

Caracterización de la reacción de oxidación superficial y su influencia sobre la absorción de radiación durante el proceso de temple superficial con láser para el acero 42CrMo4

Francisco Cordovilla^a, Jesús Domínguez^b, Paula Sancho^b, Ángel García-Beltrán^{a,✉}, José Luis Ocaña^a

^aUniversidad Politécnica de Madrid, Centro Láser (CLUPM). Edificio Tecnológico “La Arboleda”

Campus Sur U.P.M., Carretera de Valencia, km. 7,300 C.P. 28031 Madrid

^bIKERGUNE A.I.E., San Antolín 3, 20870 Elgoibar, Guipúzcoa, España

✉ Autor para la correspondencia: agarcia@etsii.upm.es

Enviado: 24 Abril 2015; Aceptado: 31 Enero 2016; Publicado on-Line: 21 Junio 2016

RESUMEN: El temple superficial con láser es un proceso en el que se depositan elevadas expectativas por sus innumerables ventajas en términos de calidad y productividad frente al temple por inducción. Su implantación efectiva, no obstante, se está viendo lastrada ante la falta de herramientas predictivas fiables y flexibles. Existen diversos modelos para el cálculo de temperaturas, aunque pocos realizan un tratamiento exhaustivo de la oxidación superficial y sus importantísimas implicaciones sobre la absorción de radiación láser. Este artículo adopta un modelo acoplado temperaturas/oxidación disponible en la literatura, utilizándolo, por primera vez, para la simulación de procesos sencillos llevados a cabo en distintas condiciones de potencia y velocidad, para el acero 42CrMo4. Dichas condiciones han sido reproducidas experimentalmente, registrando la temperatura máxima superficial y el espesor de óxido generado. Ambos resultados han mostrado un elevado grado de coincidencia con los resultados teóricos, avalando la fiabilidad y utilidad del modelo.

PALABRAS CLAVE: Absorción; Acero; Láser; Oxidación; Superficial; Temple

Citation / Cómo citar este artículo: Cordovilla, F., Domínguez, J., Sancho, P., García-Beltrán, A., Ocaña, J.L. (2016) “Caracterización de la reacción de oxidación superficial y su influencia sobre la absorción de radiación durante el proceso de temple superficial con láser para el acero 42CrMo4”. *Rev. Metal.* 52(2):e067. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.067>.

ABSTRACT: *Characterization of the surface oxidation reaction and its influence on the radiation absorption during the surface laser hardening process of the 42CrMo4 steel.* Surface laser hardening of steel is a process that produces an enormous interest due to its uncountable advantages in terms of quality and productivity against induction hardening. The effective implantation of this process, nevertheless, is being hampered because of the lack of reliable and flexible predictive tools. There are different models focused on the temperature calculation, though, few make a thorough analysis of the surface oxidation associated with the process and its important implications over the absorption coefficient. This work proposes and explains a coupled model temperature/oxidation available in literature, applied, for the first time, for the simulation of simple processes carried out with different conditions of power and speed, for the 42CrMo4 steel. These conditions have been reproduced experimentally, tracking the maximum surface temperature and the oxide thickness. Both results have shown a high degree of coincidence with theoretical predictions, confirming the capabilities and utility of the model.

KEYWORDS: Absorption; Hardening; Laser; Oxidation; Steel; Superficial

Copyright: © 2016 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial (by-nc) Spain 3.0 License.

1. INTRODUCCION

El temple superficial con láser es una técnica en la que un haz láser con las características adecuadas es utilizado como fuente térmica recorriendo la superficie de una pieza de acero con el objetivo de que bajo las zonas irradiadas, a lo largo de cierto espesor, se produzcan unas condiciones de calentamiento seguido de un auto-enfriamiento rápido del material que favorezcan la obtención de martensita (Ion, 2005). El alcance típico del tratamiento es de entre 1 y 3 mm, y está limitado por la posibilidad de generar ciclos térmicos adecuados a partir de cierta profundidad sin superar la temperatura de fusión del material en la superficie (Miokovik *et al.*, 2004).

Las aplicaciones del proceso de temple superficial con láser se encuentran en aquellos componentes cuyas solicitaciones en servicio requieren alguna de las propiedades mecánicas de la martensita, como dureza y resistencia al desgaste, en las zonas externas de los mismos, sin perder la elasticidad del material sin tratar. Este tipo de especificaciones se encuentran, por ejemplo, en los apoyos y muñequillas del cigüeñal de un motor alternativo donde la capa externa debe resistir la fricción asociada al movimiento relativo, mientras que el conjunto de la pieza debe ser capaz de soportar las cargas cíclicas correspondientes al funcionamiento del motor.

Uno de los fenómenos colaterales que tiene lugar durante la realización del proceso de temple superficial con láser es la oxidación de la superficie tratada (Nánai *et al.*, 1997; Pantsar y Kujanpää, 2006). Las elevadas temperaturas que se generan durante el calentamiento, de entre 900 °C y 1400 °C, aceleran la cinética de la reacción de oxidación entre el hierro y el oxígeno presente en el aire circundante, dando lugar a la formación de una película compuesta principalmente de Fe₃O₄ (Antonov *et al.*, 2002; Avery, 2002). El desarrollo de dicha película modifica la absorción de radiación láser, pudiendo experimentar un incremento de hasta el 40% respecto a las condiciones originales.

Debido al importante incremento de absorción asociado a la oxidación resulta muy conveniente realizar una consideración realista del fenómeno a la hora de configurar cualquier modelo térmico del proceso y para la determinación de las transformaciones metalúrgicas producidas como consecuencia del mismo.

El análisis teórico de las temperaturas producidas por el proceso de temple superficial con láser ha dado lugar a numerosos trabajos que abarcan desde la utilización de modelos simplificados como en Cordovilla-Baró *et al.* (2014), hasta modelos tridimensionales basados en el método de los elementos finitos (García-Beltrán *et al.*, 2007; Leung *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2007; García-Beltrán *et al.*, 2008; Bailey *et al.*, 2009). Sin embargo, estos trabajos, o bien utilizan un valor constante para

caracterizar la absorción, o bien plantean el incremento de absorción asociado a la oxidación como una función de la temperatura instantánea.

En los trabajos de Pantsar y Kujanpää (2004); Pantsar y Kujanpää (2006) se llevan a cabo sendos estudios experimentales relativos a la influencia sobre la absorción de distintas variables del proceso de temple superficial con láser, como la velocidad del proceso (tiempo de interacción) o la potencia del haz láser, dando una interpretación de los resultados basada en la dependencia temporal del crecimiento de la capa de óxido, que, no obstante, no está orientada a su implementación directa en un modelo físico/numérico del proceso.

