LSE can be carried out, and a thermal - microstructural model able to predict phase transformations during the treatment can be calibrated from these results.

1 INTRODUCCIÓN

Las fundiciones de hierro (*cast irons*) son aleaciones de hierro y carbono (Fe – C) que pueden presentar diferentes elementos secundarios. Existen varios tipos de fundiciones según el proceso de producción, siendo las fundiciones laminares y las nodulares (o dúctiles) las más frecuentes. La principal diferencia radica en que en los NCI (por *Nodular Cast Irons*), el grafito se distribuye en forma esferoidal en vez de hojuelas, lo que se debe a la acción nodulizante del magnesio (Mg).

Su uso se ha visto incrementado en el último siglo debido a sus propiedades mecánicas, como por ejemplo, alta maquinabilidad y ductilidad, y su bajo costo de producción en comparación a otras aleaciones metálicas y aceros. En industrias pesadas o de altas solicitaciones, como la automovilística y la minera, el hierro nodular se emplea en la fabricación de ejes, pistones, engranajes y bielas (ASM International, 1996).

Generalmente, estas aleaciones deben ser tratadas térmicamente para mejorar su dureza y resistencia al desgaste, la erosión y la fatiga, entre otros, y así evitar fallas tempranas en su funcionamiento. Diversos tratamientos térmicos convencionales se han aplicado en materiales metálicos, tales como el normalizado, recocido y revenido. En estos, la muestra se calienta en un horno, para luego ser enfriada a distintas tasas, lo que cambia la microestructura del material en su totalidad. En los últimos años, ha cobrado importancia un tratamiento novedoso conocido como austemperizado, en donde una sucesión de calentamiento y enfriamiento a tasas específicas permite obtener una microestructura de mejor desempeño mecánico.

Como se mencionó anteriormente, el hierro nodular posee características favorables para su producción, por lo que no se requiere alterar la microestructura y las propiedades de toda la pieza. A raíz de esto, en las últimas décadas se han desarrollado tratamientos térmicos localizados, que permiten endurecer y mejorar la resistencia superficial del material, manteniendo intacto el resto de la muestra. Entre estos se pueden destacar el arco de gas inerte de tungsteno (*Tungsten Inert Arc*, TIG), el haz de electrones (*electron beam*),

el arco transferido por plasma (*Plasma Transferred Arc*, PTA) y la transformación superficial por láser (*Laser Surface Engineering*, LSE).

El tratamiento por LSE ha recibido particular atención, debido a que posee ventajas novedosas como alta densidad de energía, mínima distorsión de la muestra tratada, objetivo altamente localizado, control directo de las variables del procedimiento (potencia y velocidad de escaneo del láser, entre otras) y ausencia de material refrigerante.

En este tratamiento, un haz de láser recorre una trayectoria definida por la superficie de la pieza, transfiriendo altas cantidades de energía que elevan su temperatura hasta el punto donde se inicie la transformación de la matriz base (LSH, por *Laser Surface Hardening*), o bien, la fusión de la misma (LSM, por *Laser Surface Melting*). Como el resto del material no es afectado por el láser y se mantiene a la temperatura ambiente, se produce un rápido auto – enfriamiento de la zona calentada, mediante el cual la microestructura alcanza su estado final.

Numerosas simulaciones y experimentos se han llevado a cabo para tratamientos superficiales por láser en aleaciones metálicas. En cuanto a las fundiciones de hierro, se ha caracterizado el LSE en fundiciones grises, nodulares y austemperizadas (*Austempered Ductile Iron*, ADI), no obstante, en el caso del tratamiento en hierros nodulares ferríticos se han evidenciado las dificultades para lograr una microestructura homogénea con y sin fusión del material.

Por lo tanto, es necesario enriquecer la investigación para un espectro más amplio de las configuraciones del tratamiento, haciendo uso de las nuevas tecnologías disponibles, así como materiales con distintas composiciones, con el fin de comprender la influencia que posee la microestructura y las variables del tratamiento en los resultados obtenidos.

1.1 Hipótesis

La hipótesis de este trabajo es que se puede lograr aumentar la dureza y la resistencia al desgaste de una fundición de hierro nodular ferrítica a partir del tratamiento superficial por láser, obteniendo un desempeño similar o superior al de las fundiciones de tipo ADI.

1.2 Objetivos

El objetivo general de esta tesis es mejorar las propiedades mecánicas y el desempeño de un tipo de fundición nodular ferrítica, a partir de distintas configuraciones de potencia del láser y velocidad de escaneo en un tratamiento de LSE.

Esto se logra a partir de una completa caracterización del tratamiento térmico, relacionando las variables controladas con los resultados experimentales. De esta manera, la investigación tiene los siguientes objetivos específicos:

- Comparar el desempeño del material tratado por LSE con el material original, a partir de propiedades específicas como la dureza y la resistencia al desgaste.
- Determinar la relación que poseen las variables del tratamiento, como la potencia del láser y la velocidad de escaneo, con la microestructura y propiedades obtenidas.
- Determinar las ventajas y desventajas del tratamiento, en relación a los tratamientos convencionales existentes en la actualidad.

1.3 Estructura de la Tesis

Además de este primer capítulo, esta tesis considera otros cinco. En el segundo capítulo se explica el marco teórico asociado a los *cast irons* y sus constituyentes, así como las bases del tratamiento por láser y el objetivo que se persigue con este. Luego, en el tercer capítulo se presenta una detallada revisión del estado del arte, con el fin de constatar los avances en LSE para distintas fundiciones de hierro, según el tipo de matriz constituyente.

Posteriormente, se describe la metodología llevada a cabo en el capítulo cuatro, desde el tratamiento térmico aplicado, con las variables escogidas, hasta los ensayos realizados para la caracterización posterior del mismo. El quinto capítulo presenta los resultados obtenidos en los diversos ensayos aplicados, así como las relaciones que existen entre ellos. El capítulo seis expone las principales conclusiones del trabajo llevado a cabo, así como el aporte que la investigación hace en función de una completa caracterización del tratamiento y las futuras líneas de investigación que surgen en este campo.

2 MARCO TEÓRICO

Tal como se indicó en el capítulo 1, las fundiciones de hierro (*cast irons*) son materiales compuestos principalmente por hierro (Fe), carbono (C) y silicio (Si), tal que el contenido de carbono (mayor que el contenido en aceros) excede el límite de solubilidad de la matriz. El proceso de solidificación de la fase rica en carbono depende de la composición inicial, el tratamiento seguido y la tasa de enfriamiento.

Si la solidificación sigue un camino metaestable, el exceso de carbono precipita en forma de carburos de hierro, mientras que, si lo hace siguiendo un proceso estable, solidifica en forma de grafito (ASM International, 1996). Si se considera una transformación muy lenta, la estructura bajo estas condiciones de equilibrio se puede determinar a partir del diagrama de fases de hierro – carbono, utilizado ampliamente en el caso de los aceros. Sin embargo, como el contenido de Si en las fundiciones de hierro es significativo, el análisis de las fases se hace con respecto al diagrama ternario de equilibrio de Fe-C-Si (Figura 2-1).



Figura 2-1. Diagrama de equilibrio de fases de Fe-C-Si para un 2,4% en peso de Si. Fuente: ASM International, 1996.

En el caso binario Fe-C, la composición eutéctica, que corresponde a la concentración de C a la cual la temperatura de fusión es mínima, es del 4,3% en peso (ASM International, 1996). Sin embargo, la presencia del silicio altera tanto la composición como la temperatura eutéctica, de tal manera que se define una composición de carbono equivalente (CE) para el caso de las fundiciones de hierro (ecuación 2.1):

$$CE = \%C + \frac{1}{3} \%Si$$
 (2.1)

Dentro de las fundiciones de hierro, destacan principalmente las fundiciones grises (o de grafito laminar) y dúctiles (o de grafito nodular), cuyas microestructuras pueden observarse en la Figura 2-2. La matriz de estas fundiciones puede ser de tipo ferrítica, perlítica, o una combinación entre ambas. La ferrita es una representación cristalina del hierro (α -Fe), y se aprecia como la fase blanda y dúctil de color claro, mientras que la perlita es una combinación laminar entre ferrita y cementita (Fe₃C), y se observa en la forma de placas duras y resistentes de color más oscuro.



Figura 2-2. Microestructuras de ejemplares de a) fundición nodular (clase EN GJS400-12) y b) fundición gris (clase EN GJL-300). Fuente: Ceschini *et al.*, 2016.

2.1 Fundiciones nodulares de hierro

Tal como se aprecia en la Tabla 2-1, aun cuando la composición típica de un hierro nodular es similar a la de una fundición gris (GCI, por *Gray Cast Iron*), la presencia de pequeñas concentraciones de ciertos elementos puede alterar completamente la microestructura del material.

Tabla 2-1. Composición típica de fundiciones de hierro. Fuente: ASM International, 1996.

Material	% Fe	% C	% Si	% Mn	% P	% S
NCI	Balance	3 - 4	1,8-2,8	0,1 - 1	0,01 - 0,1	0,01 - 0,03
GCI	Balance	2,5 - 4	1 - 3	0,2 - 1	0,002 – 1	0,02 - 0,25

En el caso de los NCI, se utilizan elementos nodulizantes para transformar el grafito de forma laminar a esferoidal. El nodulizante más usado a nivel comercial es el magnesio (Mg), el cual está presente entre un 0,03 - 0,05 % en peso del material (ASM International, 1996).

La ventaja de las NCI radica en que la forma del grafito define la mayoría de las propiedades mecánicas del material, de modo tal que la forma esférica aumenta considerablemente, con respecto a otros tipos de fundiciones, el módulo elástico, la resistencia última a la tracción y la tenacidad, entre otras propiedades. Esto se puede deducir a partir de las curvas de tensión – deformación presentadas en la Figura 2-3.



Figura 2-3. Curva de tensión – deformación en función de la forma del grafito en fundiciones de hierro. Fuente: ASM International, 1996.

No obstante, al comparar estas propiedades con las que poseen aceros típicos (Tabla 2-2), estos últimos son más resistentes, por lo que, si bien las fundiciones nodulares son ampliamente utilizadas en la industria militar y automotriz por ser altamente mecanizables y dúctiles (ASM International, 1993), generalmente deben ser acompañadas de recubrimientos o tratamientos térmicos para mejorar su tenacidad, dureza y resistencia al desgaste.

Propiedades mecánicas	Material	ASTM A533	AISI 1020	AISI 4340
Límite de flue	encia (MPa)	670	295	731
Resistencia úl	tima (MPa)	720	395	855
Módulo elás	tico (GPa)	205	200	205
Dureza Bri	nell (HB)	230	111	255
Elongación a la	ruptura (%)	28	36,5	21,7

Tabla 2-2. Propiedades mecánicas de tres aceros estándar. Fuente: Beden et al., 2008.

De estos tratamientos, uno de los más utilizados es el de austemperizado (Figura 2-4), en el cual el material es calentado hasta la temperatura de *liquidus* para producir la fusión, luego se mantiene por un par de horas y se comienza a enfriar hasta la temperatura de austenización. A esta temperatura se la mantiene por otra ventana de tiempo variable (2-3 horas generalmente) y luego se enfría a la temperatura ambiente a una tasa definida según el efecto y la microestructura final que se desee lograr.



Figura 2-4. Representación esquemática del tratamiento de austemperizado. Fuente: Boccardo *et al.*, 2016.

Este tratamiento genera típicamente una microestructura de bainita, la cual es una mezcla entre las fases de ferrita y cementita que precipita en forma de agujas o bastones (Figura 2-5). Las propiedades mecánicas del material, como la dureza y la resistencia al desgaste, mejoran sustancialmente con el austemperizado. Sin embargo, en este tratamiento toda la muestra cambia su microestructura, por lo cual las ventajas del hierro nodular en términos de ductilidad y maquinabilidad se ven fuertemente afectadas.

Debido a esto, ha surgido la necesidad de desarrollar tratamientos térmicos altamente localizados que solamente alteren la microestructura donde sea requerido, dentro de los cuales ha cobrado especial atención en las últimas décadas el tratamiento térmico por láser.



Figura 2-5. Microestructura baínitica del hierro nodular austemperizado (ADI). Fuente: Boccardo *et al.*, 2016.

2.2 Tratamiento térmico superficial por láser (LSE)

Un láser (del acrónimo en inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) es una máquina que convierte la electricidad en un haz de luz con gran densidad de energía (Steen & Mazumder, 2010). En el tratamiento térmico superficial por láser (LSE), dicha fuente de energía recorre un trayecto definido, de forma tal que, en una región próxima a la superficie, el material se calienta por sobre las temperaturas de transformación de la microestructura en pocos segundos (Figura 2-6).

Debido a que este dispositivo transmite la energía térmica de manera altamente localizada, el resto de la muestra se mantiene a temperatura ambiente, por lo cual se generan gradientes de temperatura muy pronunciados dentro de esta que llevan a cabo un rápido proceso de auto – enfriamiento (*self – quenching*). Es por esto que no se necesita la inmersión de la pieza trabajada en un reservorio frío, obteniéndose la transformación de la microestructura de manera casi instantánea.



Figura 2-6. Representación esquemática del tratamiento de LSE. Fuente: Steen & Mazumder, 2010.

Dentro de las ventajas de este procedimiento por sobre los tratamientos térmicos convencionales se encuentran las siguientes (Steen & Mazumder, 2010):

- Proceso químicamente limpio.
- Penetración y distorsión térmica controlada.
- Perfil térmico, forma y extensión de la HAZ controladas.
- Mínimo post mecanizado, en caso de ser requerido.
- Procesamiento remoto sin contacto.
- Relativa facilidad de automatización.

La evolución de la temperatura dentro de la muestra puede ser determinada analíticamente o numéricamente a partir de modelos desarrollados para la solución de la ecuación del calor en una o más dimensiones, según la complejidad que se busque. La ecuación 2.2 muestra su forma generalizada:

$$-\frac{U}{\alpha}\nabla T + \nabla^2 T - \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{H}{k}$$
(2.2)

Para esta ecuación, U representa la velocidad relativa del sustrato con respecto al haz del láser, α corresponde a la difusividad térmica, T es la temperatura en un punto y tiempo t determinados, H es la generación de calor por unidad de volumen y k es la conductividad térmica.

Si la temperatura en un punto sobrepasa la temperatura de austenización, entonces la matriz se convertirá en una de tipo austenítico, la cual se endurecerá al solidificarse. En este caso, el procedimiento se denomina *Laser Surface Hardening* (LSH). Por otra parte, si la temperatura aumenta por sobre el punto de *liquidus* (temperatura de fusión), la matriz se funde, por lo cual el tratamiento recibe el nombre de *Laser Surface Melting* (LSM).

La microestructura producida a partir del tratamiento de LSE está caracterizada principalmente por el proceso de solidificación, el cual depende de tres parámetros: la tasa de enfriamiento ($\dot{\epsilon}$ o \dot{T}), la velocidad del frente de solidificación (R) y el gradiente de temperatura (G) a lo largo de la interfaz líquido/sólido dentro de la matriz. Estos parámetros se relacionan según la ecuación 2.3 (Bergmann, 1985):

$$\dot{\epsilon} = RG \tag{2.3}$$

La Figura 2-7 muestra algunas de las distintas microestructuras que pueden generar, siguiendo un proceso de LSM, al variar las condiciones del tratamiento. Las líneas constantes de G/R representan condiciones de solidificación similares para distintas tasas de enfriamiento, mientras que el otro conjunto de líneas muestra tasas de enfriamiento constantes para distintos parámetros de solidificación.

Al aumentar la tasa de enfriamiento para líneas de *G/R* constantes, se incrementa el efecto de sobre – enfriamiento, y por ende existe una mayor frecuencia de nucleación. Esto resulta generalmente en microestructuras más finas y con similar morfología. En contraste, para $\dot{\epsilon}$ constantes, se produce el mismo tamaño de grano al solidificar (frecuencia de nucleación constante), pero la morfología es variable, dado que el tiempo de descomposición es reducido.

No obstante, en el LSM se produce un sobrecalentamiento sustancial de la zona derretida y gradientes de temperatura extremadamente pronunciados, lo que genera un proceso de solidificación rápido y direccional (Bergmann, 1985).



Figura 2-7. Naturaleza de las microestructuras producidas por varias configuraciones de LSM. Fuente: Bergmann, 1985.

Una vez comprendido el proceso térmico y microestructural que se lleva a cabo durante una aplicación de LSE, es importante revisar el efecto que tienen los parámetros del LSE en el tipo de solidificación que se genera, así como las propiedades que se obtienen a partir de la microestructura originada.

