

## Tratamiento térmico de materiales en el Horno Solar de la PSA: líneas actuales de actividad

I. CAÑADAS, D. MARTÍNEZ, J. RODRÍGUEZ  
CIEMAT-Plataforma Solar de Almería

La energía solar concentrada permite proporcionar de forma controlada altas densidades de flujo energético con un amplio espectro de longitudes de onda mediante el uso de hornos solares, cuyo diseño permite alcanzar velocidades de calentamiento muy altas y temperaturas de hasta 3500°C. Los hornos solares, por sus características, son especialmente adecuados para aplicaciones que conlleven la transformación o síntesis de materiales, siendo instalaciones dedicadas a la investigación en los campos de tratamiento y caracterización de materiales y procesos químicos. Durante el año 2001 en el Horno Solar de la Plataforma Solar de Almería se han realizado varias campañas de ensayos en colaboración con distintos centros de investigación europeos dentro del programa IHP de la Comisión Europea, abordándose diversas líneas de trabajo que han vuelto a demostrar la viabilidad y potencialidad del uso de los hornos solares para el tratamiento de materiales.

*Palabras Clave: Energía solar. Tratamiento superficial. Energías renovables. Tratamiento de materiales a alta temperatura*

### Materials Thermal Treatment at Plataforma Solar de Almería Solar Furnace: Current Activity Lines

Concentrated solar energy gives controlled high flux density with a wide wavelength spectrum by means of solar furnaces, which design allows to attain very high heating rates and very high temperatures up to 3500 K. Solar furnaces are specially suitable for transformation or synthesis process, these installations are devoted to research in the fields of material characterization and treatment as well as chemical processes.

During 2001, several test campaigns have been carried out in the Solar Furnace at the Plataforma Solar de Almería in collaboration with different European research institutes, under the umbrella of the European Commission's Improving Human Potential Programme. Thus different lines of work have been launched demonstrating the feasibility and potential use of solar furnaces for such R&D field.

*Keywords: Solar energy. Surface treatment. Renewable energies. High temperature material treatment*

## 1. INTRODUCCIÓN

Con objeto de estudiar y desarrollar nuevos procesos para el tratamiento de materiales y de potenciar fuentes de energía que preserven los recursos energéticos disponibles y respeten el medio ambiente, en la Plataforma Solar de Almería se investiga el uso de una fuente energética renovable como la radiación solar concentrada para su aplicación en nuevos procesos de tratamiento térmico de materiales.

La instalación en la que se llevan a cabo estos procesos es el Horno Solar de la Plataforma Solar de Almería, cuyo diseño permite, en teoría, alcanzar una temperatura de cuerpo negro de 3.500 °C. Los Hornos Solares son especialmente adecuados para ensayos a muy altas

temperaturas ( $T > 1.000^{\circ}\text{C}$ ) y también para aquellos en los que el aporte energético sea necesario en forma de choque térmico. Ésto se debe a que la radiación solar, que raramente excede de  $0,1 \text{ W/cm}^2$ , una vez concentrada puede llegar a alcanzar valores por encima de  $1.000 \text{ W/cm}^2$  aplicables de manera casi instantánea sobre la muestra a ensayar.

El campo de aplicación de este tipo de hornos comprende principalmente los ensayos de materiales, tanto en condiciones ambientales como en atmósferas controladas y vacío, y experimentos de química solar, mediante receptores conectados a reactores químicos.

La estructura básica de la instalación se muestra en la figura 1;