El trabajo de Duley *et al.* (1979) introduce la noción de coeficiente acoplado para considerar simultáneamente la absorción propia del material base y la asociada a la oxidación.

Por su parte, las investigaciones llevadas a cabo por Nánai *et al.* (1997) ponen de manifiesto la importancia de las características particulares del calentamiento con láser, como los elevados gradientes térmicos, o la naturaleza electromagnética de la fuente térmica sobre los parámetros que caracterizan la cinética de la reacción química de oxidación para distintos metales, transcurriendo en condiciones alejadas del equilibrio, no haciéndose una consideración específica de las condiciones del temple superficial con láser.

El presente trabajo utilizará, con algunas modificaciones, el modelo acoplado temperaturas/oxidación desarrollado por Cordovilla *et al.* (2015), por primera vez, para procesos con un haz láser de distribución espacial sencilla (distribución uniforme), frente a condiciones de proceso variadas, para comprobar el alcance de la flexibilidad del modelo. Se considerará la reacción de oxidación, para el cálculo de espesor de película de óxido, transcurriendo en condiciones alejadas del equilibrio, con parámetros cinéticos, factor de frecuencia y energía de activación, dependientes de las condiciones del proceso, y ajustados en base a resultados experimentales específicos. A su vez, la función propuesta en el modelo original para relacionar el espesor de óxido con un incremento de absorción, ha sido reajustada en base a hipótesis adicionales, considerando novedosamente la posible presencia de una capa de óxido inicial en el proceso, así como un ángulo de incidencia aleatorio en la propagación de la radiación electromagnética en la interfaz material de base-óxido.

Finalmente, las distintas condiciones del proceso simuladas han sido reproducidas experimentalmente, permitiendo comparar la temperatura máxima superficial con la calculada por el modelo, así como la comparativa de los espesores de óxidos teóricos y experimentales. La coincidencia de ambos resultados ha servido para constatar la utilidad del modelo frente a condiciones de proceso variables.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El material considerado para llevar a cabo todos los estudios del presente trabajo ha sido el acero AISI 4140 equivalente a la denominación 42CrMo4 según la normativa europea (UNE-EN-10083-1, 2008). La utilización de este material se fundamenta en su amplio uso en aplicaciones de maquinaria industrial, donde el conjunto de solicitaciones a las que puede ser sometido indican, en una gran variedad de situaciones, el tratamiento de temple superficial con láser.

Los trabajos experimentales se han llevado a cabo sobre piezas cilíndricas de 64 mm de diámetro y 20 mm de ancho, conectadas a un eje de 30 mm de diámetro por el que se transmite un movimiento circular uniforme. Como fuente láser se ha utilizado un láser de diodo emitiendo a 900 ± 10 nm con una distribución uniforme. La estimación del orden del espesor de la capa de óxido formada tras el tratamiento se ha llevado a cabo mediante un equipo para la medida del espesor de recubrimientos no conductores sobre materiales conductores modelo TEC-CM20. La Fig. 1 muestra un esquema de la disposición del proceso experimental.

En los siguientes apartados se introducirán las leyes cinéticas para caracterizar los fenómenos de oxidación justificando la adopción de la ley utilizada para el proceso de temple superficial con láser. Conocida esta ley, el siguiente paso es asociar dicho espesor con un valor de absorción para lo cual se propondrá una función matemática. Posteriormente, los parámetros que definen dicha función serán concretados de cara a su aplicación en

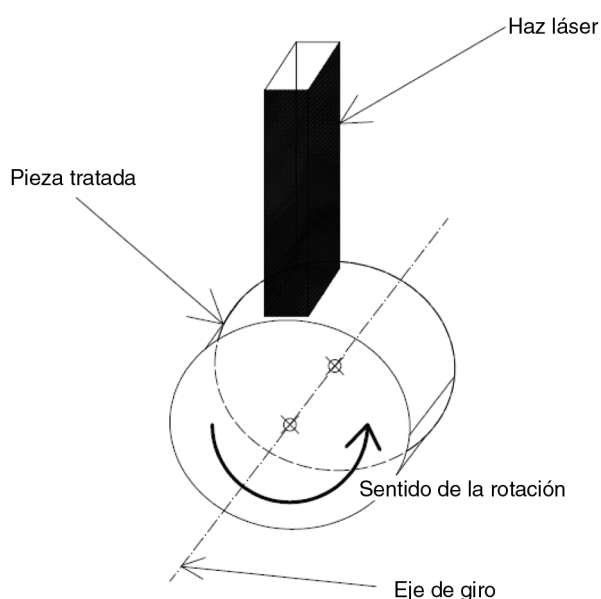


FIGURA 1. Representación esquemática del proceso experimental.

un modelo de temple superficial por láser orientado a la evaluación espacio-temporal de temperaturas.

2.1. Cinética de la reacción de oxidación

Es necesario determinar la ley que relaciona el espesor de la película de óxido formada, y , con el tiempo, t . Según Otero-Huerta (2012), la mayoría de los fenómenos de oxidación pueden ajustarse a una ley de tipo lineal, parabólica, logarítmica o asintótica.

La modelización lineal implicaría un crecimiento constante de la película de óxido, y por lo tanto, un aislamiento nulo, lo cual no se corresponde con la estructura porosa y agrietada observable en la capa. Por su parte, la modelización asintótica implicaría, a su vez, que la reacción ha de detenerse para un determinado espesor. Este comportamiento se asocia a una capa con propiedades íntegramente aislantes que tampoco se corresponde con la realidad, por su misma naturaleza porosa y agrietada. El comportamiento logarítmico tiene lugar en un intervalo de temperaturas en torno a 200 °C y está asociado a una velocidad de oxidación lenta debido a la baja difusividad iónica a esas temperaturas, en cualquier caso, alejadas de las temperaturas típicas del proceso de temple superficial con láser.

Debido a todas las consideraciones anteriores la ley cinética adoptada para modelizar la oxidación que tiene lugar durante el temple superficial con láser debe ser una ley tipo parabólico (Ec. (1)).

$$y = \sqrt{K_p \cdot t} \quad (1)$$

La constante cinética para la ley parabólica de oxidación es una función de la temperatura que viene dada por la conocida como ecuación de Arrhenius (Ec. (2)).

$$K_p = \frac{F_f \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}}{\rho^2} \quad (2)$$

En la Ec. (2) F_f representa lo que se conoce como factor de frecuencia; E_a , es lo que se conoce como energía de activación de la reacción; R es la constante universal de los gases ideales, ρ es la densidad del óxido y T la temperatura.

