

Mejora en la producción de recubrimientos de NiAl obtenidos por síntesis autopropagada a alta temperatura mediante energía solar concentrada

C. Sierra*, E. Michie** y A.J. Vázquez*

Resumen

Se presenta un procedimiento para la obtención de recubrimientos de NiAl sobre acero, de forma rápida, barata y limpia desde el punto de vista medioambiental. Todas estas ventajas son posibles mediante el empleo combinado de la Energía Solar Concentrada (CSE) y la Síntesis Autopropagada a Alta Temperatura (SHS) aplicada a la producción de intermetálicos. Las reacciones SHS permiten la obtención de NiAl en procesos de corta duración, prácticamente instantáneos, aprovechando la elevada exotermicidad de la propia reacción. El aporte energético inicial se realiza concentrando radiación solar con una lente de Fresnel. El objetivo del trabajo presentado era mejorar la adherencia del recubrimiento de NiAl al acero base; se comparan los resultados de los ensayos entre probetas con una capa intermedia de polvo de níquel y probetas con níquel electrodepositado.

Palabras clave Recubrimiento NiAl. SHS. Energía solar concentrada.

Production improvement of NiAl coatings achieved by self-propagating high-temperature synthesis with concentrated solar energy

Abstract

The production of NiAl coatings on steel can be achieved in a quick, cheap and unpolluted way. All this advantages are possible using concentrated solar energy (CSE) and self-propagating high-temperature synthesis (SHS). SHS process allows the production of NiAl in short periods of using of the heat released in the reaction. Initial energy is provided by concentrated solar energy. The aim of this work is to improve the adherence between steel and coating. Two kinds of samples are examined: samples with Ni powder layer, and samples electroplated with nickel.

Keywords

NiAl coating. SHS. Concentrated solar energy.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se está produciendo un interés creciente en el uso de fuentes de energía limpias, entre las que se encuentra la energía solar. Entre las innovadoras aplicaciones de este tipo de energía, se encuentra su empleo dentro del campo de la ciencia de los materiales en la modificación de superficies metálicas. Así, se han realizado tratamientos térmicos superficiales de aceros, aceros inoxidables y fundiciones de hierro, nitruración gaseosa de aleaciones base titanio, fusión de polvos metálicos, cerámicos y cermets predeposados so-

bre sustratos de hierro y aluminio y refusión de recubrimientos^[1-4] y se ha obtenido NiAl^[5]. En este trabajo, se presentan los avances conseguidos en la obtención de recubrimientos de NiAl sobre acero al carbono.

El intermetálico NiAl es uno de los intermetálicos más prometedores como material estructural y como recubrimiento protector para aplicaciones a elevada temperatura debido a su baja densidad (5,9 g/cm³), alta resistencia mecánica, elevado punto de fusión ($T_f = 1911$ K), elevada conductividad térmica (76 W/m K) y a su elevada resistencia a la corrosión a elevada temperatura, mientras que los

(*) Departamento de Corrosión y Protección. CENIM-CSIC. Avda Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, España.

(**) Department of Materials, Imperial College, London.

principales inconvenientes que presenta son su escasa ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente^[6 y 7]. Los recubrimientos de NiAl son los más ampliamente usados en turbinas de gas^[8], aunque también se emplea en otras aplicaciones como metalización electrónica, capas epitaxiales protectoras de alta calidad, electrodos finos de contacto en dispositivos semiconductores avanzados y como catalizadores superficiales^[9].

Entre las diferentes técnicas de obtención de este intermetálico destaca la síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS) por ser un procedimiento simple, rápido y energéticamente eficiente^[10-13]. Las reacciones SHS se producen en determinados sistemas los cuales, al ser calentados hasta una cierta temperatura, denominada temperatura de ignición, reaccionan liberando gran cantidad de energía. El propio calor liberado propaga la reacción por toda la muestra, obteniéndose finalmente el producto deseado^[14-16]. Uno de los factores determinantes en este tipo de reacciones es la velocidad de calentamiento de la mezcla inicial, para elevar la temperatura de la mezcla desde la temperatura inicial a la que se encuentra hasta la de ignición. Entre las distintas técnicas de calentamiento utilizadas se encuentran radiación láser, flujo radiante, resistencia eléctrica, por chispa, calentamiento rápido en horno, uso de detonantes^[17]. Las ventajas de utilizar energía solar concentrada (ESC) para iniciar este tipo de reacciones son su bajo consumo energético, nulo impacto medioambiental y la brevedad de los procesos, ya que en el proceso de obtención de los recubrimientos con ESC, la reacción comienza en pocos segundos obteniéndose inmediatamente después el recubrimiento.