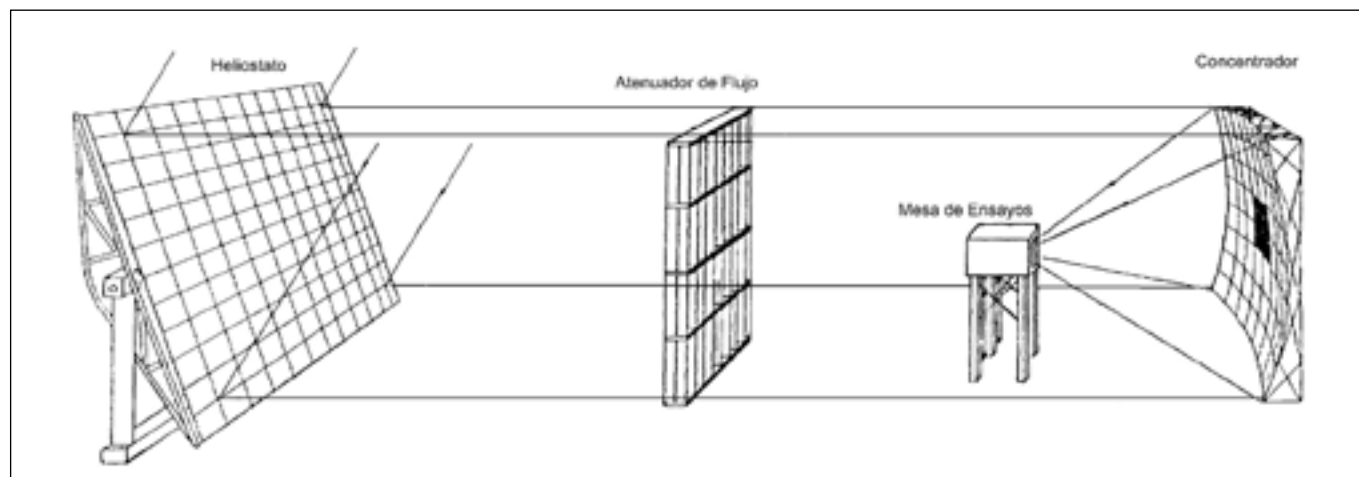


Figura 1 Esquema funcional del Horno Solar

consta esencialmente de un heliostato (espejo móvil) plano que realiza seguimiento solar continuo, un espejo parabólico concentrador, un atenuador o persiana y la zona de ensayos situada en el foco del concentrador.

El espejo captador plano refleja los rayos solares paralelos y horizontales sobre el disco parabólico, el cual los vuelve a reflejar concentrándolos en su foco (área de ensayos). La cantidad de luz incidente se regula mediante el atenuador de flujo, situado entre el concentrador y el heliostato. Bajo el foco se encuentra una mesa de ensayos con movimiento en las tres dimensiones espaciales lo que permite posicionar las probetas con gran exactitud en el foco.

El Horno Solar de la PSA dispone además de dos cámaras de vacío, de aproximadamente 10 y 50 litros cada una, que proporcionan las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo las diferentes investigaciones ya que, además de trabajar en vacío en un rango de presiones comprendido entre 1 mTorr y 1,5  $\mu$ Torr, disponen de un sistema de preparación de gases que permite preparar mezclas de gases, mantener la presión de gas requerida durante el experimento, regenerar la cámara de alto vacío y cargar y descargar el nitrógeno líquido de la bomba de alto vacío. Dispone además de un sistema de refrigeración por agua que mantiene la temperatura de todos los elementos de la cámara de vacío a 20°C en cualquier régimen de iluminación mediante luz concentrada.

En este tipo de cámaras la radiación solar concentrada incide directamente sobre la superficie de la muestra a tratar a través de una ventana, generalmente de cuarzo, de forma que el tiempo necesario para alcanzar la temperatura deseada depende de la densidad de flujo incidente sobre la muestra a ensayar y de las características propias del material.

El llamado Mapa de Flujo (figura 2) es la principal señal de identidad de este tipo de instalaciones. Es una pequeña zona espacial alrededor del foco geométrico del paraboloide donde la concentración de flujo es máxima. Un valor orientativo de su profundidad a lo largo del eje óptico puede ser de alrededor de 1 m mientras que el diámetro de los distintos planos focales perpendiculares al eje óptico dentro de esa región puede variar entre un diámetro máximo de 75 cm y un mínimo de unos pocos cm; en el actual Horno Solar de la PSA el diámetro del foco es aproximadamente de 23 cm.