La energía de activación de una reacción química puede definirse como la energía mínima por unidad de materia para que pueda iniciarse dicha reacción (Avery, 2002). Si bien el mecanismo por el cual tiene lugar el comienzo de una reacción química, que puede denominarse como *iniciación*, se considera instantáneo en muchas situaciones, las elevadas velocidades de calentamiento características del temple superficial por láser (normalmente entre 1000 K s^{-1} y 4500 K s^{-1}) hacen que la energía térmica aportada por el haz láser tienda a sobre-elevar

la temperatura antes de que la fase de iniciación de la reacción haya culminado, iniciándose la reacción a una temperatura tanto más elevada respecto a las condiciones de equilibrio cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento (Cordovilla *et al.*, 2015).

Conforme a estas hipótesis se plantea la energía de activación dependiente funcionalmente del curso temporal de la irradiancia del haz láser hasta alcanzar el valor máximo. Esta dependencia funcional queda plasmada en la Ec. (3), donde se utiliza la notación ϕ para indicar dependencia funcional, la irradiancia es representada mediante el término I y t significa tiempo.

$$E_a = \phi \left[\frac{dI(t)}{dt} \right] \text{ si } I(t) \leq I_{\max} \quad (3)$$

La Ec. (3) permite obtener un valor global para la energía de activación que caracteriza el inicio de la reacción de oxidación superficial en función de la distribución y geometría del haz láser y de la velocidad del proceso.

El factor de frecuencia determina la tasa de crecimiento de la película de óxido una vez que la reacción ha superado la fase de iniciación.

En la ecuación de Arrhenius el factor de frecuencia representa la frecuencia de colisiones entre átomos durante el transcurso de la reacción química (Avery, 2002). Parece lógico establecer que cuanto mayor sea el valor de la irradiancia neta del láser aplicada sobre una región, más favorecida se verá la movilidad atómica y por lo tanto más elevado deberá ser el valor del factor de frecuencia.

Sin embargo, si para calcular el factor de frecuencia, una vez que la reacción de oxidación se ha iniciado, se tuviera en cuenta exclusivamente el valor de la irradiancia local, se estaría ignorando el hecho de que, según la Ec. (3), la energía de activación ha podido resultar distinta para haces similares en su región frontal y distintos en su parte trasera, y, por lo tanto, que la reacción habrá comenzado a una temperatura diferente (Cordovilla *et al.*, 2015).

Teniendo en cuenta tanto el valor de la irradiancia instantánea, como el de la energía de activación, el valor instantáneo del factor de frecuencia puede expresarse mediante una relación funcional como en la Ec. (4), donde el término ϕ_2 representa la dependencia funcional.

$$F_f = \phi_2 [I(t), E_a] \quad (4)$$

Los valores concretos tanto de la Ec. (3), como de la Ec. (4) deben determinarse para cada aplicación particular. En este trabajo, se presentarán los valores obtenidos para un acero 42CrMo4, verificados ante distintas condiciones de proceso.

Para una descripción detallada sobre la cinética de las reacciones químicas que transcurren en

condiciones alejadas del equilibrio puede consultarse el trabajo de Alvin *et al.* (2007).

2.2. Función para relacionar el espesor de óxido con el coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción es uno de los parámetros con mayor repercusión en el estudio térmico del proceso de temple superficial con láser. El valor total de dicho parámetro resulta de la combinación de efectos electromagnéticos de propagación y atenuación de las ondas en un medio conductor, al que se suma la acción de una rugosidad superficial incrementada como consecuencia del desarrollo de una película de óxido.

En el modelo desarrollado por Cordovilla *et al.* (2015), se lleva a cabo un estudio de la propagación de la radiación electromagnética en la interfaz material de base-óxido. Este análisis está cimentado sobre la hipótesis de que el material se encuentra inicialmente libre de óxido y que el ángulo de propagación en dicha interfaz se mantiene constante. En el presente trabajo se plantea el análisis de la absorción considerando una pequeña capa inicial de óxido, como corresponde a la mayoría de las aplicaciones industriales, así como un ángulo de incidencia aleatorio en la propagación de la radiación en la interfaz material de base-óxido.

El comportamiento de la radiación en la interfaz se ilustra esquemáticamente en la Fig. 2. El fenómeno por el cual la presencia de una capa de óxido aumenta la absorción total, A_T , se fundamenta en que la rugosidad de dicha capa tiene capacidad para retener, a través de múltiples reflexiones en su seno, una cantidad de radiación muy superior a la absorbida por el material de base en condiciones libres de óxido. Esta radiación retenida en la capa se propagará entre ella misma y la superficie del material de base a lo largo de múltiples reflexiones con un ángulo de incidencia aleatorio. Cabe, por lo tanto, la definición de dos tipos de eficiencias de retención de radiación por parte de la capa de óxido: a) capacidad para retener la radiación incidente desde el exterior, absorción inicial, $A_I(y)$, y b) capacidad para mantener en la interfaz la radiación retenida a lo largo de los múltiples reflexiones, $\mu_R(y)$, hasta su absorción en el material según las ecuaciones de Fresnel, o liberación total a través de la capa de óxido. Nótese que ambos tipos de eficiencia se hacen dependientes del espesor de película y . La Ec. (5) representa matemáticamente la secuencia de retención de radiación en la capa de óxido y los sucesivos reflexiones.

$$A_T = A_I(y) \cdot A_F(\theta_{90^\circ}) + R_F(\theta_{90^\circ}) \cdot \mu_R(y) \cdot A_I(y) \cdot A_F(\theta_{90^\circ}) \\ + R_F(\theta_{90^\circ})^2 \cdot \mu_R(y)^2 \cdot A_F(\theta_{90^\circ}) \cdot A_I(y) + \dots \quad (5)$$