3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura atingente al tratamiento superficial por láser de las fundiciones de hierro. Estas se caracterizan por poseer una matriz compuesta por ferrita y/o perlita, en la cual está inmersa una fase de grafito, precipitado en forma de nódulos o láminas. Según las tasas de enfriamiento y solidificación a la que se ven expuestas durante el tratamiento, nuevas fases pueden generarse, lo cual influye directamente en las nuevas propiedades mecánicas del material.

Se comienza con una exploración de los resultados obtenidos en aplicaciones de LSE sobre fundiciones de hierro laminar, con el fin de establecer la influencia que tiene la morfología del grafito en las transformaciones microestructurales que induce el tratamiento, así como las propiedades obtenidas.

Luego, se exponen los trabajos más relevantes para fundiciones de hierro nodular con matrices predominantemente perlíticas, haciendo énfasis en los distintos ensayos realizados y las configuraciones de los tratamientos.

Posteriormente, se revisan las investigaciones realizadas sobre fundiciones de tipo ADI, destacando principalmente las diferencias en el alcance del tratamiento en términos de la dureza, resistencia al desgaste y profundidad de la zona afectada.

Finalmente, se presentan los artículos relacionados a tratamientos sobre fundiciones nodulares ferríticas, resaltando la dificultad de transformar la microestructura sin fundir la matriz original. A su vez, se destacan las principales limitaciones de los tratamientos realizados, con el fin de reforzar el objetivo de la presente tesis.

3.1 LSE en fundiciones de grafito laminar

En primer lugar, Trafford *et al.* (1983) realizan un primer acercamiento al tratamiento térmico por láser en fundiciones grises, cuyo grafito precipita en forma laminar en una matriz de perlita fina con aproximadamente un 2% de ferrita libre. Dado que el láser de CO_2 posee una absorción baja, se aplica un recubrimiento de grafito sobre

la superficie previo al tratamiento. Se establecen conjuntos de parámetros de potencia y velocidad del láser para asegurar 3 casos distintos en la superficie: un endurecimiento sin fusión, otro con un grado incipiente de fusión, y uno con completa fusión sobre la trayectoria del láser.

En términos de la microestructura, los autores observan que se generan grietas en la superficie, cuya cantidad y tamaño aumenta según el grado de fusión obtenido. Para el caso de LSM, se aprecian 3 regiones diferenciadas entre sí a lo largo de la sección transversal a la trayectoria del láser: una zona de fusión próxima a la superficie, caracterizada por una estructura de ledeburita fina, que se origina por la rápida tasa de solidificación de las láminas de grafito, disueltas completamente durante el calentamiento; una región de transición a mayor profundidad, formada por una matriz compuesta por austenita retenida y placas gruesas de martensita, en la cual existe un grado parcial de láminas de grafito sin disolver, rodeadas por una capa de ledeburita; y una zona base, en donde la acción del láser no es suficiente para producir la transformación de fases.

Los perfiles de dureza muestran que la dureza máxima que se puede alcanzar es de $850 \text{ HV}_{0.3}$ en el caso de LSH, y $950 \text{ HV}_{0.3}$ para el tratamiento de LSM. Estas durezas se alcanzan en las regiones cercanas a la superficie, donde la transformación es homogénea, y decae rápidamente hasta el valor base del material cuando se sobrepasa la zona afectada por el láser (HAZ, por *Heat Affected Zone*).

Finalmente, en los tres tipos de muestras se realizan ensayos de desgaste por fricción con respecto a una plataforma de carburo de silicio (SiC), a una frecuencia de 2,5 Hz y carga de 5 kg sin lubricación. Las tasas de desgaste son expresadas como la cantidad de volumen perdido en función de la distancia total de deslizamiento y carga aplicada, de manera tal que las muestras tratadas por LSE poseen una mayor resistencia en comparación con la fundición as - cast (sin transformar), mientras que la estructura que presenta el menor desgaste es aquella de matriz ledeburítica, obtenida por LSM.

Liu & Previtali (2010) estudian los efectos del tratamiento de LSH en fundiciones grises a partir de un láser de diodo de distribución gaussiana, cuya eficiencia y absorción es superior a la del láser de CO₂. En particular, se analiza el efecto negativo del *overlapping* (superposición del ancho del tramo actual con respecto al anterior) en la reducción de la dureza obtenida, en comparación con la que se alcanza en el tratamiento de una sola pasada. Para esto, se definen dos niveles de temperatura constantes en la superficie de las muestras (a 1000°C y 1100°C), variando la potencia del láser mediante un controlador proporcional – derivativo – integrativo (PID), con el fin de evitar la fusión del material durante el calentamiento.



Figura 3-1. Microestructura de fundición gris modificada por LSE con *overlapping*. Fuente: Liu & Previtali, 2010.

En la Figura 3-1 se muestra la microestructura de una muestra modificada por láser con un *overlapping* de 1 mm de ancho, tal que en la zona sin superposición se genera una región de dureza máxima entre 800 - 900 HV_{0.3}, al igual que en Trafford *et al.* (1983). Sin embargo, en la región donde se solapan las pasadas del láser se produce un efecto de templado (*tempering*), el cual reduce la dureza a 300 - 400 HV_{0.3}, tal como se aprecia en la Figura 3-2.

Dado que el método de *overlapping* se utiliza para generar una superficie modificada homogénea en el caso de un láser de distribución gaussiana, este efecto no deseado es inevitable. En este sentido, los autores determinan que un *overlapping* entre 1 -1,25 mm es aceptable para cumplir con los requisitos industriales, que en base a su investigación definen en una zona transformada de profundidad mínima igual a 0,25 mm y dureza superior a 700 HV.



Figura 3-2. Perfil de microdureza en la superficie de la zona de *overlapping*. Fuente: Liu & Previtali, 2010.

Finalmente, Paczkowska (2016) realiza tratamientos por LSE mediante variados conjuntos de parámetros de potencia y velocidad del láser, sobre muestras de fundiciones grises y nodulares. El objetivo buscado es determinar los rangos de la densidad de energía superficial y el tiempo de interacción que permiten lograr diferentes aplicaciones del láser, tales como el templado, endurecimiento desde el estado sólido (LSH), fusión (LSM) o producción de aleaciones.

A partir de la observación microscópica de las microestructuras obtenidas con los distintos parámetros de potencia y velocidad, además de mediciones de temperatura y dureza en la superficie de las muestras, los autores definen los rangos deseados en función de un láser de CO₂ de onda continua, como se reporta en la Figura 3-3. No obstante, cabe destacar que las ventanas de operación para ciertas aplicaciones son muy pequeñas, y por lo tanto, son muy sensibles a cambios en el tipo de láser o la microestructura inicial del material a transformar.



Figura 3-3. Rangos aproximados de los parámetros de un láser de CO₂ para generar distintos efectos térmicos en la superficie de fundiciones grises. Fuente: Paczkowska, 2016.

3.2 LSE en fundiciones nodulares perlíticas

En la década de los '80, el tratamiento térmico por láser en fundiciones nodulares comenzó a cobrar relevancia, debido a sus atractivas características de alta densidad de energía sobre una superficie localizada del material irradiado. Uno de los primeros trabajos en este contexto es el realizado por Mathur & Molian (1985).

Los autores aplican un tratamiento de LSE con un láser de CO₂ de distribución gaussiana sobre muestras de hierro gris y nodular. Esta última, de denominación ASTM clase 80-55-06, posee una matriz con un 50% aproximado de perlita. Se utilizan potencias de 400, 800 y 1200 W, con velocidades de escaneo de 4,2 mm/s a 169,3 mm/s, además de un revestimiento de fosfato de manganeso para aumentar la absortividad del material y la eficiencia del tratamiento.



Figura 3-4. Micrografía del hierro nodular tratado con láser a magnificaciones de a) 800x y b) 150x. Fuente: Mathur & Molian, 1985.

El material cambia su microestructura, inicialmente perlítica con nódulos de grafito rodeados por ferrita, a una constituida por dos zonas bien demarcadas entre sí (Figura 3-4). La zona más próxima a la superficie (parte superior) es la zona de fusión, donde los nódulos de grafito se disuelven completamente y se solidifican para dar lugar a una estructura de tipo martensítica, mientras que la HAZ está constituida por nódulos de grafito rodeados por anillos de martensita. Además, en las secciones transversales a la dirección de pasada del láser, la forma de la zona transformada es parabólica, similar a la distribución original del láser.

Además, los investigadores determinan cualitativamente, a partir de varios intentos de ajustes a datos experimentales, la relación entre las variables del experimento (potencia del láser, diámetro y velocidad de pasada) y el tamaño o profundidad de la zona transformada. Se llega a la conclusión de que la profundidad alcanzada es directamente proporcional a la potencia del láser, e inversamente proporcional al diámetro de este y la velocidad de escaneo.

Finalmente, a partir de ensayos de microdureza los autores determinan que la dureza del material tratado varía desde 800 - 1000 HV en promedio en la zona de fusión, en comparación a una dureza original entre 220 - 290 HV. Sin embargo, enfatizan en la dificultad de obtener valores generalizables en la HAZ, debido a la influencia de los nódulos de grafito y su ubicación heterogénea en la microestructura.

En la segunda parte de su trabajo, Molian & Mathur (1986) exploran las diferencias en el tratamiento de la misma clase de fundición nodular, a las mismas potencias y velocidades del láser, pero cambiando la forma de este a una de tipo cuadrada y elíptica, y realizando una o múltiples pasadas por el tramo a escanear.

En esta publicación, los autores son capaces de determinar una correlación lineal entre la profundidad de la zona transformada y los parámetros del láser de forma cuadrada, incluidos en el término P/\sqrt{V} , es decir, existe una relación proporcional a la potencia del láser e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo.

Por otro lado, aplican modelos de conducción de calor en 1D y 3D para simular la temperatura en la superficie del material a potencia constante y distintas velocidades de escaneo, con dispersiones suficientes para concluir que la respuesta térmica de la muestra al tratamiento no puede ser descrita por modelos simplificados de este tipo.



Figura 3-5. Microestructura a magnificación 120x del hierro nodular tratado con láser con a) 1 pasada, b) 2 pasadas, c) 5 pasadas y d) 10 pasadas. Fuente: Molian & Mathur, 1986.

Finalmente, describen las microestructuras (Figura 3-5) y valores promedio de durezas para fundiciones nodulares en función del número de pasadas del láser. Para un número bajo de pasadas (Figuras 3-5 a y b), la microestructura está constituida principalmente por martensita primaria y nódulos de grafito, con durezas en el rango de 650-830 HV, mientras que en los otros casos la estructura base es de martensita templada, cuya dureza aumenta al intervalo de 810-960 HV.

En Molian & Baldwin (1987) se realiza un tratamiento por láser sobre ejemplares de fundiciones grises y nodulares, con el objeto de evaluar el cambio en su comportamiento frente al desgaste por erosión. El experimento se lleva a cabo con un láser de CO_2 de 5 kW de potencia, de perfil cuadrado y a una velocidad de pasada de 4,2 mm/s.

Por su baja absortividad, las superficies de las muestras se recubren con fosfato de manganeso y se utiliza un gas protector de nitrógeno para evitar la oxidación del metal. La dureza de las muestras de hierro nodular aumenta desde 280-320 HV a 850-1050 HV, mientras que su resistencia a la corrosión también crece significativamente. Lo anterior es explicado por la aparición de tensiones residuales compresivas, y la transformación a una microestructura más dura compuesta por martensita fina y austenita retenida.

En Chen *et al.* (1988a), se utiliza un láser circular de CO_2 de 1 mm de diámetro a distintas potencias y velocidades para transformar la estructura de un hierro nodular perlítico cuya dureza original es de aproximadamente 228 HV. La superficie se recubre con una delgada capa de grafito para aumentar la absortividad, y se usa un gas protector de helio para prevenir la formación de plasma.

A partir de observación microscópica y mediciones de dureza, los autores determinan que el espesor de la zona endurecida bajo condiciones de 3 kW de potencia y 210 mm/s de velocidad es de 250 μ m, con una dureza máxima de 650 HV. Además, dado que la tasa de solidificación es alta en este caso (mayor a 5 x 10⁴ K/s), la microestructura que se genera (Figura 3-6) está compuesta por dendritas de austenita primaria insertas en una red continua interdendrítica de cementita.



Figura 3-6. Microestructura dendrítica del hierro nodular solidificado luego del tratamiento por láser. Fuente: Chen *et al.*, 1988.

Los autores concluyen que, manejando los parámetros del tratamiento como la potencia y la velocidad del láser (y por ende, la densidad de energía), se pueden generar distintas tasas de solidificación que pueden resultar en la microestructura anterior, para tasas altas, o en microestructuras laminares compuestas por ferrita – cementita para tasas bajas, en cuyo caso la dureza obtenida varía entre 1000 a 1250 HV.

En su segundo trabajo, Chen *et al.* (1988b) se centran en el estudio de los distintos mecanismos de desgaste asociados a las fundiciones nodulares de hierro sometidas al tratamiento por láser mencionado anteriormente. A partir de pruebas de erosión, abrasión y rayado de la superficie, se determina que la tasa de pérdida de material del láser tratado térmicamente se reduce en un factor de hasta cuatro veces, dependiendo de la dureza de la superficie de la muestra.

Posteriormente, las técnicas de microscopía por transmisión de electrones (TEM, por *Transmission Electron Microscopy*) y de microscopía por barrido de electrones (SEM, por *Scanning Electron Microscopy*), permiten concluir que, debido a los ensayos aplicados, la deformación plástica severa en la superficie de las muestras tratadas genera un estado de tensiones internas responsable de la formación de microgrietas que se propagan favoreciendo el desgaste del material.

Gadag & Srinivasan (1995) aportan evidencias de la mejora del comportamiento de hierros dúctiles tratados con LSM frente a la erosión, en este caso debido al fenómeno de
cavitación. Los autores utilizan como muestras tres clases de hierros dúctiles: una de tipo perlítico (clase 600/3), una de tipo ferrítico (clase 400/12), y una de clase 600/3 tratada con LSM, mediante un láser circular (gaussiano de diámetro 1 mm) de CO_2 con potencia de 1,2 kW y velocidad de 10 mm/s.

Los investigadores comparan la resistencia a la corrosión en distintos medios, y se mide la tasa de pérdida de material a partir de la observación por microscopio óptico (OM, por *Optical Microscopy*) y por microscopía electrónica de barrido (SEM, por *Scanning Electron Microscopy*). La Figura 3-7 muestra los resultados del ensayo de desgaste para las tres muestras en función del tiempo de exposición en agua de mar artificial.



Figura 3-7. Profundidad de la penetración de la erosión en relación al tiempo de exposición para las muestras de hierro dúctil perlítico, ferrítico y tratado con LSM. Fuente: Gadag & Srinivasan, 1995.

Se aprecia que la relación entre desgaste por corrosión y tiempo de exposición es lineal, mientras que el tratamiento de LSM reduce entre 6 a 8 veces la tasa de desgaste con respecto a las muestras originales. A partir de estos datos y la observación de las microestructuras erosionadas, se atribuye esta mejora a la transformación del material en una estructura de grano más fina (consistente en ledeburita en la región de fusión y martensita en la zona endurecida) con una distribución uniforme de la deformación plástica y una reducción de la ruta libre para el movimiento de las dislocaciones. En Gadag *et al.* (1995), se estudia el efecto de los parámetros del tratamiento por láser en la estructura una muestra de fundición nodular hipereutéctica. Para esto, se utiliza un láser de CO₂ a distintas potencias (1 a 2,5 kW constantes en cada caso) y un láser Nd-YAG (del inglés *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*) a 400 W, en conjunto con distintas configuraciones de velocidad de escaneo.

A partir de observación por microscopio y ensayos de durezas, se grafica la profundidad de las zonas transformadas, así como la dureza superficial y microdureza de las muestras tratadas en función de distintos parámetros del tratamiento (Figura 3-8). Se observa que, a mayor tiempo de interacción (menor velocidad de pasada), mayor es la profundidad de la zona transformada, así como también aumenta la dureza superficial con un incremento en la potencia.



Figura 3-8. Evolución de: a) Profundidad de zona de fusión en función del tiempo de interacción para láser de CO₂ distintas potencias, b) Dureza superficial en función de la potencia del láser de CO₂ para distintas velocidades de escaneo, c) Dureza superficial en función de la energía específica

de cada tipo de láser y d) Perfil de microdureza en función de la profundidad para una configuración fija de láser de CO₂. Fuente: Gadag *et al.*, 1995.