Podemos enumerar las principales ventajas de los hornos solares frente a otros sistemas para el tratamiento superficial de materiales, como concentradores de arco eléctrico y láseres, como las siguientes:

- Procesan de una vez superficies mucho mayores que con otros procedimientos.
- Permiten aplicar pulsos cortos con rápidas velocidades de calentamiento.
- Suponen un mínimo impacto ambiental y tiene un alto rendimiento en la conversión energética.
- Poseen espectro idóneo para materiales que absorben en el visible, evitando recubrimientos especiales.

Por otro lado, se pueden enumerar como limitaciones las siguientes:

- Intermitencia del aporte energético
- La intensidad varía a lo largo del día.

## 2. LÍNEAS DE ACTIVIDAD

El Horno Solar de la PSA está involucrado en el 'Programa de Mejora del Potencial Humano' (IHP) de la DGXII de la Comisión Europea, siendo instalación anfitriona para grupos de investigación procedentes de otros países europeos. Durante el año 2001 se han realizado varias campañas de ensayos en colaboración con distintos centros de investigación europeos, en las que se han abordando las siguientes líneas de trabajo:

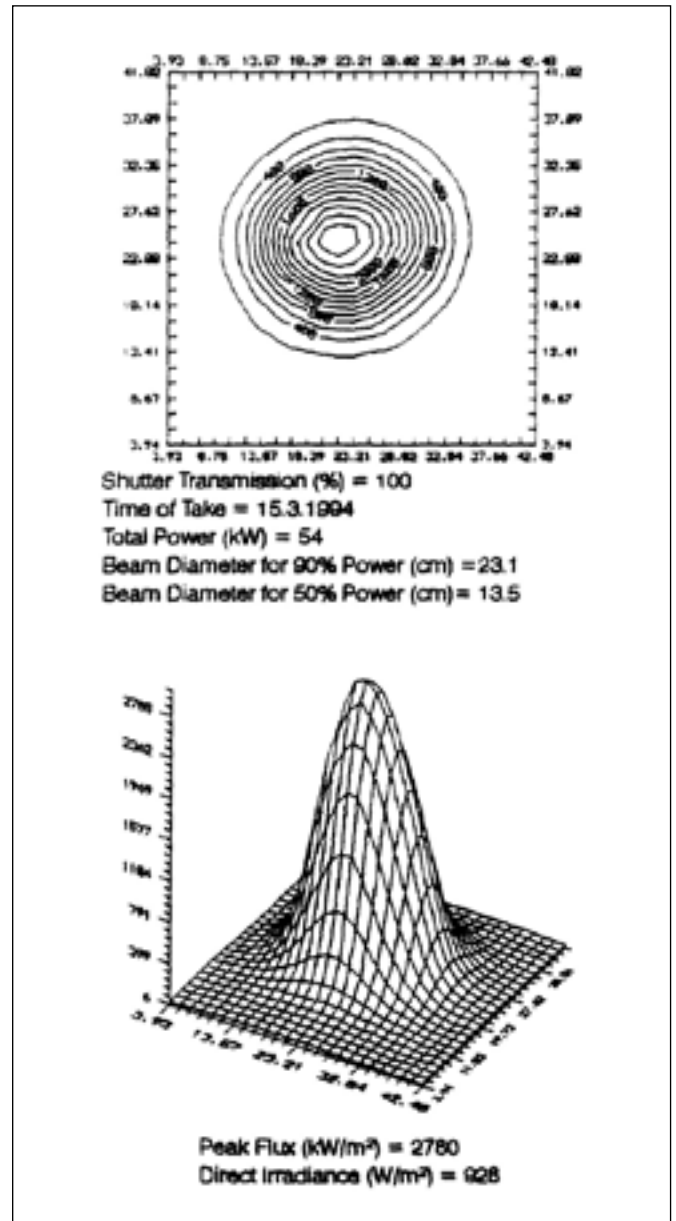


Figura 2 de Flujo en la Región Focal del Horno Solar de la PSA

- Síntesis de películas delgadas de YSZ a partir de Zr e Y.
- Estudio del comportamiento termomecánico de nuevos recubrimientos multicapa de composite.
- Obtención de carburos y carbonitruros de silicio.
- Estudio del comportamiento de las herramientas de corte forjadas en caliente.