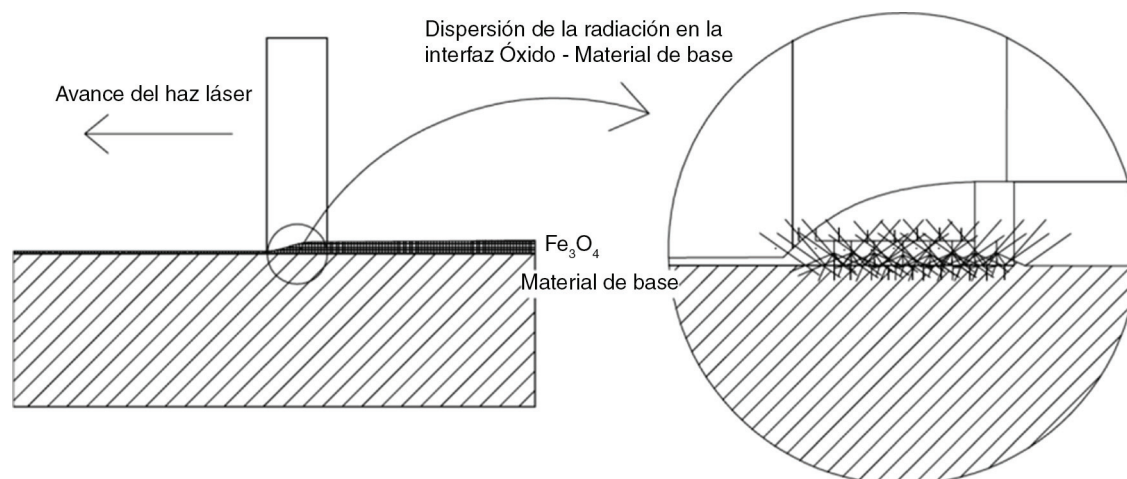


FIGURA 2. Esquema del proceso de absorción asociado a la película de óxido.

En la Ec. (5) los términos $A_F(\theta_{90^\circ})$ y $R_F(\theta_{90^\circ})$ representan la absorción y radiación respectivamente dadas por las conocidas como ecuaciones de Fresnel, para un ángulo de incidencia, θ , aleatorio entre 0° y 90° . La Ec. (5) se corresponde con una serie convergente de razón menor que 1 ($R_F(\theta_{90^\circ}) \cdot \mu_R(y) < 1$), cuya expresión general viene dada por la Ec. (6):

$$A_T = \frac{A_F(\theta_{90^\circ}) \cdot A_I(y)}{1 - R_F(\theta_{90^\circ}) \cdot \mu_R(y)} \quad (6)$$

Las características de la Ec. (6) son:

- i. Comportamiento asintótico en función de $\mu_r(y)$, coherente con el hecho observable de que la absorción está limitada al 100% por mucho que crezca la película de óxido.
- ii. Asume la presencia inicial de una capa de óxido, que es la que realiza la retención primaria de radiación. Si el espesor de la capa es muy pequeño, se asume que el valor de $A_I(y)$ se hace igual a 1, predominando el efecto de la absorción directa por parte del material de base (comportamiento no lineal de la variable $A_I(y)$).
- iii. Desde la incidencia de una determinada cantidad de energía hasta completar su absorción máxima posible, se considera constante el espesor de óxido, debido a que el recorrido de la luz es mucho más rápido que la reacción química.
- iv. En lugar de considerar un valor de absorción directamente dependiente de la película de óxido, se considera una eficiencia de redirección que, dependiendo de la radiación reflejada por el material, determinará el valor de A_T final en cada situación.
- v. Los valores de $A_F(\theta_{90^\circ})$ y $R_F(\theta_{90^\circ})$ se calculan de forma sencilla asumiendo que cualquier ángulo entre 0° y 90° resulta equiprobable.

2.3. Modelo acoplado temperaturas/oxidación

En esta sección se desarrollará un modelo térmico sencillo, basado en el método de los elementos finitos, orientado a la evaluación espacio-temporal de temperaturas en el proceso de temple superficial con láser. El modelo incorpora el cálculo de la capa de óxido y la absorción asociada, conforme a los conceptos desarrollados en las secciones anteriores.

Se considera un haz láser recorriendo con velocidad constante la superficie de la pieza tratada. En estas condiciones se resolverá la ecuación general de transmisión de calor, sobre el volumen de la pieza estudiada, acompañada por las condiciones de contorno que permitan garantizar una representación realista del fenómeno.

La Ec. (7) representa la formulación utilizada para el fenómeno general de transmisión de calor, donde el término Q hace referencia a la fuente de calor externa, dotada de movimiento.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + Q \quad (7)$$

Los términos ρ , C_p , y κ representan respectivamente la densidad, el calor específico y la conductividad térmica del material, todas ellas consideradas dependientes de la temperatura usando la metodología para el cálculo de propiedades termo-físicas de acuerdo a Miettinen (1997).

La Ec. (8) considera una condición de contorno de convección para representar el intercambio de calor entre el aire y la superficie caliente de la pieza.

$$\kappa \cdot \nabla T = h(T_{amb} - T) \quad (8)$$

El término h en la Ec. (8) es el coeficiente de película, función de la velocidad relativa entre el aire y la pieza.

La Ec. (9) indica el fenómeno de radiación térmica desde la superficie caliente del material.

$$\kappa \cdot \nabla T = \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T^4) \quad (9)$$

El término σ representa la constante de Stefan-Boltzmann para la radiación con un valor dado por la Ec. (10):

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4} \quad (10)$$

El término ε representa la emisividad del material. Se adoptará un valor constante de $\varepsilon = 0,8$, determinado experimentalmente para el acero 42CrMo4, mediante el método de la esfera integradora (Kechemair y Luneville, 1987).

Finalmente, el término correspondiente a la fuente de calor externa, Q , de la Ec. (7), se calculará a partir del valor de la irradiancia neta del haz láser, I , definida como la potencia del láser, P , por unidad de área, S , multiplicada por el valor de la absorción total en cada instante, $A_T(t)$, en las Ecs. (11) y (12).

$$Q = A_T(t) \cdot I \quad (11)$$

$$I = \frac{P}{S} \quad (12)$$

El coeficiente de absorción total que forma parte de la definición de la fuente térmica externa constituye el nexo de unión entre el cálculo de temperaturas y el desarrollo de la película de óxido en la superficie del material tratado.

La siguiente sección muestra los resultados de algunos procesos llevados a cabo con distintos parámetros utilizando el presente modelo acoplado, analizándose la comparativa con los correspondientes resultados experimentales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presente sección muestra los parámetros cinéticos obtenidos para distintas pruebas en función de sus respectivas condiciones de proceso, así como el valor de la absorción máxima total para el acero 42CrMo4.

Posteriormente, se detallarán los ciclos térmicos puntuales y la evolución temporal de la película de óxido puntual para tres pruebas especialmente representativas, obtenidos ambos resultados aplicando el modelo descrito en la sección 2. Estos resultados pondrán de manifiesto, por primera vez, los valores típicos del espesor de película de óxido, y su desarrollo dinámico en relación a la evolución temporal de la temperatura superficial.