Por otra parte, el láser de Nd-YAG produce mayor dureza superficial que el láser de CO_2 en las mismas condiciones, lo cual es atribuido a la mayor absortividad y eficiencia del primero. A su vez, la variación de la dureza en función de la profundidad se divide en tres partes: un intervalo estable de dureza en la región de fusión, con una microestructura homogénea constituida fundamentalmente por ledeburita, austenita eutéctica y cementita; un decrecimiento lento en la HAZ, cuya microestructura varía entre martensita y perlita fina; y una rápida disminución hasta el valor base del material fuera de la región afectada por el láser (~ 250 HV_{0.2}).

Finalmente, los autores realizan una simulación numérica de la evolución de la temperatura durante el tratamiento y la tasa de enfriamiento para distintos puntos de la muestra, basándose en un modelo 3D de la ecuación del calor escrita como:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = \nabla (k \nabla T) - U \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$
(3.1)

En esta ecuación, T representa la temperatura, t corresponde al tiempo, ρ es la densidad del material, C_p es su calor específico, k es su conductividad térmica y U es la velocidad de pasada del láser. Dicha ecuación se resuelve por el método de diferencias finitas. La Figura 3-9 muestra el resultado de la simulación de la temperatura en función del tiempo a distintas profundidades, para una configuración fija del tratamiento.



Figura 3-9. Temperatura computada a lo largo de la profundidad durante el tratamiento de LSM. Fuente: Gadag *et al.*, 1995.

Con esta información, los autores establecen una evaluación numérica de la profundidad y forma de las zonas afectadas por el tratamiento a distintas configuraciones, y los comparan satisfactoriamente con los resultados obtenidos experimentalmente. En ambos casos se obtiene una HAZ de forma parabólica, consistente con la distribución gaussiana del láser, por lo cual validan el modelo utilizado.

Fernández-Vicente *et al.* (2012) investigan la formación de grietas durante la aplicación de tratamientos de LSH y LSM sobre muestras de fundiciones de hierro nodulares con matrices perlíticas y bainíticas (aciculares o en forma de aguja) utilizadas en la producción de rollos industriales calientes. Para las composiciones de los ejemplares considerados, los autores definen experimentalmente que la densidad de energía superficial que separa los casos de LSH y LSM es de 60 J/mm², utilizando un rango de velocidades de 2 a 14 mm/s, y potencias entre 2500 y 4400 W.

En 8 de los 9 tratamientos realizados se producen grietas de tamaño considerable a lo largo de las muestras, tal como se ilustra en la Figura 3-10. Solamente en el caso de LSH a menor densidad de energía sobre una muestra de matriz perlítica, la transformación se produce sin la generación de grietas observables microscópicamente.

Al igual que en investigaciones anteriores, en los casos que se produce la fusión se generan tres zonas bien diferenciadas entre sí. De ellas, destaca la estructura homogénea de la capa de fusión (Figura 3-11), caracterizada por una matriz compuesta por dendritas de martensita primaria (M), en conjunto con cementita interdendrítica (C), bloques residuales de austenita retenida (A), carburos en forma de placas (D) y ledeburita (LD).



Figura 3-10. Microestructura de la sección transversal de una muestra de NCI perlítica tratada con LSM, con grietas generadas a lo largo de la zona e identificadas por flechas. Fuente: Fernández-Vicente *et al.*, 2012.

Para explicar la aparición de las grietas, se analizan tanto los esfuerzos térmicos y residuales asociados a los cambios volumétricos durante las transformaciones microestructurales, así como variación de la tenacidad a la fractura de los carburos identificados en la RL (capa de fusión) y HAZ. Los autores concluyen que el tamaño de las grietas observadas se debe a la acción conjunta de estos parámetros, por lo que los parámetros del tratamiento deben adaptarse al tipo de material a utilizar.



Figura 3-11. Microestructura de la capa de fusión (RL) de una NCI perlítica tratada con LSM. Fuente: Fernández-Vicente *et al.*, 2012.

3.3 LSE en fundiciones de tipo ADI

Lu & Zhang (1990) realizan un detallado estudio de los mecanismos de desgaste en muestras de fundiciones tipo ADI tratadas con un láser de CO₂. El material sigue un proceso estándar de austemperizado, calentando las barras hasta una temperatura de austenización de 890°C, que luego son enfriadas y mantenidas a 360°C por 2 horas, y finalmente se dejan enfriar por las condiciones del ambiente. El láser de CO₂ utilizado tiene una potencia de 2,5 kW, diámetro de 3,8 mm y velocidad de pasada de 28 mm/s.

La fundición austemperizada posee una matriz de bainita austenítica, compuesta por ferrita y austenita enriquecida en carbón, con una menor porción de austenita retenida y martensita (Figura 3-12). Después del tratamiento, la matriz cambia a una estructura acicular de martensita y austenita retenida, con dianas de grafito cerca de la superficie, tal como se observa en las fundiciones nodulares.



Figura 3-12. Microestructura de hierro ADI, a magnificación de x725. Fuente: Lu & Zhang, 1990.

El perfil de dureza en función de la profundidad, a partir de un ensayo Knoop con carga de 200 g, sigue la tendencia de los resultados mostrados en Gadag *et al.* (1995), con una dureza homogénea aproximada de 600 KHN en la zona transformada (~250 μ m) y una posterior caída rápida al valor base de la fundición austemperizada (300 KHN).

Las características del desgaste por deslizamiento son analizadas a partir de un ensayo de 500 minutos, contra un disco de acero sin lubricación, a velocidad relativa de 1,2 m/s y carga variable entre 2-14 kgf. Los resultados muestran una relación lineal entre la masa perdida por la fricción y el tiempo del ensayo (Figura 3-13), tal como en Gadag & Srinivasan (1995), con la diferencia de que los autores determinan que la tasa de desgaste en ambos casos se compone de dos etapas: una leve (para cargas menores a 10 kgf) y otra de tipo severa (para cargas superiores a 10 kgf).

Dichas etapas se relacionan con los cambios microestructurales durante el ensayo de desgaste, en donde la fase de austenita se reduce conforme aumenta la carga aplicada. La fase leve de desgaste está caracterizada por un mecanismo oxidativo cerca de la superficie, mientras que la fase severa está dominada por procesos de laminación y delaminación, cuyo efecto se observa en la formación de microgrietas en el material.



Figura 3-13. Pérdida de material por desgaste en función del tiempo y carga del ensayo, para la muestra de tipo ADI antes y después del tratamiento por láser. Fuente: Lu & Zhang, 1990.

Putatunda *et al.* (1997) aportan más evidencia al tratamiento por láser de CO₂ en fundiciones austemperizadas, enfatizando en los efectos sobre las propiedades mecánicas de dureza, tensión de fluencia y resistencia última a la tracción, explicados a partir de los cambios en la microestructura del material. Las condiciones del austemperizado inicial son similares a las de Lu & Zhang (1995), con una temperatura de austenización de 871°C, un enfriamiento y estabilización a 385°C por dos horas, y posterior enfriamiento a temperatura de la sala.

Se analizan los cambios en las propiedades mecánicas para cuatro casos: a) la fundición austemperizada sin tratar; y muestras tratadas con los mismos parámetros del láser, b) inicialmente sin ningún tipo de recubrimiento (*coating*); y luego con dos *coatings* de c) grafito y d) manganeso. El tratamiento de LSH aumenta significativamente la mayoría de las propiedades (exceptuando la resistencia última a la tracción), obteniéndose el mejor desempeño bajo el uso de *coatings*, dado que la mayor absorción de energía permite una magnitud de tasa de enfriamiento que permite la formación de una microestructura más resistente, formada principalmente por martensita.

En Roy & Manna (2000) se desarrolla un modelo numérico para predecir la temperatura en las proximidades de los nódulos de grafito en fundiciones de tipo ADI.

Este se basa en la resolución de la ecuación del calor para el caso de un láser de onda continua de CO_2 con perfil de distribución Gaussiano. Dicha ecuación se expresa como:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{q_r}{\lambda} = 0$$
(3.2)

En esta ecuación, T representa la temperatura, α la difusividad térmica, q_r es la magnitud del calor entregada por el láser por unidad de volumen y tiempo, λ es la conductividad térmica y t es el tiempo. Asumiendo que las pérdidas de calor son despreciables y que las propiedades térmicas del material no dependen de la temperatura, la ecuación es resuelta analíticamente, y el perfil de temperatura es utilizado para determinar la difusión de carbono desde los nódulos de grafito, según la ley de Fick escrita como:

$$C(y,t) = \frac{C_f - C_e}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] + C_e$$
(3.3)

La ecuación 3.3 determina la concentración de carbono hacia los lados del nódulo, donde C_f es definida como el porcentaje de carbono de la fase austenítica en la interfaz matriz – nódulo, C_e representa la concentración de carbono en la matriz, y es la distancia horizontal medida desde el centro del nódulo (asumiendo una forma circular perfecta), D es el coeficiente de difusión (que depende de la temperatura) y t es el tiempo.

La concentración de carbono se utiliza para determinar, a partir del diagrama de fases de hierro-carbono-silicio (Fe-C-Si), cuál es la temperatura a la que se produce la fusión, de manera que, seleccionando los parámetros del láser (potencia y velocidad de pasada), el modelo permita endurecer el material sin provocar la fusión del mismo.

En la Figura 3-14 se muestra el ancho de la zona de fusión alrededor de los nódulos de grafito para dos de las configuraciones utilizadas. A partir de estos resultados, los

autores concluyen que, para potencias menores a 800 W y velocidad de escaneo de 60 mm/s, el ancho de fusión es despreciable con respecto a la distribución de nódulos en la matriz, y por ende la microestructura es predominantemente martensítica.



Figura 3-14. Evolución del ancho de la zona de fusión alrededor de los nódulos de grafitos en función de la profundidad, y según datos experimentales (símbolos) y el modelo numérico implementado (líneas continuas). Fuente: Roy & Manna, 2000.

Posteriormente, Roy & Manna (2001) comparan el desempeño de una fundición austemperizada tratada con LSE, utilizando dos conjuntos de parámetros que producen la fusión de la matriz o solamente el endurecimiento de la misma (en función de lo determinado en su trabajo anterior). Estos son: una potencia variada entre 800 a 1500 W y velocidad entre 20 a 1000 mm/s para el caso de LSM, y potencia entre 500 a 1000 W con 60 mm/s de velocidad para el análisis de LSH.

Los autores destacan diferencias entre ambos tratamientos en la microestructura, la dureza y la resistencia al desgaste por deslizamiento. La profundidad de la zona transformada sostiene una relación lineal con la potencia e inversamente proporcional a la velocidad de escaneo, independientemente de los parámetros escogidos. La observación microscópica y el análisis de difracción por rayos X (XRD, por *X-Ray Diffraction*) permite

determinar que el LSM origina una mayor proporción de austenita retenida en la matriz del material, mientras que en el LSH predomina la fase martensítica (Figura 3-15).



Figura 3-15. Espectrometría por XRD de las fases de a) austenita y b) ferrita para la fundición tipo ADI con y sin tratamiento de LSE. Fuente: Roy & Manna, 2001.

Ambos tratamientos logran alcanzar una dureza máxima de aproximadamente 1100 HV. No obstante, la distribución de dureza en el LSM es de tipo parabólica, mientras que para el LSH es aproximadamente constante dentro de la zona transformada. Estos resultados guardan directa relación con el desempeño frente al desgaste por deslizamiento (Figura 3-16), para el cual la presencia de una zona endurecida más homogénea en el LSH otorga el mejor rendimiento.

Para una carga de 5 kg, se identifican tres etapas en la evolución del desgaste de la muestra. Inicialmente, se produce una alta tasa de desgaste asociada a una máxima área de contacto. Luego, se establece una etapa estacionaria, debida a la adherencia de las asperezas superficiales originadas en la primera fase, para finalmente dar paso a una etapa de desgaste acelerado por la formación de surcos o la separación de los escombros.



Figura 3-16. Evolución de la cantidad de material desplazado en función de la distancia total de deslizamiento para los tres tipos de fundiciones analizadas. Fuente: Roy & Manna, 2001.

El desempeño óptimo obtenido por el LSH es atribuido a la menor probabilidad de originar microgrietas durante el contacto por fricción. Esta puede ser explicada por las restricciones de deformación en la interfaz de austenita – martensita, originadas por los cambios en las tensiones residuales durante la transformación de austenita a martensita.

Soriano *et al.* (2011) determinan, en términos de la microestructura, dureza y tensiones residuales, el alcance de un tratamiento de LSH. Se comparan dos fundiciones de tipo ADI, generadas por la variación de la temperatura de austemperizado de 300°C a 380°C, y se utiliza un láser de Nd-YAG acoplado con un controlador PID para mantener constante la temperatura en el centro del láser a 975°C, con el objetivo de no sobrepasar el límite de fusión en las muestras tratadas.

Al igual que en lo expuesto por Roy & Manna (2001), se distingue una zona endurecida en ambos casos compuesta por martensita gruesa asociada a la rápida solidificación sin fusión del material. La dureza alcanzada en esta zona característica se encuentra en el rango de 700 - 800 HV, y decrece a medida que la fracción de austenita retenida aumenta en detrimento de la fase martensítica.



Figura 3-17. Evolución de las tensiones residuales en el punto medio de la ruta del láser, en función de la profundidad y el tipo de fundición. Fuente: Soriano *et al.*, 2011.

La importancia de la investigación radica en que los autores cuantifican la hipótesis sobre los cambios en la naturaleza de las tensiones residuales dentro de las muestras (Figura 3-17). En la región endurecida los esfuerzos residuales son de carácter compresivo, lo cual es explicado por el aumento volumétrico asociado a la transformación de austenita a martensita. A medida que la profundidad aumenta, la transformación a fase martensítica es menor, hasta el punto en donde la matriz coincide con la base del material (0,9 - 1,5 mm) y los esfuerzos se vuelven de tracción.

3.4 LSE en fundiciones nodulares ferríticas

El tratamiento térmico por láser en fundiciones de matrices fundamentalmente ferríticas ha cobrado importancia en las últimas décadas, debido a que como estas carecen de un porcentaje significativo de perlita (cuyo contenido de carbono es superior por las láminas de cementita que la forman), no existen formas convencionales de transformar la matriz a una de tipo martensítica.

Los primeros modelamientos de las transformaciones a las que se ven sometidas este tipo de fundiciones se encuentran en Grum & Sturm (1996), donde se lleva a cabo un

tratamiento con láser de CO_2 a baja potencia (500 W), y para asegurar la fusión de la superficie de las muestras, se realiza un *overlapping* del 30%.



Figura 3-18. Microestructura de las zonas de a) fusión, b) transición y c) endurecimiento. Fuente: Grum & Sturm, 1996.

Se originan tres nuevas regiones luego del tratamiento: la zona de fusión, la zona endurecida y una zona intermedia de transición. En la región donde se sobrepasa la temperatura de *liquidus* (Figura 3-18 a), se produce la fusión de la matriz predominantemente ferrítica, y los nódulos de grafito difunden hacia la superficie derretida. Esto provoca una fuerte disolución del carbono en la matriz líquida, cuya rápida solidificación la transforma en dendritas de austenita y ledeburita.

La zona intermedia (Figura 3-18 b) está caracterizada por un proceso altamente localizado de fusión alrededor de los nódulos de grafito, los cuales dependiendo de la magnitud de la difusión del carbono hacia los bordes de los mismos pueden generar un anillo de ledeburita y/o martensita. El esquema de la transformación se aprecia en la Figura 3-19.



Figura 3-19. Representación esquemática de las transformaciones microestructurales alrededor de los nódulos de grafito durante el LSM. Fuente: Grum & Sturm, 1996.

Las diferencias entre la zona de transición y la de endurecimiento radican en que, si bien la matriz se convierte en austenita durante la transferencia de calor, y se enriquece en carbono producto de la difusión desde los nódulos de grafito, esta no es suficiente para disminuir el punto de fusión localmente alrededor de estos, por lo cual la matriz se convierte en una de tipo martensítica con austenita residual. Además, por la distribución heterogénea de los nódulos, existen zonas con bajo contenido de carbono en donde la austenita vuelve a transformarse a ferrita durante el enfriamiento.

Finalmente, se observa uniformidad en la distribución de la dureza a lo largo de la capa transformada ($800 - 900 \text{ HV}_{0.1}$), mientras que al sobrepasar el límite de la zona endurecida (aproximadamente 550 µm), esta cae rápidamente al valor base del material ($250 \text{ HV}_{0.1}$), lo cual guarda relación con los trabajos expuestos anteriormente.

En Grum & Sturm (2002), se completa el análisis del tratamiento de LSM en hierros ferríticos, comparando experimental y numéricamente el grosor de las capas de martensita

y ledeburita que rodean a los nódulos de grafito en las zonas de transición y endurecimiento.