### 2.1. Lithuanian Energy Institute

#### 2.1.1. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE YSZ MEDIANTE RECOCIDO SOLAR DE ESTRUCTURAS MULTICAPA DE Zr-Y

Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) son dispositivos electroquímicos que constituyen una incipiente tecnología para la generación de electricidad debido a su elevada eficiencia (superior al 70%) y a la ausencia de emisiones de gases tóxicos tales como CO y NO<sub>x</sub>.

El electrolito que se usa en estas células consiste en un óxido no poroso, como es  $ZrO_2$  estabilizado con  $Y_2O_3$ .

El principal problema relacionado con el uso de YSZ como electrolito en las SOFC es su elevada temperatura de operación (900-1000°C). Esto se podría mejorar mediante el pulverizado de Zr e Y a partir del metal y el recocido térmico posterior a la deposición.

El objetivo de esta investigación es estudiar la posibilidad de sintetizar películas delgadas de YSZ mediante un tratamiento térmico en aire a partir de películas delgadas de Zr e Y previamente depositadas, haciendo uso del Horno Solar. Así, películas delgadas de Zr-Y se depositan mediante pulverizado por magnetrón sobre sustratos de silicio y cuarzo, siendo las películas posteriormente recocidas en el Horno Solar de la PSA.

La estructura de la fase resultante se analiza mediante difracción de rayos X (XRD), la morfología de la superficie de la película mediante AFM, y la composición mediante métodos SIMS. Los resultados muestran que se forman películas de YSZ tras el recocido térmico a 600°C de una película delgada bicapa de Zr-Y, como se puede observar en la figura 3; no se observa en películas delgadas multicapa de Zr-Y, donde se forman óxidos de zirconio e itrio. Los métodos SIMS demuestran que, tras el recocido térmico, las películas de Zr-Y están totalmente mezcladas. La imagen resultante de la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) muestran que tras el recocido térmico la rugosidad de la superficie aumenta.

### 2.1.2. CAMBIOS ESTRUCTURALES EN LAS ALEACIONES DE ZIRCONIO SOMETIDAS A CHOQUE TÉRMICO POR FORMACIÓN DE HIDRUCOS

Las aleaciones de zirconio se usan en la construcción del núcleo de reactores nucleares que operan a alta temperatura y presión. En servicio, la corrosión del zirconio lleva a la captura del hidrógeno y a la formación de hidruros en matriz de Zr. La presencia de hidruros es un factor importante para la fragilización potencial de los componentes fabricados con estas aleaciones.

Con los ensayos llevados a cabo se pretende estudiar el comportamiento del hidrógeno en las aleaciones de Zr así como los cambios estructurales y de propiedades de estas aleaciones sometidas a choque térmico.

Los ensayos se realizaron a temperaturas por encima de 1460 °C y las velocidades de calentamiento oscilaron entre 50 y 83 grados por segundo.

Tras el tratamiento térmico se estimaron los cambios producidos mediante microscopía, óptica y electrónica, así como mediante ensayos de tracción y microdureza. El tratamiento en el Horno Solar revela que la influencia del hidrógeno bajo condiciones de choque térmico da lugar a una degradación estructural (figura 4) y la pérdida de ductilidad de la aleación.

## 2.2. Helsinki University of Technology

### 2.2.1. COMPORTAMIENTO DE LAS HERRAMIENTAS DE CORTE FORJADAS EN CALIENTE MEDIANTE TRATAMIENTOS DE CHOQUE TÉRMICO.

El forjado en caliente es un método de manufactura cada vez más utilizado. Durante este proceso las herramientas tienden a fallar debido a que son rápidamente calentadas y enfriadas a la vez que son

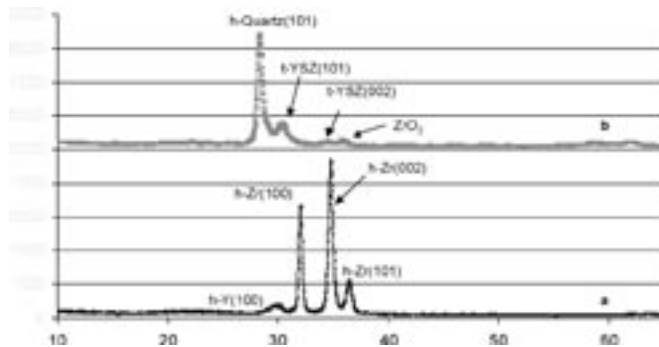


Figura 3. XRD de películas delgadas de Zr-Y sobre sustrato de cuarzo: a) sin tratamiento térmico; b) con tratamiento térmico a 600°C durante 5 segundos en aire en el Horno Solar.