3.1. Caracterización de la energía de activación y el factor de frecuencia para el acero 42CrMo4

Los parámetros cinéticos han sido ajustados mediante un proceso iterativo, en el que partiendo de valores de referencia de acuerdo a Pryor *et al.* 1986, Nánai *et al.* (1997), Abuluwefa (2012), para la energía de activación y el factor de frecuencia de reacciones en condiciones próximas al equilibrio, se han ido modificando conforme a las hipótesis establecidas, comparando los cursos de temperaturas de un modelo térmico sencillo que incorpora la cinética de la oxidación, con resultados experimentales, hasta conseguir la coincidencia de los cursos térmicos teóricos.

La Tabla 1 sintetiza los valores propuestos, obtenidos en el presente estudio, para distintas condiciones de proceso. En el caso de la energía de activación los valores calculados muestran un buen ajuste para una función tipo asintótico en función del curso temporal de la irradiancia, (coeficiente de correlación 0,9), por lo que se adopta esa función matemática para su integración en los cálculos numéricos. La función muestra una asíntota para un valor aproximado de $2,2 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$, lo cual más que como un valor concreto, debe interpretarse como una tendencia a limitarse el efecto de la rapidez del calentamiento, a partir de valores elevados.

En la ecuación para el cálculo de F_f , Ec. (4), los valores de $I(t)$, y de E_a , han sido ajustados mediante una función polinómica de grado 2 para E_a , y I para I_{Med} . En este caso la forma matemática de la función empleada para el ajuste da una menor idea del fenómeno físico que tiene lugar, debido a su mayor complejidad y cantidad de variables implicadas.

Respecto a los valores de $A_F(\theta_{90^\circ})$ y $R_F(\theta_{90^\circ})$ se obtienen mediante las ecuaciones de Fresen,

TABLA 1. Parámetros de proceso y valores cinéticos correspondientes

Potencia (W)	Velocidad de proceso (mm min ⁻¹)	I _{Max} (W cm ⁻²)	dI/dt (W cm ⁻² s ⁻¹)	E _a (J mol ⁻¹)	I _{Med} (W cm ⁻²)	F _f (kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹)
2070	200	2089	940	55000	297	0,1
5700	650	4025	3640	190000	317	2000
6000	1000	3688	5257	208000	324	1200
3500	600	3524	5515	209000	508	87000
4930	1000	4531	11819	219000	622	95000

asumiendo que la probabilidad de que la incidencia se produzca con cualquier ángulo entre 0° y 90° es la misma. Los valores de la eficiencia de redirección $\mu_R(y)$, y de la absorción inicial de la película de óxido $A_I(y)$, se han estimado considerando que el espesor de película máximo medido, en el presente trabajo, para las pruebas de temple con láser realizadas ha sido de $30 \mu\text{m}$, que el efecto de la oxidación empieza a resultar significativo a partir de una capa de óxido de $5 \mu\text{m}$, y que la absorción máxima total documentada en un acero 42CrMo4 es próxima al 75% (Pantsar y Kujanpää, 2004).

Además de su influencia sobre la absorción, cuantificada mediante la Ec. (6), los valores puestos de manifiesto a lo largo del presente trabajo dan una idea de la cantidad de material perdido o transformado en forma de óxido durante el tratamiento. Esa información puede resultar de vital importancia a la hora de evaluar posteriores pos-procesados de la pieza, de mecanizado o decapado, sobre los espesores de material que puede ser eliminado o su influencia sobre las tolerancias del proceso.

De forma orientativa, la Tabla 2 muestra el valor medio, y_{med} , y la desviación típica, $\sigma(y)$, del espesor de película de óxido obtenido mediante la técnica del análisis de impedancia, para pruebas realizadas a velocidades de 200, 600 y 1000 mm min^{-1} . Estos resultados proporcionan un orden de magnitud con los que comparar las predicciones del modelo en base a la precisión de la técnica experimental empleada.

3.2. Resultados del modelo acoplado temperaturas/oxidación

A continuación se muestran los resultados detallados de tres de los procesos utilizados para determinar los parámetros cinéticos. Se considerarán distintas condiciones de velocidad de proceso y de potencia con el objetivo de caracterizar la oxidación asociada tanto a condiciones de calentamiento relativamente lentas, como a calentamientos más acelerados. En todos los casos se utiliza un haz tipo rectangular de dimensiones $16 \text{ mm} \times 5,5 \text{ mm}$. Las condiciones concretas de cada prueba se sintetizan en la Tabla 3.

Se plantea la representación conjunta de la evolución de las temperaturas y de la capa de óxido prevista por el modelo. Este formato permite correlacionar de forma gráfica la temperatura superficial con el desarrollo de la película de óxido, favoreciendo la comprensión del proceso.

La Fig. 3 muestra los ciclos térmicos de distintos puntos equiespaciados bajo superficie en un mismo radio cada $0,5 \text{ mm}$ y el desarrollo de la película de óxido. Como corresponde a una prueba realizada con una velocidad relativamente lenta (200 mm min^{-1}), el tiempo de interacción, durante el cual la temperatura permanece por encima de la

TABLA 2. Valor medio del espesor de película de óxido y desviación típica para pruebas realizadas con distintas condiciones de velocidad de proceso

	y_{med} (μm)	$\sigma(y)$ (μm)
Pruebas a 200 mm s^{-1}	23	5
Pruebas a 600 mm s^{-1}	11	4
Pruebas a 1000 mm s^{-1}	7	3

TABLA 3. Condiciones de proceso de las pruebas utilizadas para validar el modelo

Prueba	Velocidad de proceso (mm s^{-1})	Potencia (W)	T_{Max} Superficial Exp. ($^\circ\text{C}$)
1	200	2070	1233
2	600	3500	1253
3	1000	4930	1234

temperatura crítica ($727 \text{ }^\circ\text{C}$), es considerable tanto en superficie, como en las primeras décimas de mm bajo la misma. El error relativo referido a la temperatura máxima en superficie es del 2% (ver datos disponibles en la Tabla 3). Respecto al desarrollo de la película de óxido, en concordancia con la baja velocidad del proceso y el elevado tiempo de interacción, se obtiene un espesor en torno a los $17 \mu\text{m}$, próximo al valor máximo esperable.