Tal como se describe en Roy & Manna (2000), a partir de modelos simplificados de temperatura durante el ciclo de calentamiento y enfriamiento, en conjunto con ecuaciones de difusión basadas en la ley de Fick, los autores determinan, a distintas profundidades, si la temperatura alcanzada alrededor del nódulo es suficiente para producir la fusión (y la formación de ledeburita al enfriarse), además de calcular la magnitud de la difusión radial de los átomos de carbono hacia el exterior.

La simulación se ajusta con precisión a lo determinado experimentalmente (Figura 3-20), lo cual valida el uso de los modelos mencionados. La desviación estándar promedio obtenida es menor al 10%, y puede ser explicada por las simplificaciones realizadas, principalmente en términos de la difusión, donde se utilizan valores promedios que no varían en función de la temperatura.

En Grum & Sturm (2005), los autores aplican un tratamiento de LSM a una fundición nodular de composición similar a la de los dos trabajos anteriores, para verificar que las microestructuras halladas son congruentes, y se aplican ensayos de XRD y de esfuerzos residuales para completar la caracterización del tratamiento.



Figura 3-20. Comparación del grosor experimental y simulado de las capas de ledeburita y martensita alrededor del nódulo de grafito, en función de la profundidad. Fuente: Grum & Sturm, 2002.

La superficie está caracterizada por un alto contenido de martensita (41%) y una porción de austenita residual (23%), y a medida que se avanza en profundidad, se observa una reducción de la fase martensítica en favor de la fase austenítica (24% y 42%, respectivamente, a 240 μ m de la superficie). A partir de estos resultados y las tensiones residuales medidas en distintos puntos de la superficie, se llega a que los contenidos de austenita residual y martensita son los que influyen mayormente en la naturaleza de los esfuerzos internos (Figura 3-21).

Los esfuerzos en la superficie siempre tienen carácter de tracción, ya que las transformaciones a fases austeníticas involucran una reducción de volumen, de tal magnitud que anulan el efecto de la transformación a martensita, la cual implica un aumento volumétrico, y por consiguiente, esfuerzos de tipo compresivo.



Figura 3-21. Evolución de los esfuerzos residuales en la superficie del NCI tratado con LSM, en función de los porcentajes volumétricos de las fases constituyentes. Fuente: Grum & Sturm, 2005.

Benyounis *et al.* (2005) realizan un procedimiento de fusión de superficie en hierro nodular (dureza 150 HV) con dos tecnologías: un láser de Nd-YAG y TIG. Para el caso de LSM, el láser se utiliza a baja potencia (100 W) a velocidad de 1 mm/s con *overlapping* del 50%, mientras que en el caso de TIG, el voltaje es mantenido a 50 V y se varía la corriente entre 80 a 120 A para asegurar la fusión.

La microestructura obtenida mediante LSM consiste en una fina estructura dendrítica de austenita retenida, con porcentajes residuales de martensita y cementita (Fe₃C), tal que la dureza aumenta al rango de 500 – 600 HV y la profundidad de zona transformada alcanza los 500 μ m. En el caso de la aplicación de TIG, también se observa una estructura de dendritas en una matriz de austenita y cementita, con una profundidad máxima de 1,68 mm y dureza de 750 HV. La diferencia radica en la mayor cantidad de austenita retenida en LSM, la cual es atribuida a su mayor tasa de enfriamiento.

Alabeedi *et al.* (2009) realizan un tratamiento de LSM sobre una fundición nodular, cuya composición original es 83% de ferrita, 11% de perlita y 6% de grafito. Se utiliza un láser de CO₂ de distribución Gaussiana a 3 kW de potencia, en conjunto con una velocidad de escaneo de 10 mm/s. Para asegurar la fusión, se aplica un *overlapping* del 50% y un gas protector de argón para prevenir la oxidación y contaminación del espécimen. La zona transformada de la sección transversal adquiere una geometría semicircular, lo cual tiene sentido por la distribución del láser. La microestructura consiste principalmente en dendritas de austenita inmersas en una red de cementita, lo que es atribuido a la alta tasa de enfriamiento durante la solidificación (Figura 3-22). También se aprecia una región de transición formada por una mezcla de dendritas y placas gruesas de martensita, sumados a algunos nódulos no disueltos rodeados por capas de ledeburita.

El perfil de microdureza concuerda con la literatura previa, con valor promedio de 650 HV en la zona de fusión, y rápido decrecimiento desde la región de transición hasta el valor base del material de 200 HV. Además, se realizan ensayos de desgaste por erosión a ejemplares antes y después del tratamiento, mediante un bombardeo de partículas de sílice a una velocidad promedio de 50 m/s a distintos ángulos de incidencia.



Figura 3-22. Micrografía por SEM de la región de fusión del NCI. Fuente: Alabeedi et al., 2009.

La cantidad de masa perdida en función del tiempo de exposición aumenta de forma lineal, al igual que en Gadag & Srinivasan (1995), con una pérdida acumulada al final de cada ensayo (45 minutos) entre 35 – 100 veces menor en el caso de las muestras tratadas.

Además, la examinación por SEM muestra que el mecanismo de desgaste en los ejemplares sin tratar comienza con la deformación de los nódulos de grafito (por ser más blandos), los que luego favorecen la nucleación de grietas al actuar como concentradores de tensión. Así, las grietas forman cráteres de mayor tamaño al propagarse, de modo tal que la superficie se fractura y queda llena de hoyuelos.

En contraste, el desgaste en las muestras modificadas por láser se atribuye a la iniciación de grietas por fatiga, las que se desarrollan formando pequeños cráteres. Sin embargo, la dura estructura que se genera no permite que estas se propaguen a través de la matriz y causen más daño, principalmente debido a la presencia de austenita retenida.

Pagano *et al.* (2016) realizan un completo análisis de los efectos de la técnica de LSM sobre fundiciones nodulares ferríticas, por medio de un láser de Nd-YAG operando a 1 kW de potencia, de forma circular (diámetro de 5 mm) y distribución gaussiana.

Se obtiene una sección transversal transformada de forma parabólica, coincidente con la distribución del láser. En la zona donde se produce la fusión, la microestructura se convierte en una red de dendritas de austenita y ledeburita, con una pequeña porción de martensita (Figura 3-23).

Luego, se establece una región de transición con fusión localizada alrededor de los nódulos de grafito que no se derritieron, y finalmente se aprecia una zona endurecida, en donde las esferas de grafito se encuentran rodeadas de una capa de martensita, e inmersas en una matriz de ferrita y austenita residual. Estos resultados corroboran el trabajo de Grum & Sturm (1996).



Figura 3-23. Micrografía óptica de la zona dendrítica de fusión. Fuente: Pagano et al., 2016.

En el área donde ocurrió la fusión (~ 250 μ m), se obtiene una dureza homogénea cercana a los 1100 HV₁, mientras que en la zona endurecida (250 – 550 μ m) esta comienza a caer rápidamente hasta llegar al valor base del material, alrededor de 200 HV₁. Además, se utiliza un modelo térmico para simular la temperatura en función de la profundidad durante el tratamiento, con el objetivo de predecir y corroborar, a partir de la temperatura de austenización del material, la profundidad de la zona transformada por el LSM.

Para caracterizar la resistencia al desgaste, se escoge un cilindro rotatorio de acero para deslizar contra las muestras antes y después de ser tratadas con LSM, registrando información acerca del coeficiente de fricción (Figura 3-24) y la pérdida de material (Figura 3-25) en función de la distancia total de deslizamiento.



Figura 3-24. Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento, para las muestras sin tratar (línea azul) y con LSM (línea roja). Fuente: Pagano *et al.*, 2016.

En este ensayo se aprecian dos etapas: inicialmente, el coeficiente de fricción (COF, por *Coefficient Of Friction*) aumenta linealmente con respecto a la distancia recorrida (etapa de *run-in*), para luego disminuir hasta un valor estacionario (*steady state*), producto del efecto lubricante de la liberación del grafito. En esta fase, dado que existe una disolución parcial de grafito en la zona endurecida, se genera un aumento en la componente adhesiva del COF al reducir el efecto lubricante. Más aún, la presencia de

fases duras, como la cementita y la martensita, provoca un aumento de la componente abrasiva del COF, resultando en que este aumente al doble del valor antes del tratamiento.



Figura 3-25. Cantidad volumétrica de material perdido en función de 1000 metros de deslizamiento. Fuente: Pagano *et al.*, 2016.

A partir de la ecuación de Archard para desgaste por deslizamiento:

$$V = K\left(\frac{F_N \cdot S}{H}\right) \tag{3.4}$$

los autores comprueban que, para una misma distancia de deslizamiento S, carga aplicada F_N , y factor de desgaste K, la mayor dureza de la muestra tratada por LSM genera una menor pérdida volumétrica de material. Lo anterior es atribuido a que las muestras originales presentan una rápida deformación plástica durante el ensayo, mientras que la presencia de óxidos en la superficie de los ejemplares modificados por LSM dan evidencia de un moderado régimen triboxidativo de desgaste.

Finalmente, Ceschini *et al.* (2016) comparan los experimentos realizados por Pagano *et al.* (2016) para cuatro ejemplares distintos. Estos son: una fundición de hierro gris (GJL300), una de hierro nodular (GJS400), una de hierro nodular tratada con LSM a baja energía (GJS400-LHV a 500 W), y una de hierro nodular tratada con LSM a alta

energía (GJS400-HHV a 1000 W), utilizando los mismos equipos y ensayos que el trabajo en comparación.

Debido a las distintas densidades de energía, las dos fundiciones nodulares tratadas con LSM exhiben diferentes durezas en la superficie, siendo la GJS400-HHV la de mayor dureza (1100 HV₁, en comparación con 850 HV₁ de la GJS400-LHV). Además, la microestructura resultante es de dendritas de martensita transformada inmersas en una red de austenita retenida y carburos en forma de placas para la fundición LHV, mientras que en la fundición HHV se observa una matriz de ferrita y austenita, en conjunto con placas de cementita.



Figura 3-26. Superficies desgastadas de a) fundición gris (GJL300), b) fundición nodular (GJS400),
c) fundición nodular tratada a baja potencia (GJS400-LHV) y d) fundición nodular tratada a alta potencia (GJS400-HHV), bajo una carga de 20 N. Fuente: Ceschini *et al.*, 2016.

En cuanto a la resistencia frente al desgaste por deslizamiento, la que exhibe mejor desempeño es la fundición de tipo LHV, seguida por la HHV (Figura 3-26). En ambos casos, se aprecia un ligero régimen triboxidativo de desgaste, de modo tal que las diferencias residen en la presencia de microgrietas en la fundición HHV, asociadas a su mayor dureza y menor tenacidad. Más aún, los resultados muestran que la morfología del grafito en las fundiciones de hierro es un factor importante en la resistencia al desgaste,

siendo la forma laminar del grafito (GJL300) la que actúa como mayor concentrador de tensiones, favoreciendo la nucleación y crecimiento de grietas durante el ensayo.

3.5 Conclusión

A partir del estudio de los trabajos referenciados en este capítulo, se ha mostrado la evolución en la caracterización del tratamiento térmico superficial por láser en los distintos tipos de fundiciones de hierro, separados por el principal constituyente de su matriz.

Si bien se ha abarcado un espectro amplio de composiciones y parámetros del tratamiento, la mayor parte de los trabajos emplean láseres de CO₂, para los cuales se ha reportado que su absorción es esencialmente baja, y debe aplicarse una capa de recubrimiento para aumentar esta propiedad. Desde esa perspectiva, el uso de un láser de mayor tecnología y eficiencia, puede resultar en la reducción de tiempo y costo en el caso de una aplicación industrial del tratamiento de LSE.

Por otra parte, la geometría circular del láser y la distribución de energía gaussiana generan una zona de transformación de forma parabólica en su sección transversal, por lo cual las propiedades no son uniformes dentro de una capa de profundidad constante. Por esta razón, se realiza generalmente la superposición (*overlapping*) de tramos irradiados para alcanzar una sección transversal aproximadamente rectangular, con la desventaja de que el templado en las zonas de superposición reduce propiedades como la dureza y la resistencia al desgaste. Así, es necesario realizar un tratamiento a partir de un láser con geometría rectangular y distribución de energía uniforme para evaluar la forma de la sección transversal de transformación y verificar si es posible prescindir de esta técnica.

Además, en la mayoría de los casos se definen conjuntos constantes de potencia y velocidad del láser, por lo cual el espectro de parámetros del tratamiento es reducido. En este sentido, no se han realizado ensayos con parámetros variables, lo que permitiría evaluar la influencia que estos tienen directamente a lo largo del tramo de irradiación.

Finalmente, es importante notar que incluso en los trabajos más recientes, se utilizan láseres cuya tecnología y eficiencia ha sido mejorada en las últimas décadas. En particular, los láseres de diodo directo o de fibra han cobrado importancia por su mayor absorción en el tratamiento de materiales metálicos, como se puede apreciar en las Figuras 3-27 y 3-28.

Del trabajo de Cook *et al.* (2015) se observa que la aplicación de *coatings* aumenta la absorción en materiales metálicos como el acero inoxidable, utilizando un láser de CO₂. Sin embargo, la variación en la absortividad de un láser de fibra en función del uso de recubrimiento de grafito es mínima, y en cualquier caso es superior al valor máximo obtenido con un láser de CO₂. Debido a esto, se refuerza la importancia de actualizar los alcances del tratamiento de LSE, en función de los estándares más nuevos que estén disponibles para su uso.



Figura 3-27. Absortividad de distintos tipos de láser en hierro en función del grosor de la muestra. Fuente: Costa *et al.*, 2014.

En específico, el siguiente capítulo muestra la aplicación de un tratamiento de LSE mediante un láser de diodo, por transmisión de fibra, sin la aplicación de recubrimiento de grafito sobre la superficie de las muestras. El objetivo es analizar si, a partir de un láser de mayor absortividad (la cual será determinada experimentalmente), es realmente necesario el uso de *coatings* para obtener una estructura transformada homogéneamente y que cumpla con requisitos de desempeño mecánico como los que se detallan en Liu &

Previtali (2010). La hipótesis que se plantea es que un láser de esta tecnología no requiere de técnicas para aumentar la absorción, y en ese sentido, se podrían reducir los costos de su implementación a mayor escala.



Figura 3-28. Determinación del coeficiente de absorción en función del uso de *coatings* sobre muestras de acero AISI 304 por minimización de error cuadrático medio usando un láser de a) CO₂ y b) fibra de Yb. Fuente: Cook *et al.*, 2015.

4 METODOLOGÍA

Como se estableció en los capítulos anteriores de esta tesis, el tratamiento por láser en materiales metálicos logra mejorar las propiedades mecánicas a partir de la transformación de su microestructura en un rápido proceso de solidificación, que produce una matriz endurecida y resistente.

En la revisión bibliográfica se mostró que, para caracterizar completamente un tratamiento, se deben analizar la microestructura y las propiedades mecánicas del material antes y después de la transformación, así como establecer relaciones a partir de modelos y resultados experimentales para determinar la incidencia de los parámetros del láser y la microestructura en las propiedades finales.

Más aún, en este capítulo se seguirá un procedimiento que utilice la tecnología más novedosa en cuanto a transformación por láser, además de probar configuraciones distintas a las revisadas en la literatura para abarcar un espectro mayor de posibilidades, puesto que se ha demostrado que las microestructuras y propiedades obtenidas son muy sensibles a los cambios en las condiciones del tratamiento.

De este modo, el capítulo se divide en cinco partes, que se nombran a continuación: el detalle del tratamiento térmico realizado y los análisis de la microestructura, de la composición química y fases del material, de la dureza y de la resistencia al desgaste.

4.1 Tratamiento superficial por láser

En esta sección se describe el diseño del tratamiento térmico realizado, en términos del láser utilizado, sus parámetros y los ejemplares de NCI. El procedimiento fue llevado a cabo en las dependencias de CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*), cuyo centro se ubica en Melbourne, Australia.

Se prepararon tres muestras de hierro nodular, las que fueron fundidas en moldes de arena (*sand casting*) en forma de losas de 100 mm de largo, 27 mm de ancho y 10 mm de espesor. Se utilizó un láser de diodo multimodo de tipo "entrega de fibra" (*fibre delivery*

diode laser), modelo Laserline LDF 4.000-100, con longitud de onda λ variando en el rango continuo de 980 – 1024 nm, y con una fibra óptica de 100 μ m de diámetro con una apertura numérica de 0,1. El equipo se presenta en la Figura 4-1.



Figura 4-1. Vista frontal del equipo Laserline LDF 4.000-100. Fuente: Elaboración propia.