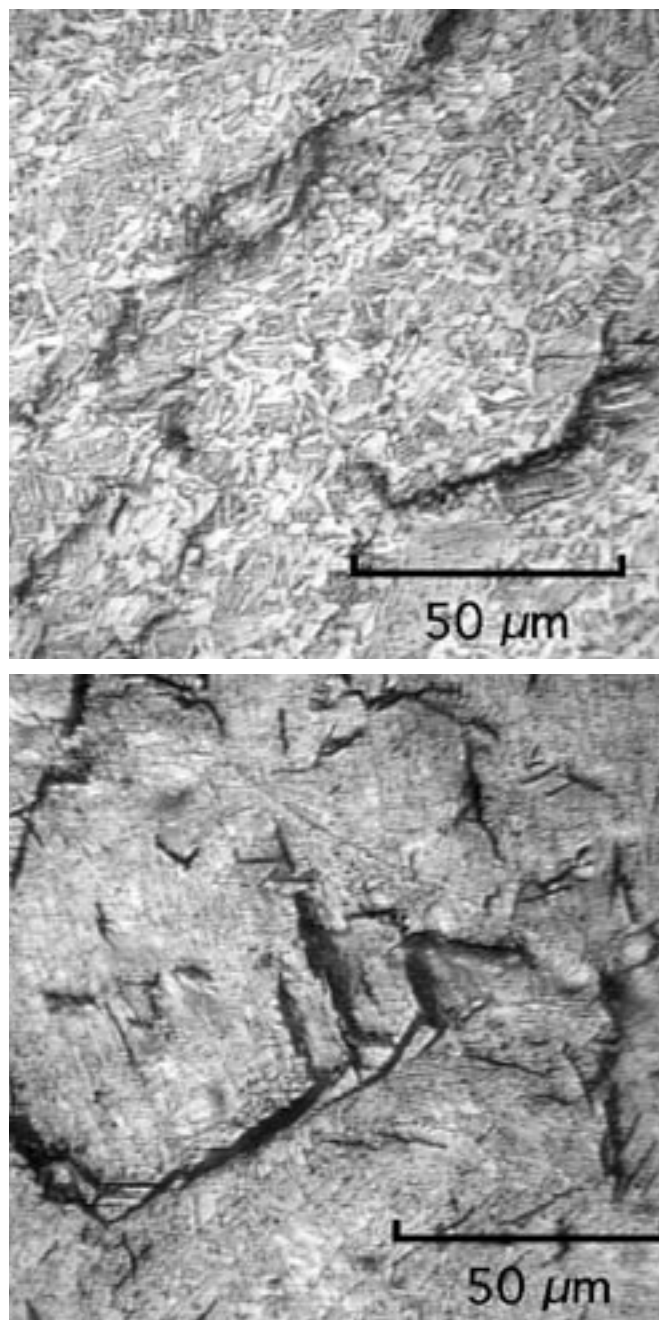


Figura 4 Microestructura de Zr-2,5Nb conteniendo 150 ppm de Hidrógeno a) sin tratamiento térmico; b) tratamiento térmico a 1145°C

sometidas a fuerzas de compresión; también es considerable el desgaste que se produce entre la herramienta y la pieza que se mecaniza. Estas interacciones entre la pieza de trabajo y la herramienta podrían reducirse seleccionando una herramienta de otro material o aplicando recubrimientos sobre su superficie.

Mediante el uso de la radiación solar ha sido posible investigar los efectos del choque térmico sobre la superficie herramienta-pieza de trabajo. Se prepararon probetas para distintos materiales en polvo mediante compresión del polvo entre dos cilindros de acero en el interior de un tubo también de acero.