En anteriores ensayos, se depositó la mezcla de Ni-Al directamente sobre el sustrato de acero. Esta configuración presentaba problemas de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, observándose importantes grietas, por lo que se plantearon diversas modificaciones de las que se da cuenta en este trabajo.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Equipo experimental

La energía solar se concentra empleando una lente de Fresnel (Fig. 1), caracterizada por Sobrino^[18]. La lente tiene una superficie de 0,8 m², concentrando en su foco 2.644 veces la radiación solar incidente sobre su superficie. El foco de la lente tiene

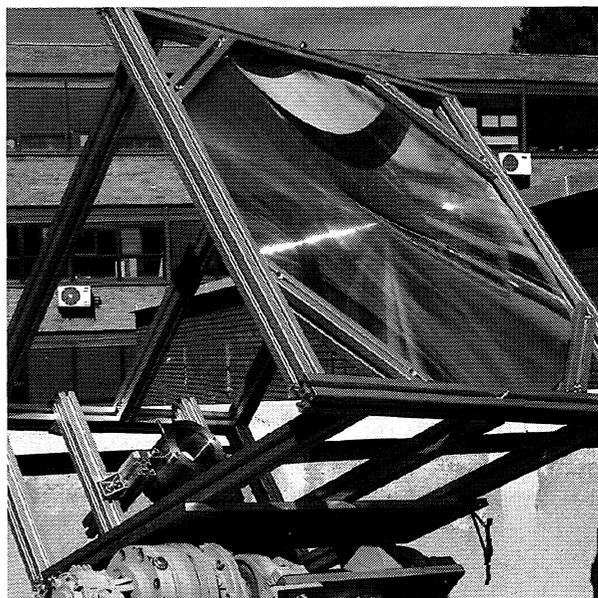


Figura 1. Lente de Fresnel del CENIM.

Figure 1. Fresnel lens at the CENIM.

una superficie de 20 mm², por lo que se obtienen en ella densidades de potencia de 260 W/cm². La lente de Fresnel está montada sobre un dispositivo de fácil manejo, bajo coste y mantenimiento, dotado de seguimiento automático en el eje este-oeste y de seguimiento manual en altitud, lo que permite que la lente describa, durante el tiempo necesario, la trayectoria solar. La instalación cuenta con una cámara de reacción estanca, dentro de la cual se colocan las probetas en atmósfera de composición controlada.

2.2. Preparación de materiales

Se utilizaron probetas cilíndricas de acero al carbono, de 16 mm de diámetro y 7 mm de altura, con un rebaje interior de 14 mm de diámetro y 5 mm de profundidad.

En esta cavidad se predeposició la mezcla inicial de polvos de níquel (< 10 mm) y aluminio (< 75 mm) en la proporción molar 1:1. La mezcla de reactivos se compactó uniaxialmente en frío con una presión de 300 MPa. A la vista de los resultados obtenidos anteriormente, y con objeto de mejorar la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, se colocó una capa intermedia de níquel entre la mezcla de Ni-Al y el sustrato, de dos diferentes maneras (Tabla I). En un caso, se empleó una capa de polvo de níquel y, en el otro caso, se depositó níquel electrolíticamente sobre el sustrato de acero. El níquelado de las probetas se realizó

Tabla I. Composición de las muestras

Table I. Samples composition

| Capa Intermedia de Ni (g) | | Reactivos NiAl (1:1 mol) | |
|---------------------------|-------------------|--------------------------|--------|
| Polvo | Electrodepositado | Ni (g) | Al (g) |
| 0,300 | 0,100 | 1,7 | 0,8 |

con una disolución tipo Watts y una densidad de corriente de 4 A/dm^2 , durante 12 min. Las capas electrodepositadas presentan un espesor homogéneo en toda la probeta de unos 10 mm.

2.3. Ensayos SHS

Las probetas preparadas se sitúan en el foco de la lente dentro de la cámara de reacción, manteniendo una atmósfera de N_2 . Las reacciones SHS comienzan entre 30 y 35 s después de su calentamiento con la radiación solar concentrada con la lente de Fresnel, dando lugar al recubrimiento (Fig. 2).

3. RESULTADOS

3.1. Tiempo de reacción

La CSE calienta la superficie focal, donde se halla la mezcla de Ni-Al, hasta que alcanza la temperatura de ignición del sistema Ni-Al de la reacción SHS, que para la mezcla de Ni-Al es de 913 K. Tras desencadenarse la reacción, se autopropaga por toda la masa de polvos y finaliza en 0,2 s. La reacción se observa experimentalmente por la aparición de una onda que se propaga por toda la



Figura 2. Sección transversal de un recubrimiento de NiAl ($\times 7$).