El haz del láser fue desenfocado para lograr una forma rectangular de 23 mm de ancho por 2 mm de largo sobre la superficie de las muestras escaneadas, y se definió una distribución uniforme de potencia a lo largo de esta región. Se consideró que la absortividad del láser era suficientemente alta en comparación a otros tipos de láser, por lo cual no se aplicaron recubrimientos sobre las muestras de NCI. Esto se respaldó en la revisión bibliográfica (Costa *et al.*, 2014 y Cook *et al*, 2015). Además, no se utilizó un gas protector durante el tratamiento.

Se irradió el láser sobre dos de las superficies de cada probeta (de dimensión rectangular de 27 x 100 mm) de NCI, resultando en un total de seis tratamientos. De estos,

dos se repitieron para corregir errores, por lo que, en definitiva, se aplicaron cuatro conjuntos de parámetros distintos en definitiva. Se definieron dos velocidades de escaneo del láser, en conjunto con dos rampas lineales de potencia, para evaluar de forma directa, tanto cualitativa como cuantitativamente, el efecto del aumento de la potencia en las propiedades de la microestructura.

Estos cuatro casos están resumidos en la Tabla 4-1, con su denotación respectiva, la que será utilizada en adelante para abreviar su notación. La densidad lineal promedio de energía fue calculada como se muestra en la ecuación 4.1:

$$E = \bar{P}/\nu \tag{4.1}$$

donde *E* es la densidad lineal de energía, \overline{P} es el promedio de la potencia a lo largo de la trayectoria y *v* es la velocidad de pasada del láser. Cabe destacar que el tratamiento se realizó en una sola pasada por superficie, es decir, no se aplicó ningún grado de *overlapping*.

Caso	Velocidad de escaneo (mm/min)	Rampa lineal de Potencia (kW)	Densidad lineal promedio de energía (J/mm)
1	1000	1,5 – 2,5	120
2	1000	2,5-3,5	180
3	570	1,5 – 2,5	211
4	570	2,5 - 3,5	316

Tabla 4-1. Parámetros del tratamiento aplicado sobre las muestras de NCI. Fuente: Elaboración propia.

Además, antes de irradiar las superficies, se insertaron cuatro termocuplas de tipo K (Ni - Cr / Ni - Al) en cada muestra para medir la evolución de la temperatura en distintos puntos de estas durante el tratamiento, con el fin de comparar las curvas obtenidas con modelos térmicos existentes. De esta forma, el objetivo es comprobar si el comportamiento térmico se ajusta a leyes como la de enfriamiento de Newton.

Como se aprecia en la Figura 4-2, solo una de las termocuplas fue instalada en la superficie, mientras que las otras tres se insertaron a 1 mm de profundidad y a distintos niveles de la rampa de potencia. Al finalizar el tratamiento, se generó una zona irradiada rectangular de 88 mm de largo por 23 mm de ancho, de color gris claro y aparente rugosidad uniforme.



Figura 4-2. Tratamiento térmico por láser de pasada simple sobre las muestras de NCI, con la ubicación de las cuatro termocuplas de tipo K, y la vista superior de la superficie irradiada (recuadro). Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, se simuló numéricamente la temperatura medida por estas termocuplas a partir de la resolución de la ecuación del calor (ecuación 2.2). Las propiedades del material (difusividad y conductividad térmica, entre otras) dependen de la temperatura, y para esta simulación se utilizaron los valores reportados por Carazo *et al.* (2012). Además, el término de la generación de calor por unidad de volumen (H) está determinado por la fracción de la energía irradiada por el láser que es efectivamente absorbida por el material.

Debido a esto, se generaron curvas con distintos coeficientes de absorción, y aquella con menor error cuadrático medio es la que se seleccionó como ajuste numérico, análogamente a la metodología seguida por Cook *et al.* (2015), indicada en la Figura 3-9. Cabe destacar que la principal diferencia radicó en que este ajuste del coeficiente de absorción consideró simultáneamente los efectos térmicos y microestructurales, para poder correlacionar la temperatura simulada con las microestructuras observadas experimentalmente.

4.2 Microestructura

Posterior al tratamiento térmico realizado en CSIRO, las muestras fueron analizadas en las dependencias de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Para observar la microestructura de las muestras sin alterar (as - cast) y las modificadas por láser en un microscopio óptico, era necesario llevar a cabo un proceso de pulido y revelado de superficies.

En primer lugar, a cada probeta se le realizaron cuatro cortes transversales a la dirección de movimiento del láser, de manera tal que cada una abarcara el mismo ancho de irradiación (Figura 4-3). Luego, a cada pieza resultante se le realizó un corte adicional en sentido longitudinal, a lo largo del punto medio de la sección transformada. Estos cortes fueron realizados utilizando agua y lubricante para no alterar las muestras. Así, se obtuvieron ocho piezas por probeta, cada una con sus dos superfícies opuestas irradiadas con una rampa aproximada de 250 W de potencia.

Estas fueron denotadas con las letras A a la D en el sentido de incremento de la potencia, en conjunto con su número de tratamiento respectivo, para distinguirlas durante los análisis posteriores (Figura 4-4). Así, por ejemplo, una pieza con el código 4C indica una zona tratada con una rampa aproximada de 3 - 3,25 kW, a 570 mm/min de velocidad de escaneo.



Figura 4-3. Corte transversal de probeta de NCI transformada. Fuente: Elaboración propia.

Cada superficie a observar siguió un proceso previo consistente en tres etapas: una de pulido grueso, seguida de un pulido fino y un revelado de la superficie. En la etapa de pulido grueso, las piezas pasaron a lo largo de cuatro lijas circulares de distinta rugosidad (180, 320, 400 y 600 granos por pulgada cuadrada), rotando a 150 rpm. El procedimiento consistió en cargar la muestra sobre la lija y desplazarla en el sentido contrario al giro de esta, procurando que las líneas a borrar (generadas por el rayado de los cortes en la máquina) estuviesen orientadas perpendicularmente a la dirección angular cada lija.

Posteriormente, se lavaron las muestras con agua y se sometieron a un proceso de pulido fino en una lija lubricada con óxido de aluminio (alúmina) de 0,04 µm, siguiendo

la misma mecánica que en el pulido grueso. En el instante en que ya no se observaban líneas o defectos en la superficie, las muestras eran lavadas con alcohol y secadas con algodón, para evitar rayar nuevamente la superficie.



Figura 4-4. Representación esquemática de la nomenclatura asignada a los cortes para observación microscópica, e indicación de la zona a observar por pieza. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, las superficies de interés se sumergieron durante 10 s en una placa con una solución de Nital al 3% para revelar la microestructura, y fueron secadas con algodón y un ventilador a baja velocidad. Cada zona tratada por LSE fue observada en un microscopio óptico Nikon a distintos aumentos de 200x, 500x y 1000x, y se guardaron imágenes de la variación de la microestructura en función de la profundidad y la potencia para las diferentes configuraciones del tratamiento.

Además, en cada sección se determinó, a partir de las micrografías, la profundidad máxima del alcance del tratamiento, y se tomaron imágenes de la microestructura original del material en distintos puntos para servir de comparación.

4.3 Composición química y fases del material

A continuación se explicarán los ensayos efectuados para determinar la variación de la composición química de la fundición nodular de hierro antes y después del tratamiento,

en función de los distintos parámetros utilizados, así como la evolución en las fases de la microestructura, a saber, la matriz y sus fases secundarias.

Para determinar la composición química del material, se realizó un ensayo de espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES, por *Glow – Discharge Optical Emission Spectroscopy*), mientras que para el análisis de fases se efectuó un ensayo de difracción por rayos X (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*).

4.3.1 Ensayo GDOES

En función de lo observado a nivel microestructural, se utilizó un espectrómetro modelo Spectruma GDA 750 HR para determinar la variación en la composición química desde una fundición nodular as - cast y la tratada siguiendo el caso 4 de LSE (ver Tabla 4-1), es decir, el tratamiento térmico con mayor densidad de energía.

Para cada caso, se midió la composición, en forma de concentración de porcentaje en peso (% *wt*.), a través de dos modos: en primer lugar, se efectuó un análisis volumétrico (*bulk*), el cual permite integrar rápidamente la información química dentro de una sección circular de aproximadamente 2 mm de diámetro y 40 μ m de profundidad. Posteriormente, se realizó un análisis de perfil en profundidad (DPA, por *Depth Profile Analysis*) para los elementos identificados en el modo de *bulk*.

Como en la microestructura del hierro nodular los esferoides de grafito están distribuidos de manera heterogénea dentro de la matriz, estos perfiles obtuvieron alta dispersión y variación en la composición dentro de pequeños rangos de profundidad. Por lo tanto, solo se conservaron los análisis volumétricos para cada sección.

Para minimizar la dispersión, tres mediciones de *bulk* fueron realizadas en cada muestra, y del espectro completo de elementos detectados, los resultados fueron normalizados con respecto a los seis elementos más significativos: hierro (Fe), carbono (C), silicio (Si), manganeso (Mn), fósforo (P) y cromo (Cr). Para cada elemento "*i*" de esta lista, su promedio normalizado fue calculado a partir de la ecuación 4.1.

$$\bar{X}_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{M} x_{ij}}{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} x_{ij}} \cdot 100$$
(4.1)

En esta expresión, \bar{X}_i corresponde al promedio normalizado de la especie "*i*", x_{ij} representa la medición "*j*" de la concentración en % *wt*. del elemento "*i*", *M* es el número total de mediciones (en este caso igual a 3), y *N* es el número total de especies a considerar para la normalización, igual a 6 para el listado mencionado. Además del promedio ajustado, se calculó la desviación estándar para las mediciones de cada elemento, según la ecuación 4.2.

$$\sigma_{i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{M} (x_{ij} - \bar{x}_{i})^{2}}{M - 1}}$$
(4.2)

En la ecuación anterior, σ_i representa la desviación estándar asociada a las mediciones de la concentración de la especie "*i*", \bar{x}_i es su promedio aritmético sin normalizar, y el resto de las variables denotan lo mismo que en la ecuación 4.1. Una vez obtenidos estos datos, se los graficó en función de la potencia, para distintas velocidades de escaneo, es decir, para los diferentes tratamientos de LSE.

4.3.2 Análisis por XRD

Las muestras que fueron analizadas químicamente, se examinaron posteriormente con un difractrómetro modelo Bruker D8 Advance para determinar el tipo de matriz inicial y sus cambios de fase volumétricos asociados al tratamiento térmico. Este equipo realizó escaneos del ángulo 2θ de difracción, con un incremento de 0,02° y 7 s de permanencia por paso. Además, se utilizó una fuente de tubo de rayos X de $CuK_{\alpha 1,2}$, en conjunto con un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de filamento de 40 mA. Finalmente, y a partir de los escaneos de prueba, se fijó el análisis en el intervalo de 40° - 50°, y no se asumió una textura cristalográfica preferente, es decir, se consideraron todas las muestras como completamente policristalinas.

Para procesar la información de las espectrometrías por rayos X, como la que se aprecia en la Figura 4-5, se utilizó un software de procesamiento avanzado de datos llamado *OriginLab*. En el reporte recibido, el instrumento indica la posición de los *peaks* de intensidad y su fase correspondiente (cada una asociada a un color diferente), a partir de códigos pertenecientes a bases de datos universales para procedimientos de XRD.



Figura 4-5. Espectrometría por XRD sin procesar de una muestra de hierro nodular tratada con LSE. Fuente: Elaboración propia.

Mediante este software, se graficaron los datos "duros" (sin procesar) registrados en archivos de texto, para obtener los mismos gráficos del reporte de XRD. En estos gráficos, se aplicó un suavizado de la señal para disminuir el ruido, y se aplicó un ajuste gaussiano de *multi – peaks* para las crestas de los espectros.
Este ajuste consistía en una regresión por mínimos cuadrados, en la que se debía señalar el número de *peaks* a ajustar, así como la posición del centro de estos. Luego, el programa calculaba el ajuste y graficaba las regresiones resultantes, como se puede observar en las curvas verdes de la Figura 4-6. Finalmente, con la herramienta de integración numérica incorporada en el software, se calculaba el área bajo cada *peak* asociado a las distintas fases y se almacenaban los totales en una tabla.



Figura 4-6. Ajuste *multi – peak* de perfil gaussiano para una zona de las muestras tratadas con LSE. Fuente: Elaboración propia.

Este método se basa en la premisa que el porcentaje volumétrico de las fases dentro de un material es directamente proporcional a la intensidad de los *peaks* en una espectroscopía por XRD, lo cual se basa en el método de Alexander & Klug (Popovic, 2015), mediante la aplicación de la ecuación 4.3 para cada zona analizada.

$$I_A = \frac{K_A \cdot A}{d_A \cdot \mu} \tag{4.3}$$

En la expresión anterior, I_A representa la intensidad integrada de la línea de difracción de una fase "A" (área bajo la curva de ajuste del *peak*), A corresponde a la fracción de dicha fase (másica, molar o volumétrica), K_A es un factor que depende de la naturaleza de la fase "A", d_A es su densidad y μ es el coeficiente de absorción másica del sistema. Los últimos tres parámetros generalmente son representados en un factor de escala S_A ($S_A = K_A/(d_A \cdot \mu)$), único para cada compuesto y disponible en bases de datos de análisis por XRD.

Así, se pudo determinar, exclusivamente en el intervalo de medición, el porcentaje volumétrico de cada fase identificada, para graficar su evolución a partir del aumento de la potencia y relacionarlo con el resto de las propiedades analizadas en el resto de los ensayos.

4.4 Dureza

Una de las hipótesis del tratamiento por LSE es que este provoca un endurecimiento del material en la zona transformada. Para verificar esta conjetura, se realizaron ensayos de microdureza, es decir, un perfil de dureza en función de la profundidad para pequeñas penetraciones (menores a 1 mm), así como ensayos de dureza superficial, la cual es importante para simular su respuesta frente a impactos de mayor magnitud y dimensión.

4.4.1 Microdureza

Un durómetro modelo Tecsis VH1150 fue utilizado para realizar ensayos de dureza Vickers en función de la profundidad, para distintos puntos de la muestra tratada con un caso 4 de LSE. Además, se realizaron mediciones sobre el ejemplar as - cast para servir de referencia. La carga base de la indentación fue de 300 gf, y el tiempo de penetración fue de 10 s. Para guiar la perforación, el equipo se acopló a un computador con un software llamado *Buehler Omnimet*, el cual mostraba en pantalla la microestructura captada por un microscopio óptico de aumento x200 incorporado en el durómetro.

En un ensayo Vickers, la dureza depende de las dimensiones de la huella que el indentador de diamante, de forma piramidal (con ángulo base de 136°), deja en la muestra examinada. Esta tiene forma de rombo, tal que si se miden sus diagonales, la dureza (entregada automáticamente por el software) viene dada por la ecuación 4.4.

$$HV = \frac{2\sin 68^{\circ} F}{d^2} \tag{4.4}$$

En esta expresión, HV representa el valor de la dureza en la escala de Vickers, F corresponde a la carga aplicada por el indentador, y d es el promedio de las diagonales de la huella dejada sobre el material. Después de cada penetración, se seleccionaba con un recuadro los bordes de la indentación, tal como se aprecia en la Figura 4-7, de manera tal que esta quedase perfectamente encerrada.



Figura 4-7. Determinación del valor de la dureza Vickers mediante el software *Buehler Omnimet*. Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, se obtuvieron altas dispersiones, debido a que un pequeño cambio en las dimensiones del recuadro significaba una variación de hasta 100 en la escala de HV entregada por el software. Por esta razón, tres mediciones fueron tomadas para cada profundidad, procurando que estas fueran lo más cercanas posibles en distancia horizontal,

para que la variación en la potencia incidente no fuese significativa. Además, estas mediciones fueron efectuadas aproximadamente en el centroide de cada muestra, es decir, a la mitad de cada rampa de 250 W.

4.4.2 Dureza superficial

Debido a que las indentaciones más próximas a la superficie, realizadas durante la aplicación del ensayo Vickers, se encontraban en el rango de $20 - 30 \mu m$ de profundidad, se decidió agregar un ensayo de dureza superficial directamente sobre las caras de la muestra de referencia y las zonas irradiadas por el láser en un caso 4 de LSE.

Un durómetro análogo, modelo Wilson R504, fue utilizado para un ensayo Rockwell superficial de tipo 15N, es decir, con un indentador de diamante y carga de 15 kgf. Al ser una carga 50 veces más grande que en el ensayo Vickers, la penetración de la punta de diamante es significativamente mayor, por lo cual no se pueden utilizar tablas de conversión de dureza para expresar la dureza superficial en escala HV.