Durante la campaña de ensayos se llevaron a cabo diversos ciclos en los que se realizaron variaciones en la temperatura y el tiempo de exposición para distintos materiales en polvo.

Tras el tratamiento térmico, se ha observado que existen interacciones entre la pieza en polvos que se mecaniza y la herramienta de acero, variando ésta en función del tipo de tratamiento, cíclico o estable, y del material tratado, como se puede observar en la figura 5.

Así, se ha determinado mediante un ensayo de dureza (HV10) que en el caso del cobre sometido a ciclos de 10 minutos de duración a una temperatura de 500-700°C, la dureza aumenta ligeramente conforme nos alejamos del extremo superior de la pieza, y no aparecen cambios considerables cerca de la zona de contacto entre la herramienta de acero y el cobre. Sin embargo, en los casos de los polvos de aluminio y AlSiNi, sometidos a un único ciclo estable de 120 minutos y 550°C, se observa que la dureza de aluminio permanece prácticamente constante en toda la muestra, a excepción de la zona de contacto, donde experimenta un notable incremento.

### 2.3. Universidade do Minho

#### 2.3.1. TRATAMIENTO A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE COMPOSITE AVANZADO.

Los ensayos realizados por la Universidad de Miño han estado dirigidos al tratamiento superficial y de choque térmico a muy alta temperatura de probetas provistas de recubrimientos cerámicos usados como barrera térmica en aplicaciones avanzadas de alto interés como las turbinas de gas.

Una forma de aumentar la eficiencia de la conversión energética en motores de turbina de gas es aumentando la temperatura de combustión y reduciendo el sistema de refrigeración. El objetivo principal de los ensayos ha sido el desarrollo y estudio del comportamiento termomecánico de recubrimientos avanzados de composite multicapa y recubrimientos nanoestructurados para la protección de componentes metálicos en aplicaciones a elevada temperatura.

Los recubrimientos nanoestructurados de  $ZrO_2/Al_2O_3$  constituyen un nuevo método para estabilizar la fase tetragonal a alta temperatura  $ZrO_2$  a temperatura ambiente.

Para estudiar los cambios termomecánicos y en su morfología superficial tras un ensayo a alta temperatura, los recubrimientos se sometieron a ciclos térmicos de hasta 1000 °C en el Horno Solar de la PSA.

Una vez ensayados, los recubrimientos fueron analizados mediante AFM, SEM y XRD. Se observa que se desarrolla la fase tetragonal en los recubrimientos nanoestructurados cuasiamorfos tras el tratamiento térmico y para los recubrimientos que presentaban la fase tetragonal se observa un aumento en la intensidad de pico (más cristalino) tras el ciclo solar térmico. No se detectaron daños visibles, solo tras una inspección detallada mediante SEM se detectan algunas microgrietas en la superficie del recubrimiento.

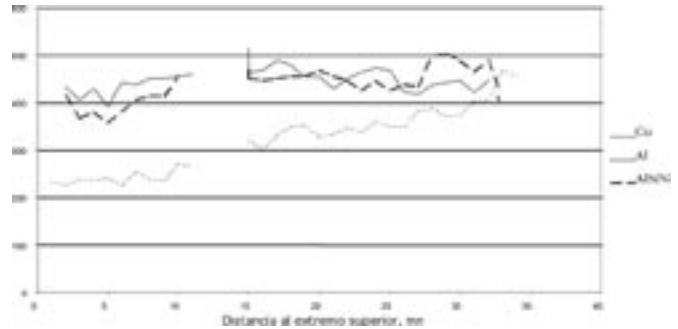


Figura 5. Ensayo de dureza para herramienta de acero con material en polvo de distinta naturaleza. Cobre: 12 ciclos de 10 minutos 500-700°C; Aluminio y AlSiNi: único ciclo estable de 120 minutos y 550°C