Figure 2. Transversal section of NiAl coating ($\times 7$).

Rev. Metal. Madrid Vol. Extr. (2005) 469-474

mezcla de polvos. Se observa que es una onda formada por una fase en estado líquido, lo que indica que el calor liberado en la formación de NiAl es tan elevado que, además de calentar el resto de la mezcla, autopropagando así la reacción, eleva la temperatura del propio producto desde la temperatura de ignición hasta la temperatura de fusión ($T_{f,\text{NiAl}} = 1.913 \text{ K}$).

3.2. Perfiles de calentamiento

La temperatura alcanzada en la base de la probeta, tanto por acción directa de la radiación solar como por la liberación de calor durante la reacción SHS, se midió con un termopar tipo K. La temperatura en la superficie es, por tanto, mucho más elevada. En la figura, se observa, para las dos configuraciones estudiadas, que el comportamiento es similar en cuanto al tiempo que tarda en producirse la reacción, la velocidad de calentamiento por la acción directa de la radiación solar, la velocidad de calentamiento, la temperatura a la que comienza la reacción, el calentamiento producido por el calor liberado en la reacción, la máxima temperatura así como la curva de enfriamiento.

3.3. Fases presentes

Las probetas ensayadas se cortaron diametralmente y fueron atacadas con una mezcla de HNO_3 (1 vol.) y H_2O (2 vol.), para revelar su microestructura (Figs. 4 y 5). Mediante difracción de rayos X (XRD) (Fig. 6) se verificó que los recubrimientos

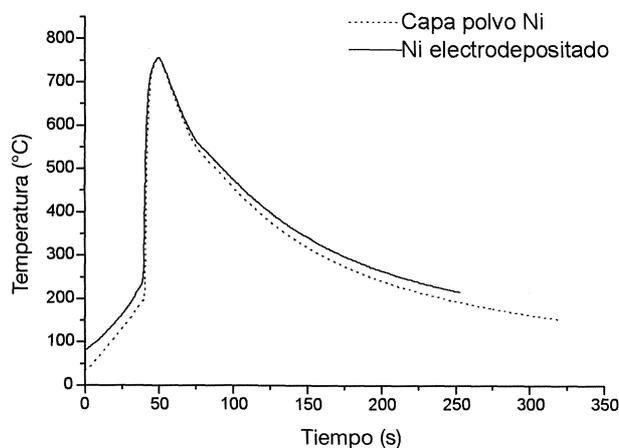


Figura 3. Perfil temperatura-tiempo de la reacción SHS medidos en la base del sustrato de acero.

Figure 3. Temperature-time profile measured at the bottom of the steel substrate.

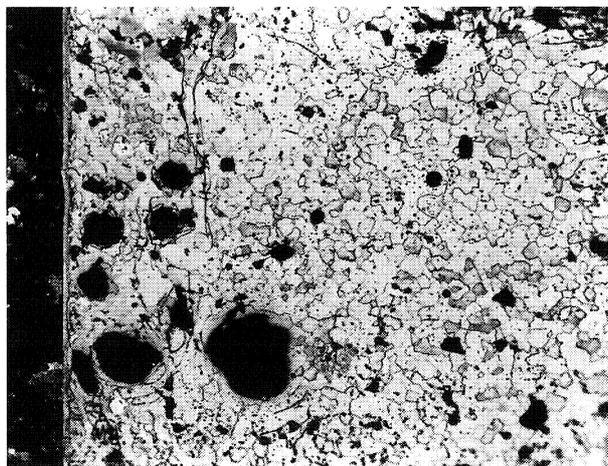


Figura 4. Micrografía óptica (x100) del recubrimiento.

Figure 4. Optical micrograph of NiAl coating (x100).

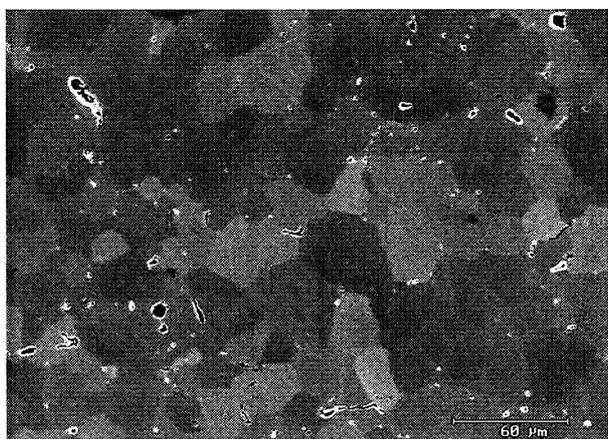


Figura 5. Micrografía SEM del recubrimiento.