Para minimizar la dispersión, se tomaron 5 medidas por muestra, y se graficaron los valores promedios en función de la potencia, incluyendo la desviación estándar de cada conjunto de mediciones. Estas últimas fueron calculadas siguiendo el mismo procedimiento mencionado en la ecuación 4.2 para el caso de la composición química.

4.5 Desgaste por abrasión

Para completar la caracterización del tratamiento, se realizó un ensayo de desgaste por abrasión sobre las muestras de referencia y aquella tratada con un caso 4 de LSE, con el fin de evaluar la variación de la resistencia del NCI por el efecto del tratamiento térmico. Un nano – tribómetro, modelo NTR2 de CSM Instruments, fue utilizado para este propósito, basándose en el método de *pin – on – disc* mostrado en la Figura 4-8.



Figura 4-8. Tribómetro utilizado para un ensayo de pin – on – disc. Fuente: Ferrer et al., 2010.

Acorde a esta Figura, un indentador (3) o *pin* de forma cónica, esférica o plana, adjunto a un brazo elástico del tribómetro es cargado hacia abajo con una fuerza conocida (4), de manera que entra en contacto con un disco (*disc*) del material contra el cual se quiere generar el desgaste (2). Este último gira a una velocidad definida (1), con lo que se simula el efecto de la erosión por deslizamiento. El coeficiente de fricción para los materiales del *pin* y el *disc* son calculados a partir de la perdida volumétrica del material durante el ensayo, la cual es medida por un sensor magnético (5).

Además de los parámetros de la fuerza aplicada y velocidad de giro, se pueden modificar aspectos del entorno como la temperatura, humedad y lubricación para generar condiciones similares a las del desgaste en la vida real. Por otra parte, la ventaja del nano – tribómetro es que este se puede ajustar a muestras de pequeña escala, como las analizadas en esta tesis, e incluye un sensor de medición de profundidad que indica la evolución en tiempo real del calado originado por el desgaste, lo cual es útil para determinar propiedades que dependen del tiempo.

Para este ensayo se escogieron los siguientes parámetros: una carga aplicada de 1 N, durante un tiempo de 1 hora, equivalentes a 20.000 ciclos del disco a una frecuencia de 2,56 Hz, y se registraron los valores de la rugosidad de ambas superficies (tanto el *pin* como el *disc*), la pérdida total del material en términos de volumen, ancho y profundidad, y el coeficiente de fricción de la muestra de referencia y las 4 secciones del ejemplar tratado con el caso 4 de LSE.

5 RESULTADOS

En el presente capítulo se presentarán, en primer lugar, los perfiles de temperatura en función del tiempo en distintos puntos de las muestras, así como las transformaciones y microestructuras originadas a partir del tratamiento de LSE. Luego, se analizará la composición química de los ejemplares de interés y se verificarán las microestructuras observadas con las fases determinadas por XRD. Finalmente, se relacionarán estos resultados con las propiedades mecánicas de dureza y resistencia al desgaste, a partir de los ensayos respectivos, para determinar el alcance y eficacia del tratamiento térmico.

5.1 Perfiles de temperatura

La evolución de la temperatura medida por las termocuplas tipo K durante los tratamientos de LSE se muestra en la Figura 5-1. Todos los gráficos muestran una ventana de 15 s, con el fin de comparar directamente las tasas de calentamiento y enfriamiento. Las tasas instantáneas fueron calculadas por un método simple de diferencias finitas hacia atrás, como se aprecia en la ecuación 5.1.

$$\frac{dT}{dt}(t) \approx \frac{T_{(t)} - T_{(t-1)}}{\Delta t}$$
(5.1)

En esta expresión, *T* representa la temperatura en un instante de tiempo *t*, y Δt es el paso de tiempo entre mediciones de la termocupla, equivalente a 0,05 s. Los resultados de las tasas máximas y promedios durante ambas etapas, para los 4 tratamientos, se presentan en la Tabla 5-1, donde cabe destacar que la termocupla superficial se fundió aproximadamente a los 14 s en la aplicación del caso 4 (mayor densidad de energía), registrando una temperatura final de 1105 °C. Todos los máximos calculados se encuentran en el rango de $10^3 - 10^4$ °C/s (tanto para el calentamiento como para el enfriamiento de las piezas), lo cual guarda relación con lo reportado en la literatura.



Figura 5-1. Evolución temporal de la temperatura en las termocuplas descritas en la Figura 4-2. Los casos A, B, C y D representan los tratamientos del 1 al 4, respectivamente. Fuente: Elaboración propia.

De todas las mediciones es posible notar que las curvas de temperatura para los casos 2 y 3 se comportan de manera similar, lo cual tiene sentido por las magnitudes de las densidades lineales de energía de dichos tratamientos. Además, para las termocuplas ubicadas a 1 mm de profundidad, se aprecia que, independientemente del tratamiento aplicado, el *peak* de temperatura incrementa en la dirección de escaneo del láser, debido al aumento de potencia definido intencionalmente.

En cuanto a las termocuplas sometidas a la misma potencia ($T_S y T_2$), existe una diferencia entre 350 – 500 °C (en los casos 1, 2 y 3), lo cual da cuenta de los altos gradientes de temperatura que se originan en la dirección transversal de irradiación en un tratamiento térmico por láser.

by ob an						
Caso del	Calenta	amiento	Enfriamiento			
tratamiento	Tasa Máxima	Tasa Promedio	Tasa Máxima	Tasa Promedio		
	(°C/s)	(°C/s)	(°C/s)	(°C/s)		
1	4130	876	2260	106		
2	5970	1057	4153	150		

801

1469

3

4*

3277

3788

Tabla 5-1. Tasas de enfriamiento y calentamiento durante los distintos tratamientos de LSE. *La fusión de la termocupla superficial durante el caso 4 no permitió registrar la temperatura durante el enfriamiento, y las tasas calculadas representan un conjunto parcial de datos. Fuente: Elaboración propia

Es posible notar que la temperatura superficial decae de manera exponencial a una tasa mucho mayor que aquellas a 1 mm de profundidad, lo que se explica por los gradientes de temperatura más pronunciados entre la superficie y la región de la muestra que permanece sin alterar.

En este contexto, el caso de mayor densidad lineal de energía (caso 4, 360 J/mm) es el que presenta mayor tiempo característico de decaimiento, lo cual puede atribuirse al mayor alcance que tiene la transferencia de calor en este tratamiento, es decir, las vecindades de dichas termocuplas se calientan más que en los otros casos y el gradiente de temperatura es menor. Así, según la ley de enfriamiento de Newton, ilustrada en la ecuación 5.2, la tasa de enfriamiento es más lenta bajo estas condiciones.

$$\frac{dT}{dt} = k \left(A - T \right) \tag{5.2}$$

2482

En esta ley, T representa la temperatura en el punto de interés, t corresponde al tiempo, k es una constante de proporcionalidad del modelo, y A es la temperatura del exterior, en este caso la vecindad de la termocupla, la cual también depende del tiempo. Se aplicaron ajustes de decaimiento exponencial con el software OriginLab, para cada

132

curva de temperatura registrada por las termocuplas en el rango de enfriamiento, y se obtuvieron coeficientes de ajuste (R^2) mayores a 0,98 en todos los casos, con lo cual se comprueba que el enfriamiento de la zona irradiada se rige bajo esta ley. El resumen de los ajustes puede verse en la Tabla 5-2.

	Ajuste Exponencial: $T = T_0 + A \cdot \exp(-t/t_0)$					
Cupla	Coeficiente de Ajuste R ²					
	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4		
T_1	0,997	0,990	0,992	0,989		
T ₂	0,999	0,998	0,996	0,997		
Тз	0,991	0,999	0,999	0,999		
Ts	0,976	0,975	0,988	-		

Tabla 5-2. Detalle del ajuste exponencial para el enfriamiento de las muestras tratadas con LSE.Fuente: Elaboración propia.

Se puede inferir que, a nivel superficial, los tratamientos tipo 2, 3 y 4 logran inducir una temperatura cercana al nivel de austenización (Grum & Sturm, 2002), lo que garantiza la transformación de la microestructura, mientras que solo en el caso 4 la máxima temperatura registrada superó los 1100 °C, por lo cual es posible suponer que bajo estas condiciones se generó la fusión de la matriz. Esto se verificará con la observación microscópica de las microestructuras de cada muestra.

Finalmente, la Figura 5-2 muestra la simulación de la temperatura medida por las termocuplas para los casos 1 y 4, obtenida por el método de mínimos cuadrados, a partir de un coeficiente de absorción de 0,8. Como se mencionó en la sección 4.1, este coeficiente es el que mejor se ajusta simultáneamente a las curvas determinadas experimentalmente, y a las microestructuras que se indican en la sección siguiente. El detalle del proceso se presenta en Boccardo *et al.* (En elaboración).

Se puede comprobar, de esta forma, que el coeficiente de absorción es significativamente mayor que el de láseres de CO₂ o de Nd:YAG, por lo cual se valida la

opción de no utilizar recubrimiento (*coating*) de grafito durante la aplicación del tratamiento de LSE.



Figura 5-2. Comparación de las temperaturas medidas experimentalmente (e) con las simuladas por el modelo teórico, para a) Caso 1 y b) Caso 4 del tratamiento de LSE. Fuente: Elaboración propia.

5.2 Análisis microestructural

A continuación se describirán las microestructuras observadas para la muestra original de hierro nodular, así como las distintas transformaciones originadas por los tratamientos de LSE.

5.2.1 Microestructura as – cast

La Figura 5-2 muestra la estructura de la fundición nodular de hierro utilizada para los tratamientos por láser. Se aprecia una matriz predominantemente ferrítica, con pequeñas y escasas manchas de perlita, en la cual se encuentran distribuidos de manera heterogénea nódulos de grafito de diferentes tamaños, cuyos diámetros varían ampliamente entre 5 – 45 μ m. Además, según la inspección visual de distintas micrografías, su proporción volumétrica se sitúa en el rango del 5 – 10%.



Figura 5-3. Microestructura *as – cast* de las muestras de hierro nodular sin alterar. Fuente: Elaboración propia.

5.2.2 Caso 1: 1500-2500 W, 1000 mm/min

Al ser el caso de menor densidad de energía transferida al material, la temperatura alcanzada no es suficiente para garantizar una transformación homogénea, lo cual se aprecia en la micrografía de la Figura 5-3, con una matriz virtualmente sin afectar en las proximidades de la superficie.



Figura 5-4. Microestructura con zoom óptico de 200x de NCI tratada con caso 1, en la zona correspondiente a una potencia aproximada de 2000 W. Fuente: Elaboración propia.

Se produce una modificación altamente aleatoria de la microestructura, de profundidad máxima en el rango de $50 - 100 \mu m$, caracterizada por un proceso de fusión débil alrededor de los nódulos de grafito superficiales. Como se revisó en Grum & Sturm (2002), la transferencia de calor por láser genera un proceso de difusión de átomos de carbono desde los esferoides de grafito hacia el exterior, lo cual reduce localmente el punto de fusión. Dada la baja magnitud de la difusión en este caso, los nódulos quedan rodeados por un anillo de martensita, y la matriz vuelve a transformarse de austenita a ferrita (Figura 5-4).



Figura 5-5. Micrografía con zoom óptico de 1000x de la estructura alrededor de los nódulos de grafito transformados. Fuente: Elaboración propia.

5.2.3 Caso 2: 2500-3500 W, 1000 mm/min

Debido al aumento de 1000 W en la potencia nominal, la mayor densidad de energía genera un incremento en la profundidad de la HAZ en el rango de $100 - 200 \ \mu\text{m}$. Dos regiones comienzan a desarrollarse, las que se pueden identificar en la Figura 5-5. En la zona más próxima a la superficie (MZ, por *Melted Zone*), la matriz se funde durante la etapa de calentamiento, lo que da lugar a la formación de dendritas orientadas en varias direcciones durante el proceso de solidificación. Estas dendritas tienen una estructura de

ledeburita, la cual es una mezcla de las fases de austenita (la cual es retenida en la matriz por el rápido enfriamiento y su enriquecimiento en carbono producto de su difusión hacia la superficie) y cementita (apreciable como una red interconectada de carburos).



Figura 5-6. Identificación de las zonas generadas en la microestructura, a zoom óptico de 200x, de una NCI tratada con caso 2. Fuente: Elaboración propia.

Luego de la zona de fusión, se origina una región donde la temperatura se mantiene por sobre el nivel de austenización, pero debajo del límite de fusión (HZ, por *Hardened Zone*). Esta se distingue por una distribución no uniforme de los nódulos de grafito, los cuales están rodeados por cápsulas de martensita y ledeburita, mientras que la matriz sigue siendo predominantemente ferrítica.

También se debe mencionar que en la MZ existe una cantidad residual de nódulos de grafito que no alcanzan a disolverse en la matriz, los cuales permanecen intactos en ella. A medida que la profundidad aumenta, se genera una delgada zona de transición entre la MZ y HZ, caracterizada por una transformación intermedia con mayor cantidad de nódulos no fundidos.

5.2.4 Caso 3: 1500-2500 W, 570 mm/min

La disminución de potencia con respecto al caso 2 genera una menor densidad de energía, sin embargo, esta es neutralizada con una reducción en la velocidad de pasada del láser, que da lugar a un mayor tiempo de permanencia y mayor transferencia de calor a las muestras irradiadas. A partir de esto, se obtiene una HAZ de dimensiones similares a las del caso anterior, como se muestra en la Figura 5-6.



Figura 5-7. Microestructura, a zoom óptico de 200x, de NCI tratada con caso 3 en la zona de aproximadamente 2000 W de potencia. Fuente: Elaboración propia.

Las fases identificadas coinciden con la estructura dendrítica en la zona de fusión, detallada en la Figura 5-5, no obstante, los nódulos de grafito en la zona endurecida tienen menor tamaño y están rodeados por una capa circular de martensita completamente desarrollada.

5.2.5 Caso 4: 2500-3500 W, 570 mm/min

El efecto combinado de la mayor potencia del láser, en conjunto con la menor velocidad de escaneo, provoca que la profundidad de la HAZ en este tratamiento supere ampliamente a la obtenida en los otros casos, variando en un rango de 500 – 600 μ m, con una profundidad de fusión de aproximadamente 250 – 350 μ m (Figura 5-7).



Figura 5-8. Microestructura, con aumento óptico de 200x, del hierro nodular tratado con caso 4 en la zona irradiada a aproximadamente 3000 W. Fuente: Elaboración propia.

El arreglo dendrítico es mucho más desarrollado que en los casos anteriores, y sus distintas orientaciones dan cuenta de las numerosas direcciones de solidificación, lo cual es lógico dado que el mismo material ejerce como reservorio, y la transferencia de calor se produce en todas las dimensiones. La Figura 5-8 muestra una vista en detalle de la microestructura obtenida en este tratamiento, en la cual además de las dendritas ya descritas anteriormente, se aprecia una distribución de carburos en forma de placas, similar a lo obtenido en Ceschini *et al.* (2016). Esta estructura es atribuida a la alta tasa de solidificación del proceso.



Figura 5-9. Vista en detalle (zoom óptico de 1000x) de la microestructura obtenida tras un tratamiento de caso 4. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, en la Figura 5-9 se muestra, a modo de resumen, la variación de la microestructura y la profundidad de la HAZ para el espectro completo de potencias y velocidades de escaneo. A partir de esta figura se puede verificar cualitativamente, para configuraciones constantes de velocidad, el aumento lineal del tamaño de la HAZ con respecto a la potencia, reportado extensamente en la literatura.

A raíz de los resultados obtenidos en esta sección, se decidió utilizar solamente la muestra tratada con el caso 4 (2500 – 3500 W de potencia y 570 mm/min de velocidad), en conjunto al ejemplar de referencia, debido a que solo en este caso se pudo obtener una microestructura con sus fases bien desarrolladas y diferenciadas. Como las propiedades mecánicas dependen directamente de la composición y su estructura, la distribución heterogénea obtenida en los otros tratamientos no permitió determinar sus propiedades mecánicas sin altas dispersiones.



Figura 5-10. Evolución de la microestructura y la profundidad de la HAZ del hierro nodular tratado con LSE, en función de la potencia del láser y la velocidad de escaneo. Fuente: Elaboración propia.

5.3 Análisis de la composición por espectroscopía

Como se comentó en la sección 4.3, se realizaron ensayos de GDOES y XRD para determinar la composición química del material y las fases presentes en su microestructura, respectivamente. En esta sección se presentan los resultados de dichas pruebas, a través de la comparación entre la muestra de referencia (sin transformar) y aquella tratada con el caso 4 de LSE.