Comparando el curso térmico superficial y la evolución temporal de la película de óxido, puede apreciarse que el comienzo del crecimiento significativo de la capa de óxido tiene lugar a una temperatura en torno a los $500 \text{ }^\circ\text{C}$ mientras que su estabilización tiene lugar, una vez superada la temperatura máxima superficial, a unos $700 \text{ }^\circ\text{C}$. El hecho de que ambas temperaturas hayan resultado diferentes puede asociarse con el comportamiento parabólico de crecimiento de la capa, que considera cierto carácter aislante, y por lo tanto, des-acelerador de la cinética de la reacción cuando el espesor ya ha alcanzado cierto valor.

La Fig. 4 muestra los ciclos térmicos correspondientes a un proceso realizado a 600 mm min^{-1} junto con el crecimiento de la película de óxido bajo el centro del haz láser. A diferencia de la Fig. 3, en este caso el tiempo de interacción resulta mucho menor y consecuentemente la penetración del tratamiento también lo es. La realimentación de la absorción con valores asociados al espesor de la película de óxido ha arrojado un error relativo nuevamente del 2% referido a la temperatura máxima.

Asimismo, la Fig. 4, muestra un espesor de película de óxido de unos $7 \mu\text{m}$, menor que en el caso de la prueba 1, como consecuencia del menor tiempo de interacción asociado a la mayor velocidad de proceso.

En el caso de la prueba 2 el comienzo de la reacción tiene lugar a una temperatura apreciablemente

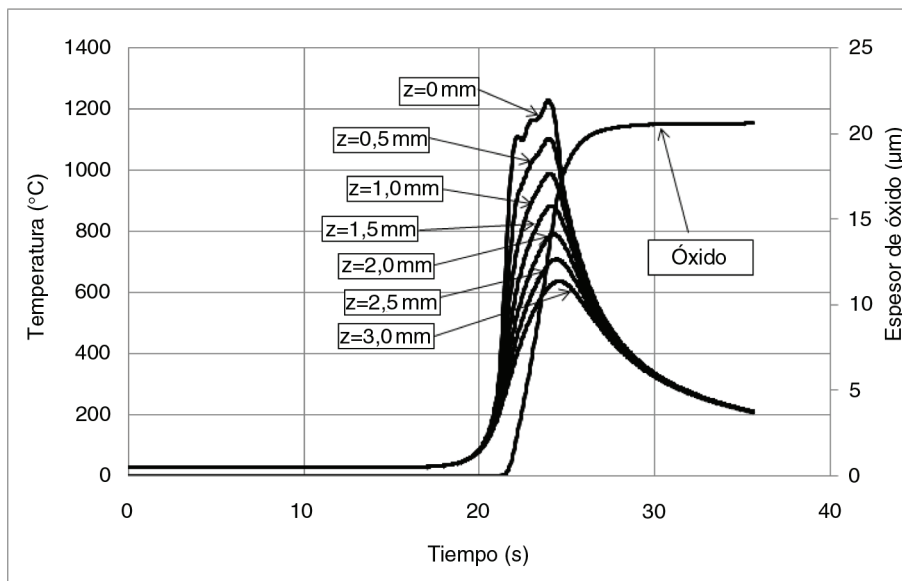


FIGURA 3. Ciclos térmicos de un punto bajo las condiciones de la prueba 1 (eje vertical izqda.) y evolución del espesor de película (eje vertical dcha.).

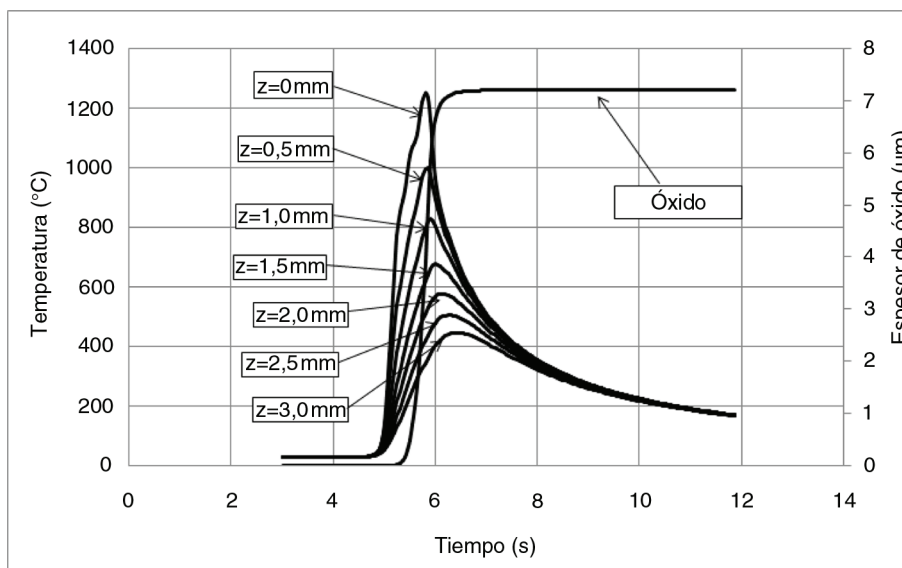


FIGURA 4. Ciclos térmicos de un punto bajo las condiciones de la prueba 2 (eje vertical izqda.) y evolución del espesor de película (eje vertical dcha.).

superior que la determinada para la prueba 1, unos 650 °C. Este hecho resulta totalmente coherente con las hipótesis establecidas, habiendo transcurrido el proceso a mayor velocidad, y por lo tanto mediante un proceso de calentamiento más repentino. El mayor valor de energía de activación asociado, ha dado lugar a una temperatura superior. Al igual que en el caso anterior la reacción se estabiliza para una temperatura superior a la que comenzó.

La Fig.5 representa los ciclos térmicos y el espesor de película obtenidos bajo las condiciones

correspondientes a la prueba 3. En este caso la velocidad de proceso relativamente elevada, 1000 mm min⁻¹, da lugar a un tiempo de interacción reducido, y a una penetración pequeña del tratamiento. Otra vez el error relativo referido a la temperatura máxima en superficie está en el entorno del 2%, validando los resultados para realizar cualquier tipo de cálculo metalúrgico posterior, para los que la precisión de los cursos térmicos resulta crítica.