Figure 5. SEM micrograph.

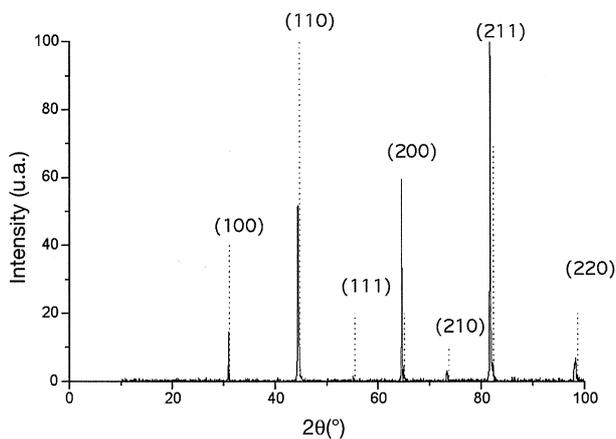


Figura 6. Análisis por DRX de los recubrimientos de NiAl obtenidos. Las líneas discontinuas corresponden al espectro teórico del NiAl.

Figure 6. XRD of coatings produced. Dashed lines are the NiAl pattern.

obtenidos estaban compuestos de NiAl, indicando que la reacción en la mezcla de Ni-Al se completó con éxito^[19].

Como indican los perfiles de composición realizados mediante espectroscopía de dispersión de energías (EDS), en todos los recubrimientos existe un mayor contenido en níquel en la zona más próxima al sustrato. Corresponde a la capa de polvo de níquel (Figs. 7 y 8) o a la capa electrodepositada (Figs. 9 y 10), en cuyo caso se observa una importante presencia de hierro en las zonas próximas al sustrato de acero.

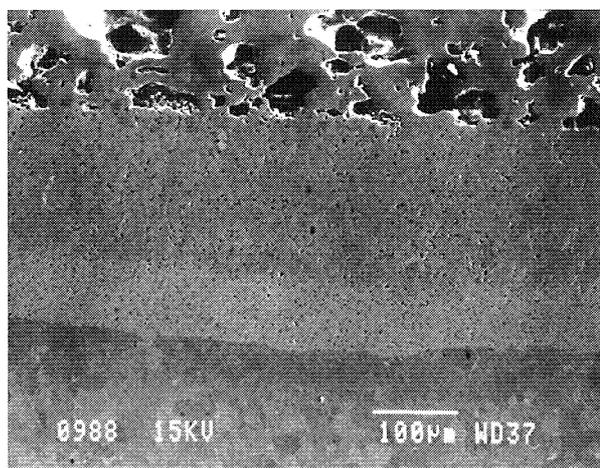


Figura 7. Micrografía SEM de la zona de unión recubrimiento sustrato en probetas con polvo de níquel.

Figure 7. SEM micrograph of samples with nickel intermediate layer, showing steel and coating joint.

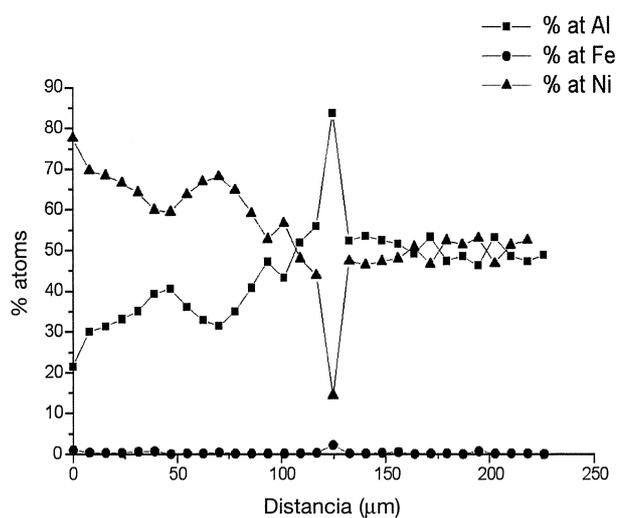


Figura 8. Perfil de composición de los recubrimientos con capa intermedia de polvo de níquel. El origen del perfil corresponde con la intercara sustrato-recubrimiento.

Figure 8. Composition profile from the steel-coating joint to the coating surface.