### 2.4. Instituto Superior Técnico de Lisboa

#### 2.4.1. OBTENCIÓN DE CARBUROS Y CARBONITRUCOS DE SILICIO MEDIANTE SÍNTESIS SOLAR.

El carbón amorfo tiene una actividad mayor que el grafito, de modo que la reacción de cementación para la síntesis de carburos  $MC_x$  o carbonitruros  $MC_xN_{1-x}$  se completa más rápidamente con carbón activo que con grafito. Sin embargo, el carbón activo tiende a convertirse en grafito durante exposiciones prolongadas a temperaturas superiores a 1500°C. Las temperaturas y tiempos de exposición necesarios para la cementación son muy elevados y si el proceso de grafitización del carbón amorfo se completa antes que el de carburización, el equilibrio del carbono amorfo que permite producir carburos con alto contenido en carbono no se llega a conseguir. La ventaja que ofrece el horno solar en estos procesos se basa en su mayor velocidad de calentamiento y su capacidad de calentamiento másico lo que permite alcanzar el total equilibrio según la cinética de la reacción de cementación con carbón amorfo.

Para la síntesis de carburos y carbonitruros de silicio el material a ensayar consiste en una mezcla de polvos de silicio (>99%) y carbón amorfo (50µm) compactados en frío a una presión de 400 MPa en pastillas de 1 cm de diámetro. Los ensayos se realizan a más de 1600°C en atmósfera de Argón o Nitrógeno; esta temperatura es alcanzada en 3 minutos y mantenida durante 30 minutos.

Tras la exposición, las muestras se someten a su análisis mediante difracción de rayos X (figura 6); los resultados indican que la conversión del silicio en el espécimen A es total, mientras que en el espécimen B no es completa, quizás debido al tipo de atmósfera.

Los datos obtenidos indican que el Horno Solar es un equipo muy apropiado para la síntesis de carburos y carbonitruros debido a su rápida velocidad de calentamiento y elevada densidad de flujo. Con posterioridad también se ha ensayado el potencial del horno solar como reactor para el sinterizado de polvos cerámicos y se ha determinado que las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas son comparables a aquellas manufacturadas mediante procesos tradicionales de sinterización industrial. De este modo, los datos adquiridos implican una gran potencialidad del horno solar como un nuevo tipo de reactor químico.

### 3. CONCLUSIONES

Los ensayos propuestos han sido llevados a cabo satisfactoriamente, a pesar de su diversidad, por lo que cabe esperar que, en un futuro próximo, sea posible un mayor desarrollo de nuevos procesos que permitan el aprovechamiento de la radiación solar. Los resultados obtenidos muestran interesantes evidencias que indican que existe una potencialidad, aún sin explotar, de los hornos solares como nuevos reactores para síntesis solar de materiales que sustituyan a otros sistemas tradicionales más que como una mera fuente de calor ecológica.

### BIBLIOGRAFÍA

1. D. Martínez and J. Rodríguez. "Tratamiento superficial de materiales mediante luz solar concentrada: una opción mediante energías renovables". *Rev. Metal. Madrid*. **34** (2). 104-108 (1998).
2. D. Martínez and J. Rodríguez. "Surface treatment by concentrated solar energy: the Solar Furnace at the 'Plataforma Solar de Almería'. *Surface Modification Technologies XI*. **691** 441-447. Eleventh International Conference on Surface Modification Technologies. París. 8-10 de septiembre de 1997. IOM Communications Ltd. Londres (1998).
3. "Actividades de ensayo en el Horno Solar". 76-79. *Plataforma Solar de Almería Annual Technical Report 2001*. CIEMAT. Madrid (2002).
4. J. Rodríguez, D. Martínez, R. Levinskas, J. Dudonis, D. Milcius and V. Sirvinskaitė. "Synthesis of YSZ thin films by solar energy annealing of Zr-Y layered structures in Solar Furnace at PSA". *Improving Human Potential Programme (IHP) 2<sup>nd</sup> Users Workshop*. Almería. 26 de febrero de 2002. Ciemat. Madrid (2002).
5. R. Levinskas, A. Grybenas, V. Makarevicius, J. Rodríguez and D. Martínez. "Structural integrity changes in the Zr-Nb alloy during hydride phase transformation under the thermal shock". *Improving Human Potential Programme. 2<sup>nd</sup> Users Workshop*. Almería. 26 de febrero de 2002. Ciemat. Madrid (2002)
6. E. Harju, T. Katajarinne, J. Heinänen and S. Kivivuori. "Reaction between tool and workpiece materials". *Improving Human Potential Programme (IHP) 2<sup>nd</sup> Users Workshop*. Almería. 26 de febrero de 2002. Ciemat. Madrid (2002).
7. F. Guimarães, A. Portinha, A. Monteiro, V. Teixeira, J. Rodríguez and D. Martínez. "AFM study of metal oxide thin films produced by magnetron sputtering". *III Congreso Español de Microscopía de Fuerzas y Efecto Túnel*. Zamora. 24-27 de Septiembre de 2002 (2002)
8. N. Shohoji, L. Guerra and J. Cruz. "Extending Horizon of Materials Processing with Solar Furnace – Solar synthesis of raw material powders (carbides and carbonitrides) and solar-sintering of ceramic powder compacts with novel prospects of introducing unstable chemical species into the reaction system". *Improving Human Potential Programme (IHP) 2<sup>nd</sup> Users Workshop*. Almería. 26 de febrero de 2002. Ciemat. Madrid (2002).
9. J. Cruz, L. Guerra, D. Martínez, J. Rodríguez, and N. Shohoji. "Influence of gas environment on synthesis of silicon carbide through reaction between silicon and amorphous carbon in a Solar Furnace at P.S.A. (Plataforma Solar de Almería)". *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106** [8] 839-841 (1998)