La capa de óxido calculada es también reducida, tal y como se muestra en la misma Fig. 5, alrededor

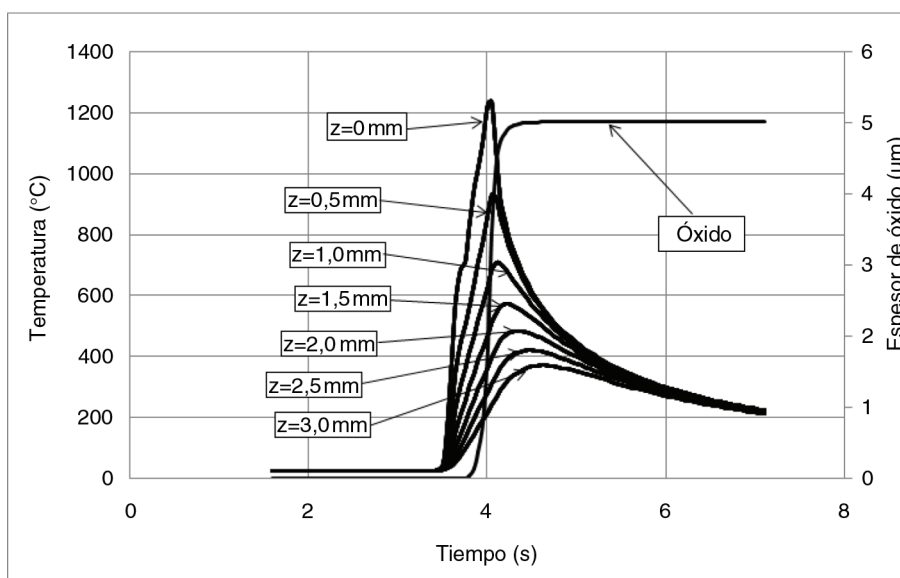


FIGURA 5. Ciclos térmicos de un punto bajo las condiciones de la prueba 3 (eje vertical izqda.) y evolución del espesor de película (eje vertical dcha.).

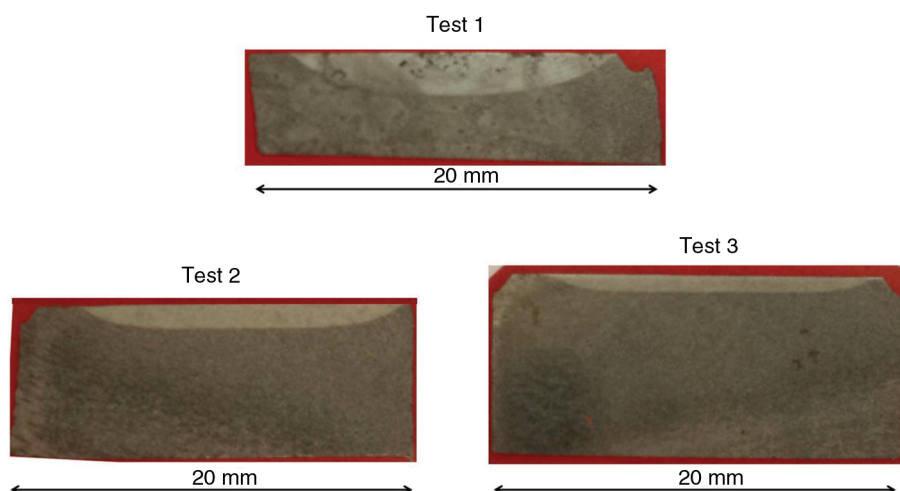


FIGURA 6. Sección transversal pulida y atacada de las muestras experimentales tratadas correspondientes a los tests 1, 2 y 3.

de unos 5 μm , obteniéndose, no obstante una reducción menor respecto a la prueba 2, que entre ésta y la prueba 1.

En relación a las temperaturas para el comienzo de la oxidación, la prueba 3 arroja el valor más alto de todos, alrededor de los 775 $^{\circ}\text{C}$ en la superficie.

Finalmente, la Fig. 6 muestra la sección transversal pulida y atacada correspondiente a las probetas de los tres tests desarrollados en la presente sección. Esta imagen permite tener una idea del alcance de la transformación martensítica de cada una de las pruebas, y puede ser utilizada como referencia experimental para comparar con el cálculo de las transformaciones metalúrgicas que se puedan

obtener con los resultados térmicos presentados en este trabajo.

Más allá de la trascendencia física sobre la caracterización del desarrollo de la película de óxido en función de la condiciones de calentamiento, cabe poner de manifiesto su utilidad para una aplicación práctica del proceso. De este modo, para el caso de procesos en los que la potencia sea controlada automáticamente, mediante la realimentación de los valores de temperatura, conocidas la velocidad del proceso y la distribución energética del haz láser, pueden utilizarse los datos presentados en este trabajo, para estimar las condiciones de absorción de la superficie a tratar, ayudando a una calibración

del sistema de control de potencia que prevea de antemano la evolución del espesor de óxido sobre la superficie.

Asimismo, para el tratamiento de superficies extensas con pasadas del haz láser solapadas entre sí, el método de cálculo presentado en este trabajo permite calcular las condiciones superficiales de oxidación que va a encontrar la segunda pasada, al transcurrir sobre zonas tratadas por las regiones laterales del haz durante la primera, permitiendo un reajuste fundamentado de las condiciones del proceso.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo ha desarrollado los conceptos necesarios para una aproximación realista al fenómeno de la oxidación durante el proceso de temple superficial con láser, incorporando la dependencia de los parámetros cinéticos, energía de activación y factor de frecuencia, con las condiciones del proceso y del haz láser utilizado. Todos estos conceptos se han orientado a su incorporación en un modelo para calcular la evolución y distribución de temperaturas asociadas al proceso, reproduciéndose experimentalmente las pruebas simuladas y comparando la temperatura máxima superficial en la realidad con la predicha por el modelo. De forma sintética las aportaciones del trabajo son:

- Se ha puesto de manifiesto la importancia del fenómeno de la oxidación superficial durante el proceso de temple superficial con láser.
- Se ha identificado la ley cinética que caracteriza el crecimiento de la capa de óxido.
- Se ha identificado la relación entre parámetros que caracterizan la cinética de la reacción de oxidación, energía de activación y factor de frecuencia, con las características del proceso.
- Se ha planteado una función para asociar el valor instantáneo de la película de óxido con el valor de absorción superficial, atendiendo a consideraciones teóricas y experimentales.
- Se ha desarrollado y aplicado un modelo acoplado temperaturas/oxidación que ha mostrado capacidad para predecir la temperatura máxima obtenida en condiciones experimentales similares a las simuladas, así como obtener valores para el espesor de película de óxido que entran dentro del orden de magnitud de las medidas experimentales.
- La precisión de los resultados arrojados por el modelo, relativos a la temperatura superficial y al espesor de película de óxido, permiten plantear su aptitud para aplicaciones de predicción de los cambios metalúrgicos inducidos por el proceso.