5.3.1 Composición química (GDOES)

En primer lugar, se presentan los resultados de la composición en formato de porcentaje en peso para la muestra de referencia en la Tabla 5-3. Se consideraron los elementos más significativos según magnitud y efecto en las propiedades del material, y los valores presentados corresponden a los promedios normalizados y desviaciones estándar asociados a 3 mediciones volumétricas (*bulk*) en distintas ubicaciones.

	% wt.					
Elemento	Fe	С	Mn	Si	Р	Cr
Promedio normalizado	94,2	2,44	0,32	2,95	0,033	0,047
Desviación estándar	0,07	0,11	0,003	0,05	0,002	0,0005

Tabla 5-3. Composición química de la muestra as – cast del NCI. Fuente: Elaboración propia.

A partir de estos resultados, y la ecuación 2.1 para la determinación del carbono equivalente, se llega a que esta fundición posee, en promedio, un CE = 3,44%. Esto la clasifica como una fundición de tipo hipoeutéctica, lo que define también las temperaturas de austenización y de *liquidus*. Según el diagrama de hierro – carbono de la ASM International (1996), estas temperaturas serían aproximadamente 727°C y 1250°C, respectivamente.

En cuanto al análisis de la composición para la muestra tratada con láser, se consideró principalmente la evolución de los contenidos de C y Si en función de la potencia, dado que constituyen los elementos más significativos en una fundición de hierro. Para cada uno de los cortes de la muestra tratada con el caso 4 (realizados en intervalos de 250 W de potencia), se tomaron 3 mediciones cercanas al centroide para evaluar la composición de los elementos mencionados.

Los resultados se muestran en la Figura 5-10, en donde se observa que el contenido de carbono en la zona cercana a la superficie aumenta a raíz del tratamiento térmico. Esto se explica a raíz de la disolución de los nódulos de grafito y la difusión de los átomos de carbono hacia la superficie, lo cual enriquece la matriz de austenita durante la fusión. Este aumento está acompañado por una disminución del porcentaje de silicio, ya que este elemento es el principal estabilizador de la fase de grafito en las fundiciones de hierro. Así, su reducción favorece la disolución del carbono en la matriz y la formación de las fases dendríticas y carburos observados en la sección anterior.



Figura 5-11. Evolución del contenido en % de peso del carbono y silicio, en función de la potencia, para una muestra de NCI tratada a 570 mm/min de velocidad. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, cabe destacar que la desviación de las mediciones puede ser atribuida a la existencia de zonas cuya distribución de fases y elementos no es homogénea. Debido a que el carbono difunde hacia la superficie durante el calentamiento, cuando se alcanza el límite de solubilidad en la matriz austenítica, el excedente de C se deposita en la red de carburos observados en las microscopías. De esta forma, el valor otorgado por el análisis volumétrico es el promedio entre el contenido en la matriz y la proporción de carburos alcanzados por el sondeo.

5.3.2 Espectrometría de fases por XRD

La Tabla 5-4 presenta la evolución de las fases identificadas por el análisis de XRD para los ejemplares de referencia y del caso 4 de tratamiento por láser.

Potencia (W)	Posición del $peak(2\theta)$	Fase	% volumétrico	Espectrometría XRD
As-cast	44,49	α-Fe	100	40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 20 (Degrees)
	44,84	α-Fe	77	Δ
2625	43,26 43,98 49,21	Fe ₃ C	23	40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 20 (Decrees)
	44,65	α-Fe	59	Δ
2875	43,05 43,81 48,79	Fe ₃ C	41	MMMM 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 20 (Degrees)
	44,48	α-Fe	44	
3125	42,85 43,71 48,74	γ-Fe ₂ O ₃	51	monorman
	43,27	Fe ₃ C	5	40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 2θ(Degrees)
	44,65	α-Fe	32	
	43,82 45,57			٨
3375	46,70 48,50 49,04	γ-Fe ₂ O ₃	48	40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 20 (Degrees)
	43,12	Fe ₃ C	21	

Tabla 5-4. Análisis de XRD del NCI de referencia y caso 4 de LSE. Fuente: Elaboración propia.

Como se explicó en la sección 4.3.2, el análisis por XRD se fijó para el intervalo de ángulos de difracción $2\theta = 40^{\circ} - 50^{\circ}$, debido a que el equipo no detectó otros *peaks* significativos. Para el caso de referencia, existe un único pico de alta intensidad identificado como la fase de ferrita (α – Fe), al cual se le atribuyó el 100% de fase volumétrica dentro del intervalo. En la realidad, se sabe de las micrografías que existe un porcentaje de grafito, presente en forma de nódulos, por lo que esta simplificación se realizó para analizar la evolución de la concentración de otras especies en función del contenido inicial de ferrita.

A medida que aumenta la potencia de irradiación, la matriz comienza a transformarse, de manera tal que se comienza a formar cementita (Fe₃C) en detrimento de la fase ferrítica. Esto puede ser confirmado por las micrografías del caso 4, en las cuales se confirma que la red de carburos en la zona de fusión presenta un contenido significativo de cementita.

A partir de una potencia aproximada de 3 kW, se origina un contenido significativo de óxido de hierro, identificado como maghemita (γ – Fe₂O₃), cuyo porcentaje volumétrico es comparable al de ferrita residual en la matriz. La aparición de esta fase puede ser atribuida a la oxidación que el tratamiento de láser a altas densidades de energía es capaz de inducir en la superficie de las muestras. Por lo tanto, es posible deducir que, para lograr una transformación a alta potencia que genere la fusión de la superficie, es recomendable utilizar un gas protector durante la irradiación para prevenir su oxidación.

5.4 Dureza

En esta sección, se analizarán los resultados de los perfiles de dureza en función de la profundidad, así como las mediciones de dureza superficial para las muestras de referencia y la tratada con un caso 4 de LSE. También se establecerá la relación entre las propiedades obtenidas y las microestructuras y fases identificadas en las secciones anteriores.

5.4.1 Perfil de microdureza en profundidad

Los perfiles de microdureza en función de la profundidad para la muestra de NCI tratada con el caso 4 de LSE, en conjunto con el valor de la dureza de referencia del material base, se presentan en la Figura 5-11. Cabe recordar que para cada corte transversal, equivalente a rampas de 250 W de potencia, se realizaron 3 mediciones adyacentes para obtener un valor representativo de la dureza en aquel intervalo. En el caso del valor de referencia, solo se graficó el promedio de 5 mediciones en la zona sin afectar, dado que la desviación estándar obtenida fue menor a 5 HV_{0.3}.



Figura 5-12. Perfiles de dureza del NCI en función de la profundidad y la potencia del láser, a una velocidad de escaneo fija. Fuente: Elaboración propia.

En primer lugar, se observa una tendencia al decrecimiento de la dureza como función de la profundidad, sin importar el tratamiento llevado a cabo. El valor asintótico de la dureza hace referencia a la muestra as - cast de NCI, cuya dureza promedio obtenida

fue de 205 HV_{0.3}. En este aspecto, se reconocen nuevamente 3 zonas bien diferenciadas entre sí: la zona de fusión $(0 - 200 \ \mu m)$, de endurecimiento $(200 - 400 \ \mu m)$ y del material base (sobre 400 μm).

Al utilizar una potencia del láser de 3 kW o superior, se obtiene una dureza constante de aproximadamente $1000 - 1100 \text{ HV}_{0.3}$ en la zona de fusión, lo cual se asocia a la mezcla dendrítica de austenita, cementita y martensita, mientras que los tratamientos a potencias más bajas presentan un decrecimiento drástico, debido al menor alcance de la transformación.

Al ingresar a la HZ, la dureza comienza a decrecer de manera similar a un comportamiento exponencial, ya que existe una mayor cantidad de nódulos sin disolver en la matriz, y su dureza es menor a la que posee la estructura ledeburítica homogénea en la zona de fusión. La alta desviación estándar presente en estas mediciones es atribuida a la heterogeneidad en la distribución de los nódulos, confirmada en las micrografías de la sección 5.2.

5.4.2 Dureza superficial

A nivel superficial, el comportamiento de la dureza de las dos muestras analizadas se observa en la Figura 5-12. El tratamiento por láser también modifica la dureza del NCI a escala macroscópica, induciendo un incremento de más de 30 HR_{15N} en comparación con el valor de referencia de la fundición (56,5 \pm 0,6 HR_{15N}).

Al aumentar la potencia del tratamiento, se generan superficies cada vez más duras. Sin embargo, a partir de 3 kW de irradiación, la variación de la dureza superficial en función de la potencia es mínima, y esta se tiende a estabilizar alrededor de 90 - 92 HR_{15N}. Estos resultados guardan relación con los perfiles de dureza de la Figura 5-11, en donde las muestras sometidas a más de 3 kW de potencia presentan curvas similares en función de la profundidad.



Figura 5-13. Dureza superficial del NCI en función de la potencia, bajo un caso 4 de LSE, en comparación con el material de referencia. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, se presenta en la Figura 5-13 la variación de la dureza superficial en función del porcentaje volumétrico de ferrita en la matriz, determinado por el análisis de XRD. Debido a que el alcance de la indentación en el ensayo Rockwell es mayor que en el ensayo de microdureza Vickers, se buscó relacionar los resultados obtenidos con aquellos otorgados por ensayos de tipo volumétrico, los que entregan resultados promedios dentro de la región de análisis.

Se deduce que el contenido de ferrita influye directamente en el valor superficial de la dureza. Al reducir su porcentaje volumétrico mediante la aplicación del tratamiento térmico de LSE, la superficie se vuelve más dura, ya que las fases de austenita, ledeburita y martensita, observadas en las micrografías, así como el óxido identificado en las espectrometrías, poseen una dureza mayor que la ferrita presente en la matriz inicial.

Por lo tanto, para este tipo de fundición nodular ferrítica, el tratamiento de LSM es recomendado por sobre el de LSH para endurecer de manera homogénea la superficie del material. Tomando como referencia el caso 4 aplicado sobre una de las muestras, el LSM también es capaz de endurecer de manera uniforme una zona de aproximadamente 200 µm en profundidad, por lo cual debe explorarse una reducción de la velocidad de escaneo si se desea modificar un rango superior al alcanzado bajo estas condiciones.



Figura 5-14. Variación de la dureza superficial en función del contenido de ferrita en la matriz de la muestra de NCI. Fuente: Elaboración propia.

5.5 Resistencia al desgaste

En primer lugar, se presentan en la Tabla 5-5 los resultados de la rugosidad superficial de los ejemplares de NCI, a partir de 3 mediciones en cada una de las muestras antes de ser sometidas al ensayo de desgaste.

Se puede apreciar que el tratamiento de caso 4 de LSM incrementa la rugosidad de la superficie en comparación con el valor de referencia del material, lo que puede ser atribuido a la formación de capas delgadas de óxido, como por ejemplo, la fase de maghemita identificada por el análisis de XRD.

La Figura 5-14 muestra de manera gráfica la diferencia en la rugosidad de dos de las muestras tratadas con láser, luego del ensayo de desgaste, correspondientes a los perfiles en 3D de las superficies de los ejemplares 4A y 4D.

				Muestra		
	N° medida	4A	4B	4C	4D	Referencia
Ra (μm)	1	1,5	0,24	0,2	0,27	0,07
	2	0,83	0,19	0,16	0,28	0,08
	3	1	0,24	0,2	0,33	0,06
	Promedio	1,11	0,22	0,19	0,29	0,07
	Desviación	0,28	0.02	0,02	0.03	0,01
	estándar		0,02		0,05	

 Tabla 5-5. Rugosidad de las muestras de referencia y tratadas con un caso 4 de LSE utilizadas para el ensayo de desgaste. Fuente: Elaboración propia.



Figura 5-15. Perfil en 3D de las superficies desgastadas de muestras de NCI tratadas con un caso 4 de LSE: a) Sección 4A y b) Sección 4D. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados de la variación en el coeficiente de fricción (COF) se presentan en la Figura 5-15. Se observa un incremento en el valor del COF en estado estacionario, para las muestras de NCI sometidas al tratamiento térmico por láser, en comparación con el ejemplar de referencia. El COF posee dos componentes, la adhesiva y la de deformación, cuyas variaciones pueden ser explicadas a partir de las microestructuras analizadas previamente. Existe un incremento en la componente adhesiva, debido a la menor proporción de nódulos de grafito (que tienen un rol lubricante durante el ensayo de desgaste) en la zona de fusión cercana a la superficie, reemplazados por la estructura dendrítica de ledeburita (austenita + cementita) y martensita. Además, se genera una mayor componente de deformación, atribuida al efecto abrasivo que producen estas duras fases en el contacto por fricción.



Figura 5-16. Evolución del coeficiente de fricción para las muestras de referencia y tratadas con un caso 4 de LSE, sometidas al ensayo de desgaste. Fuente: Elaboración propia.

Estos resultados muestran un alto grado de correlación con lo analizado por Ceschini *et al.* (2016). Sin embargo, los mayores valores de COF obtenidos por estos autores pueden ser atribuidos, entre otros factores, al acabado superficial efectuado sobre las muestras antes de los ensayos de desgaste, para obtener rugosidades entre $0,2 - 0,3 \mu m$. Así, eliminan la capa de óxidos formada durante el tratamiento de LSE, sin alterar mayormente la microestructura de la zona de fusión, dado que su profundidad mayor a 150 μm no fue sobrepasada durante el proceso de pulido o el ensayo de fricción.

Asimismo, los resultados de la magnitud de la pérdida volumétrica (*wear volume*) del material durante 1 hora de fricción se indican en la Figura 5-16. A partir de la ecuación de Archard (ecuación 3.4), las microestructuras más duras debieran presentar menor

desgaste total, para una misma carga aplicada y distancia de deslizamiento. Sin embargo, se puede apreciar que las muestras tratadas poseen, en general, mayor desgaste mientras más alta es la potencia de irradiación.



Figura 5-17. Perdida volumétrica de cinco muestras de NCI a partir de un ensayo de desgaste por 1 hora de duración. Fuente: Elaboración propia.

Las diferencias con respecto a los resultados mostrados en Pagano *et al.* (2016) y Ceschini *et al.* (2016) podrían ser atribuidos nuevamente a la falta de acabado superficial, con la eliminación de la capa de óxido formada durante el tratamiento térmico. Entre todos los ensayos de desgaste, la profundidad máxima de la zona erosionada no supera los 15 μ m, por lo cual las mediciones de microdureza no pueden ser utilizadas para la ecuación de Archard.

Además, Kato (2000) postula que cuando se forma una capa de óxido en la superficie de aleaciones metálicas duras, esta se fractura durante el ensayo y origina deformaciones plásticas severas en la superficie, de manera que se produce una transferencia adhesiva de material entre la muestra a ensayar y la contraparte. Esto genera el desprendimiento, aglomeración y compactación de partículas de desgaste, que en

ciertos casos puede reducir la resistencia del material, dependiendo de la rugosidad de las superficies.

Por lo tanto, la tendencia contraria en los resultados obtenidos para las muestras ensayadas en esta investigación puede ser atribuida a esa capa de óxido y la rugosidad heterogénea de las superficies irradiadas, por lo cual se sugiere realizar el tratamiento térmico con un gas protector, para evitar la oxidación de la superficie, o bien, aplicar un acabado superficial similar para reducir la rugosidad de las caras irradiadas y eliminar la capa de óxido generada.

6 CONCLUSIONES

El objetivo principal de esta investigación corresponde a determinar si el tratamiento térmico por láser (LSE) es capaz de mejorar el desempeño y la vida útil de un tipo de fundición de hierro nodular ferrítica, especialmente desde la perspectiva de la dureza y la resistencia al desgaste, propiedades críticas para evitar la falla de materiales en condiciones de operación reales.

Para esto se consideraron distintos parámetros, tales como una variación lineal de la potencia del láser y dos velocidades de escaneo, con el fin de generar diferentes densidades lineales de energía sobre la superficie de las muestras. Además, se realizaron diversos ensayos para identificar la evolución de la temperatura dentro de la muestra, así como la composición del material, su microestructura, dureza y resistencia al desgaste por abrasión.

El objetivo general se traduce en tres objetivos específicos, de los cuales el primero corresponde a comparar cualitativa y cuantitativamente la composición, estructura y propiedades mecánicas de una muestra de NCI sin ningún tipo de transformación (as - cast), con respecto a aquellas modificadas por distintos parámetros de un tratamiento superficial por láser.

Con respecto a la microestructura, la fundición as - cast presenta una matriz predominantemente ferrítica, con aproximadamente un 5 – 10% de nódulos de grafito de diversos tamaños, distribuidos aleatoriamente dentro de ella. El tratamiento por láser induce cambios en la superficie y una porción de volumen variable, en función de la densidad de energía recibida.