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

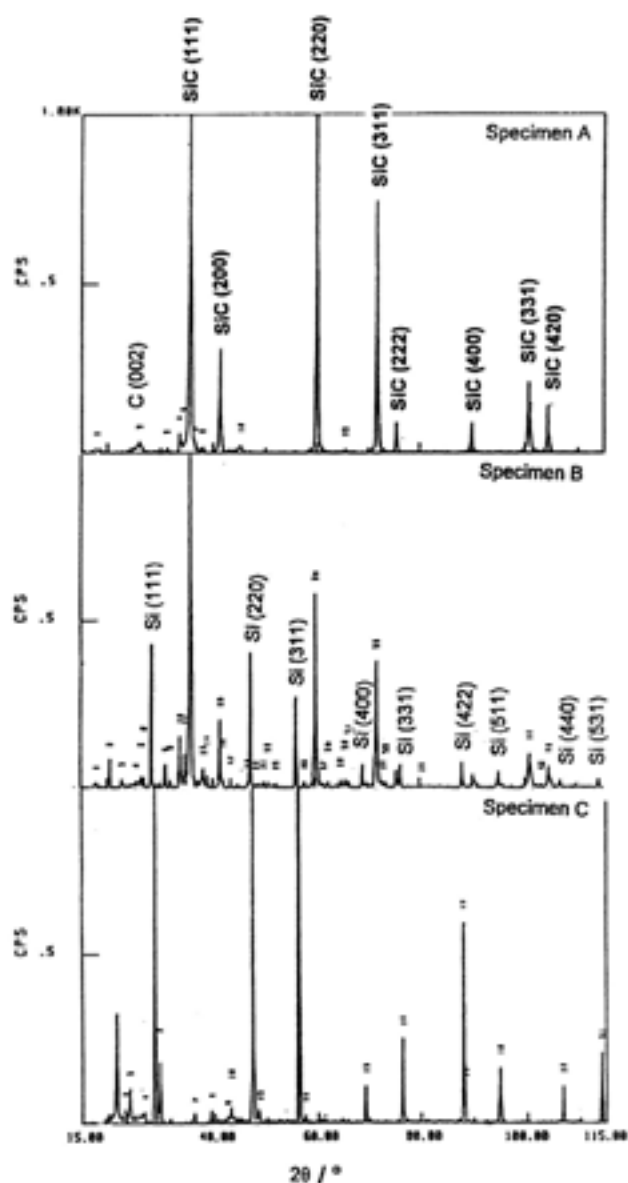


Figura 6. Análisis mediante difracción de rayos X con radiación Cu K $\alpha$  (45 kV, 20 mA; velocidad scan. 2°/min)