Como posibles mejoras orientadas al perfeccionamiento y a la aplicación práctica del modelo cabe destacar:

- El desarrollo de una metodología específica y precisa para la determinación del espesor de óxido formado durante el temple superficial con láser, capaz de mejorar las medidas realizadas con el equipo utilizado para el presente trabajo, abundando en la caracterización precisa de todos los componentes presentes en dicha capa de óxido.
- Aplicación del modelo acoplado temperaturas/oxidación para el cálculo de las fracciones de fases metalúrgicas producidas tanto durante las fases de calentamiento y enfriamiento durante el temple superficial con láser, utilizando parámetros típicos del proceso, como los presentados de forma novedosa en el presente trabajo.
- Profundizar en la comprensión de los fenómenos subyacentes a las tendencias y funciones asignadas para los parámetros cinéticos, energía de activación y factor de frecuencia, en función de las condiciones del proceso.
- Utilizar sistemas para la medida de temperaturas bajo superficie (termopares), a fin de validar las predicciones hechas por el modelo sobre evolución espacio-temporal de las temperaturas en puntos no superficiales.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de investigación que sirve de base al presente artículo se ha desarrollado en el marco del Proyecto de investigación LEIA, financiado por el CDTI (Proyecto IDI-111198).

REFERENCIAS

- Alvin, P., Penner, A.P., Rakhil C.B., Wendell, F. (2007). Activation energy and non-equilibrium effects in thermal reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 9 (3), 371–377. <http://dx.doi.org/10.1002/kin.550090306>.
- Abuluwefa, H.T. (2012). Kinetics of high temperature oxidation of High Carbon Steels in Multi-component gases approximating industrial steel reheat furnace atmospheres. *Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientist (IMECS 2012)*, Hong Kong, pp. 1664–1668.
- Antonov, V., Iordanova, I., Gurkovsky, S. (2002). Investigation of surface oxidation of low carbon sheet steel during its treatment with Nd:Glass pulsed laser. *Surf. Coat. Tech.* 160 (1), 44–53. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00344-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00344-4).
- Avery, H.E. (2002). *Cinética química básica y mecanismos de reacción, Cap. IV: Dependencia de la velocidad con la temperatura*, Editorial Reverté, Barcelona, España, pp. 51–61.
- Bailey, N.S., Tan, W., Shin, Y.C. (2009). Predictive modeling and experimental results for residual stresses in laser hardening of AISI 4140 steel by a high power diode laser. *Surf. Coat. Tech.* 203 (14), 2003–2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.01.039>.

- Cordovilla-Baró, F., García-Beltrán, A., Ocaña-Moreno, J.L. (2014). Aplicación de modelos simplificados para la determinación de ventanas de trabajo para el temple de aceros por láser. *Dyna* 89 (5), 533–541. <http://dx.doi.org/10.6036/7079>.
- Cordovilla, F., García-Beltrán, A., Domínguez, J., Sancho, P., Ocaña, J.L. (2015). Numerical-experimental analysis of the effect of surface oxidation on the laser transformation hardening of Cr–Mo steels. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1236–1243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.143>.
- Duley, W.W., Semple, D.J., Morency, J.P., Gravel, M. (1979). Coupling coefficient for cw CO₂ laser radiation on stainless steel. *Opt. Laser Technol.* 11 (6), 313–316. [http://dx.doi.org/10.1016/0030-3992\(79\)90008-2](http://dx.doi.org/10.1016/0030-3992(79)90008-2).
- García-Beltrán, A., Marín, L.F., Ocaña, J.L. (2007). Análisis de la influencia del factor de solapamiento en el tratamiento térmico de superficies extensas de aceros por láser. *Rev. Metal.* 43 (4), 284–293. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i4.74>.
- García-Beltrán, A., Ocaña, J.L., Molpeceres, C.L. (2008). TEM-PLUM: A process adapted numerical simulation code for the 3D predictive assessment of laser surface heat treatments in planar geometry. *WSEAS Transactions on Computers* 7 (2), 65–74.
- Ion, J.C. (2005). *Laser processing of engineering materials. Principles, procedure and industrial application. Chapter 9: Surface Hardening*, Elsevier, Oxford, pp. 221–249.
- Kechemair, D., Luneville, E. (1987). *Modelisation de la tempre superficielle des aciers par laser CO₂ continu*. Rapport, Établissement Technique Central de L'Armement (É.T.C.A.), France.
- Leung, M.K.H., Man, H.C., Yu, J.K. (2007). Theoretical and experimental studies on laser transformation hardening of steel by customized beam. *Int. J. Heat Mass Tran.* 50 (23–24), 4600–4606. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.03.022>.
- Miettinen, J. (1997). Calculation of solidification-related thermophysical properties for steels. *Metall. Mater. Trans. B* 28 (2), 281–297. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-997-0095-2>.
- Miokovik, T., Schwarzer, J., Schulze, V., Vöhringer, O., Löhe, D. (2004). Description of short time phase transformations during the heating of steels based on high-rate experimental data. *J. Phys. IV France* 120, 591–598. <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:2004120068>.
- Nánai, L., Vajtai, R., George, T.F. (1997). Laser-induced oxidation of metals: state of the art. *Thin Solid Films* 298 (1–2), 160–164. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09390-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09390-X).
- Oliveira, F.L.G., Andrade, M.S., Cota, A.B. (2007). Kinetics of austenite formation during continuous heating in low carbon steel. *Mater. Charact.* 58 (3), 256–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.04.027>.
- Otero-Huerta, E. (2012). *Corrosión y degradación de materiales. Cap.: Cinética de corrosión a alta temperatura* (2ª Ed.), Editorial Síntesis, Madrid, pp. 283–299.
- Pantsar, H., Kujanpää, V. (2004). Diode laser beam absorption in laser transformation hardening of low alloy steel. *J. Laser Appl.* 16, 147–153. <http://dx.doi.org/10.2351/1.1710879>.
- Pantsar, H., Kujanpää, V. (2006). Effect of oxide layer growth on diode laser beam transformation hardening of steels. *Surf. Coat. Tech.* 200 (8), 2627–2633. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.001>.
- Pryor, A., Réquíz, R., Berrocal, A., Miranda, A. (1986). Comportamiento a la oxidación a altas temperaturas de un acero AISI 316 modificado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 6 (1–2), 55–61.
- UNE-EN-10083-1 (2008). Aceros para temple y revenido. Parte 1: Condiciones técnicas de suministro, AENOR, Madrid, España.