Para bajas densidades, se produce un efecto intermedio de endurecimiento (LSH), en el cual los nódulos de grafito cercanos a la superficie, en un rango de 50 – 100 μ m de profundidad, son cubiertos por una delgada capa de martensita. Sin embargo, la estructura originada es altamente heterogénea, ya que el efecto combinado de baja potencia y alta velocidad de escaneo hace que el tiempo de exposición y la magnitud de la irradiación no sean suficientes para transformar de manera uniforme la región alcanzada por el láser. Al incrementar la densidad de energía, desde una potencia de 2 kW para la velocidad más baja de 570 mm/min, o desde una potencia de 3 kW para la velocidad más rápida de 1000 mm/min, se observan cambios más profundos en la microestructura. En la región más cercana a la superficie se origina una zona de fusión (MZ) caracterizada por un arreglo dendrítico de ledeburita, correspondiente a una mezcla de austenita, en la matriz, y cementita en forma de red de carburos. Esta transformación es altamente uniforme, con una cantidad residual de nódulos de grafito sin disolver, y alcanza un tamaño de 250 – 350 μ m en el caso de mayor densidad de energía.

A mayor profundidad, se aprecia nuevamente la zona de endurecimiento (HZ), similar a la observada para bajas densidades, pero con mayor grado de desarrollo. Su tamaño depende de los parámetros de potencia y velocidad de escaneo, de forma tal que la profundidad total de la zona transformada (HAZ) que se logra obtener con el tratamiento de LSE asciende a aproximadamente 600 μ m. Entre las regiones de fusión y endurecimiento se observa una delgada zona de transición, en la cual se identifican nódulos de grafito sin disolver envueltos en bordes de martensita y/o ledeburita.

En cuanto a la composición química, la muestra as - cast está constituida por un 2,4% de carbono y 3% de silicio, lo que convierte a la NCI en una fundición de tipo hipoeutéctica. A raíz del tratamiento por láser, el contenido de C aumenta significativamente a nivel volumétrico, mientras que el porcentaje de Si se reduce en función de la potencia. Esto ayuda a confirmar las fases observadas en la microestructura de los ejemplares modificados, ya que la difusión de carbono hacia las proximidades de la superficie aumenta el contenido de este elemento en la matriz, mientras que la reducción del elemento estabilizador de la fase de grafito (Si) permite la formación de fases más duras como las identificadas en la red de carburos interdendríticos.

Los ensayos de XRD comprueban que la matriz inicial del material es de tipo ferrítica, y que el tratamiento superficial por láser induce la reducción de esta fase en favor de otras, en función de la potencia y la densidad de energía irradiada sobre la muestra. En particular, se origina una fase de carburos correspondiente a cementita (Fe₃C), cuya fracción volumétrica aumenta con la potencia. Además, para una velocidad del láser de

570 mm/min y una potencia sobre 3 kW, se comienza a generar un porcentaje significativo de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), la cual se atribuye a la oxidación de la muestra durante el tratamiento a altas temperaturas con fusión del material.

Una de las propiedades mecánicas analizadas en esta investigación, y que se ve afectada durante la aplicación del LSE, es la dureza. Se verifica que el tratamiento térmico mejora sustancialmente la dureza, tanto a nivel superficial como en una zona variable en profundidad, y que depende de los parámetros escogidos de potencia y velocidad de escaneo. En la escala de Vickers, esta aumenta aproximadamente 5 veces (1000 – 1000 $HV_{0.3}$) en la zona de fusión, mientras que decae de forma exponencial desde la zona de endurecimiento hasta el material base (~ 200 $HV_{0.3}$). De la misma manera, la dureza a nivel superficial aumenta casi 2 veces desde el valor de referencia, en el caso del tratamiento a mayor potencia y menor velocidad del láser.

En ambos casos, se produce una saturación de la dureza, a partir de aproximadamente 3 kW de potencia y velocidad de escaneo del láser de 570 mm/min. Desde este punto, el aumento de la dureza en función de la potencia es mínimo, por lo que esto sugiere que existe un valor máximo que se puede alcanzar con el tratamiento de LSE. Se concluye que seguir aumentando la densidad de energía irradiada puede generar un aumento de la profundidad total de la zona transformada, sin embargo, no se superará mayormente la dureza máxima determinada experimentalmente. Más aún, el material podría volverse más frágil si las tasas de enfriamiento y solidificación se incrementan significativamente, lo cual es perjudicial para su resistencia al desgaste o al impacto.

En relación con la resistencia al desgaste, los ensayos de tipo *pin-on-disc* revelaron que la superficie con menor pérdida volumétrica corresponde a la fundición *as-cast*, mientras que el desgaste aumenta entre 2 - 8 veces en las muestras tratadas a mayor densidad de energía lineal. Si bien estos resultados no guardan relación con la literatura revisada, esto puede ser atribuido a la alta rugosidad de las superficies, así como la capa de óxido que se forma durante el tratamiento a altas temperaturas sin la aplicación de un gas protector. En este caso, el régimen de desgaste en las proximidades de la superficie (~ 15 µm) puede diferir completamente al que se esperaría, debido a la dureza y

microestructura que se obtienen con la aplicación del LSE, y en las cuales se basa la ecuación de Archard para predecir la pérdida volumétrica del material desgastado.

Dentro de los parámetros del tratamiento que se consideraron al relacionar microestructura, composición, temperatura y propiedades mecánicas de las muestras de NCI, la densidad de energía lineal es el parámetro más relevante, ya que considera el efecto conjunto de la potencia de irradiación y la velocidad de escaneo del láser, así como también su geometría rectangular. En particular, una densidad de energía lineal promedio de 316 J/mm fue determinada como óptima para lograr una estructura homogénea con alta dureza, y profundidad suficiente para cumplir con requisitos industriales de desempeño, como una dureza mínima de 700 HV en una profundidad de 0,25 mm (Liu & Previtali, 2010).

En función de lo presentado en esta tesis, el tratamiento térmico superficial por láser (LSE) sobre muestras de NCI posee numerosas ventajas con respecto a los tratamientos térmicos convencionales, al ser un proceso altamente localizado y químicamente limpio, para el cual se obtiene una microestructura de alta dureza (más de 5 veces la dureza base del material, en la escala de Vickers) sin generar la distorsión completa de la pieza trabajada. Más aún, el uso de láseres de fibra de diodo permite un coeficiente de absorción de la energía irradiada aproximadamente 2 veces mayor que el obtenido al utilizar láseres convencionales de CO₂, por lo cual se puede prescindir de la aplicación de recubrimientos para aumentar la absorción.

No obstante, existen desventajas como la alta heterogeneidad en la microestructura obtenida en los tratamientos a bajas densidades de energía, por lo cual es difícil lograr un tratamiento de endurecimiento (LSH) uniforme, sin fusión del material y a bajas potencias de irradiación. Además, el desempeño frente al desgaste se vio perjudicado por el tratamiento térmico, lo cual posiblemente es atribuido a la rugosidad y la oxidación no homogénea de la superficie de las muestras y su mecanismo de desgaste frente a la fricción.

Es por esto que, a modo de conclusión, para este tipo de fundición nodular de hierro se sugiere un tratamiento a potencia de 3 kW, con velocidad entre 5-10 mm/s, sin la

aplicación de *coatings* y con el uso de un gas protector para evitar la oxidación. En este caso, también se requiere un análisis tribológico exhaustivo para comprender efectivamente el mecanismo de erosión en función del entorno, la microestructura y los parámetros del ensayo. En específico, se realizarán a futuro nuevos ensayos de *pin-on-disc* considerando el efecto de la disminución de la rugosidad mediante acabado superficial, con respecto a los casos analizados en esta tesis.

Otras líneas de investigación comprenden el desarrollo de un modelo térmico – microestructural capaz de predecir las fases que se generan en la matriz de un hierro nodular, a partir de sus propiedades térmicas y los parámetros del tratamiento de LSE, con el fin de determinar computacionalmente los parámetros óptimos según los resultados que se deseen obtener. Cabe destacar que este modelo está en desarrollo, y considera los resultados de esta tesis como datos para su calibración.

Por otra parte, es posible realizar un análisis de costos e implementación de este tratamiento de LSE a nivel industrial, para verificar si las competencias a nivel técnico demostradas en esta investigación, pueden desarrollarse como una alternativa viable para reemplazar materiales más caros y complejos, en rubros de alta tecnología e impacto, como lo son la minería, la aeronáutica o la industria militar.

REFERENCIAS

Alabeedi, K. F., Abboud, J. H., & Benyounis, K. Y. (2009). Microstructure and erosion resistance enhancement of nodular cast iron by laser melting. *Wear, 266*(9-10), 925-933.

ASM International. (1993). *ASM Metals Reference Book, Third Edition*. Novelty, OH: Author.

ASM International. (1996). ASM Specialty Handbook Cast Irons. Novelty, OH: Author.

Beden, S. M., Abdullah, S., Ariffin, A. K., & Rahman, M. M. (23-25 Septiembre 2008).
Fatigue Life Prediction of Different Steels Materials with Variable Amplitude Loadings.
Artículo presentado en 8th WSEAS International Conference on Simulation, Modelling and Optimization (SMO), Cantabria, España.

Benyounis, K. Y., Fakron, O. M. A., Abboud, J. H., Olabi, A. G., & Hashmi, M. J. S. (2005). Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG. *Journal of Materials Processing Technology*, *170*(1-2), 127-132.

Bergmann, H. W. (1985). Current status of laser surface melting of cast iron. *Surface Engineering*, *1*(2), 137-156.

Boccardo, A. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., Godoy, L. A., Górny, M., & Tyrala, E. (2016). Numerical Simulation of Austempering Heat Treatment of a Ductile Cast Iron. *Metllurgical and Materials Transactions B*, *47*(1), 566-575.

Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J., & Godoy, L. A. (2012). Thermo-Metallurgical Modeling of Nodular Cast Iron Cooling Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(6), 1579-1595.
Ceschini, L., Campana, G., Pagano, N., & Angelini, V. (2016). Effect of laser surface treatment on the dry sliding behaviour of the EN-GJS400-12 ductile cast iron. *Tribology International*, *104*, 342-351.

Chen, C. H., Ju, C. P., & Rigsbee, J. M. (1988). Laser surface modification of ductile iron: Part 1 Microstructure. *Materials Science and Technology*, *4*(2), 161-166.

Chen, C. H., Ju, C. P., & Rigsbee, J. M. (1988). Laser surface modification of ductile iron: Part 2 Wear mechanism. *Materials Science and Technology*, *4*(2), 167-172.

Cook, F., Jacobsen, V., Celentano, D., & Ramos-Grez, J. (2015). Characterization of the absorptance of laser irradiated steel sheets. *Journal of Laser Applications*, 27(3), 032006.

Costa Rodrigues, G., Vanhove, H., Duflou, J. R. (2014). Direct diode lasers for industrial cutting: a performance comparison with conventional fiber and CO₂ technologies. *Physics Procedia*, *56*(C), 901-908.

Fernández-Vicente, A., Pellizzari, M., Arias, J. L. Feasibility of laser surface treatment of pearlitic and bainitic ductile irons for hot rolls. *Journal of Materials Processing Technology*, *212*(5), 989-1002.

Ferrer, C., Pascual, M., Busquets, D., & Rayón, E. (2010). Tribological study of Fe-Cu-Cr-graphite alloy and cast iron railway brake shoes by pin-on-disc technique. *Wear*, *268*(5-6), 784-789.

Gadag, S. P., Srinivasan, M. N. (1995). Cavitation erosion of laser-melted ductile iron. *Journal of Materials Processing Technology*, *51*(1-4), 150-163.

Gadag, S. P., Srinivasan, M. N., Mordike, B. L. (1995). Effect of laser processing parameters on the structure of ductile iron. *Materials Science and Engineering: A, 196*(1-2), 145-154.

Grum, J., & Sturm, R. (1996). Microstructure analysis of nodular iron 400-12 after laser surface melt hardening. *Materials Characterization*, *37*(2-3), 81-88.

Grum, J., & Sturm, R. (2002). Comparison of measured and calculated thickness of martensite and ledeburite shells around graphite nodules in the hardened layer of nodular iron after laser surface remelting. *Applied Surface Science*, *187*(1-2), 116-123.

Grum, J., & Sturm, R. (2005). Microstructure variations in the laser surface remelted layer of nodular iron. *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, *1*(1), 11-23.

Kato, K. (2000). Wear in relation to friction – A review. Wear, 241(2), 151-157.

Liu, A., & Previtali, B. (2010). Laser surface treatment of grey cast iron by high power diode laser. *Physics Procedia*, 5(1), 439-448.

Lu, G., & Zhang, H. (1990). Sliding wear characteristics of austempered ductile iron with and without laser hardening. *Wear*, *138*(1-2), 1-12.

Mathur, A. K., & Molian, P. A. (1985). Laser Heat Treatment of Cast Irons – Optimization of Process Variables: Part I. *Journal of Engineering Materials and Technology*, *107*(3), 200-207.

Molian, P. A., & Baldwin, M. (1987). Effects of single-pass laser heat treatment on erosion behavior of cast irons. *Wear*, *118*(3), 319-327.

Molian, P. A., & Mathur, A. K. (1986). Laser Heat Treatment of Cast Irons – Optimization of Process Variables, Part II. *Journal of Engineering Materials and Technology*, *108*(3), 233-239.

Paczkowska, M. (2016). The evaluation of the influence of laser treatment parameters on the type of thermal effects in the surface layer microstructure of gray irons. *Optics and Laser Technology*, *76*, 143-148.

Pagano, N., Angelini, V., Ceschini, L., & Campana, G. (2016). Laser remelting for enhancing tribological performances of a ductile iron. *Procedia CIRP*, *41*, 987-991.

Popovic, S. (2015). Quantitative phase analysis by X-ray diffraction – Simple routes. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, *34*(1), 33-38.

Putatunda, S., Bartosiewicz, L., Hull, R. J., & Lander, M. (1997). Laser Hardening of Austempered Ductile Iron (ADI). *Materials and Manufacturing Processes, 12*(1), 137-151.

Roy, A., & Manna, I. (2000). Mathematical modelling of localized melting around graphite nodules during laser surface hardening of austempered ductile iron. *Optics and Lasers in Engineering*, *34*(4-6), 369-383.

Roy, A., & Manna, I. (2001). Laser surface engineering to improve wear resistance of austempered ductile iron. *Materials Science and Engineering A*, 297(1-2), 85-93.

Soriano, C., Leunda, J., Lambarri, J., García Navas, V., & Sanz, C. (2011). Effect of laser Surface hardening on the microstructure, hardness and residual stresses of austempered ductile iron grades. *Applied Surface Science*, *257*(16), 7101-7106.

Steen, W. M., & Mazumder, J. (2010). *Laser Material Processing, Fourth Edition*. London: Springer-Verlag London.

Trafford, D. N. H., Bell, T., Megaw, J. H. P. C., & Brandsen, A. S. (1983). Laser treatment of grey iron. *Metals Technology*, *10*(1), 69-77.

ANEXOS

Anexo A. Ajuste de la ley de enfriamiento de Newton a los datos experimentales medidos por las termocuplas

	Ajuste Exponencial: $T = T_0 + A \cdot \exp(-t/t_0)$							
Cupla	Caso 1				Caso 2			
	T_0 (°C)	<i>A</i> (°C)	$t_{0}(s)$	R^2	T_0 (°C)	<i>A</i> (°C)	$t_{0}(s)$	R^2
T ₁	100,2	98,0	0,396	0,997	114,8	179,5	0,334	0,990
T ₂	112,4	95,3	1,455	0,999	148,2	132,5	1,225	0,998
Т3	94,4	328,0	1,435	0,991	124,8	371,8	1,307	0,999
Ts	134,5	369,5	0,290	0,976	209,4	568,2	0,203	0,975
Cupla	Caso 3				Caso 4			
	T_0 (°C)	<i>A</i> (°C)	$t_{0}(s)$	R^2	T_0 (°C)	<i>A</i> (°C)	$t_{0}(s)$	R^2
T ₁	97,3	173,8	0,393	0,992	138,3	353,6	0,632	0,989
T 2	170,4	179,3	1,033	0,996	230,6	293,6	1,002	0,997
T ₃	152,3	466,1	1,501	0,999	193,6	540,3	1,559	0,999
Ts	221,9	544,4	0,254	0,988	-	-	-	-

Tabla A-1. Resumen del ajuste exponencial de la ley de Newton de enfriamiento. Fuente: Elaboración propia.