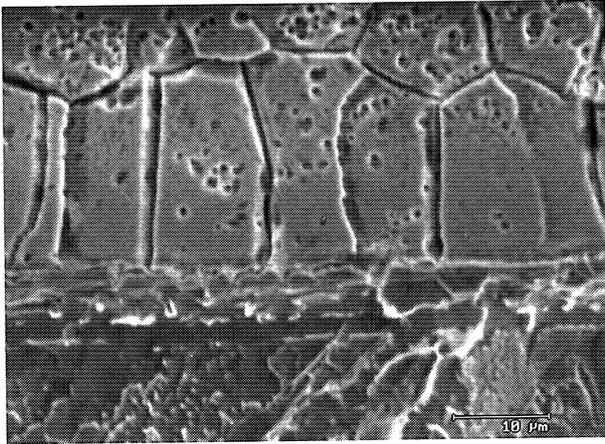


Figura 9. Micrografía SEM de la zona de unión recubrimiento sustrato en probetas con níquel electrodepositado.

Figure 9. SEM micrograph of samples with nickel electroplated, showing steel and coating joint.

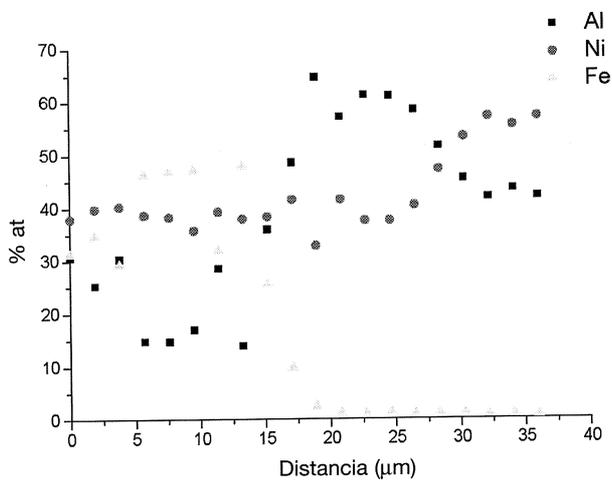


Figura 10. Perfil de composición de los recubrimientos con Ni electrodepositado. El origen del perfil corresponde con la intercara sustrato-recubrimiento.

Figure 10. Composition profile from the steel-coating joint to the coating surface, in samples with Ni electroplated.

3.4. Adherencia

Aunque no se han realizado ensayos específicos para comprobar el grado de adherencia entre recubrimiento y sustrato, el análisis de las muestras mediante microscopía óptica y SEM permite determinar la existencia o inexistencia de grietas que determinarían una deficiente adherencia. En las probetas con capa intermedia de polvo de níquel no se observan grietas en la zona entre la base (Fig. 7), donde se colocó la capa, aunque sí se aprecian en las paredes laterales o en las esquinas (Fig. 11). En las probetas niqueladas no se aprecian, en ningún caso, grietas sino que siempre se

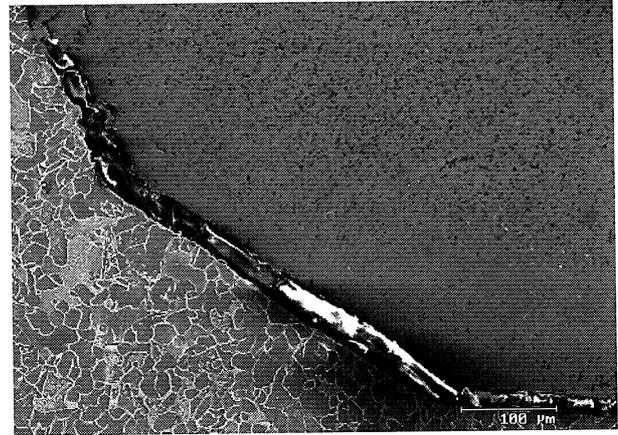


Figura 11. Grieta en una esquina de una probeta con capa intermedia de polvo de níquel.

Figure 11. Zone with no adherence in samples with nickel powder layer.

observa una capa fina entre recubrimiento y acero, correspondiente a la capa de níquel electrodepositado (Fig. 12).

4. DISCUSIÓN

Con independencia de la forma de preparación de la probeta, la reacción SHS se lleva a cabo satisfactoriamente a partir del aporte energético inicial producido mediante la radiación solar concentrada.

En las probetas con capa de polvo de níquel, cuando se produce la reacción SHS, parte del calor liberado se emplea en fundir este níquel ($T_{f,Ni} = 1.726 \text{ K}$). Su fusión facilita tanto la unión con el acero como la dilución con la mezcla de Ni-Al. Sin embargo, la imposibilidad de colocar polvo de níquel en las paredes de la probeta

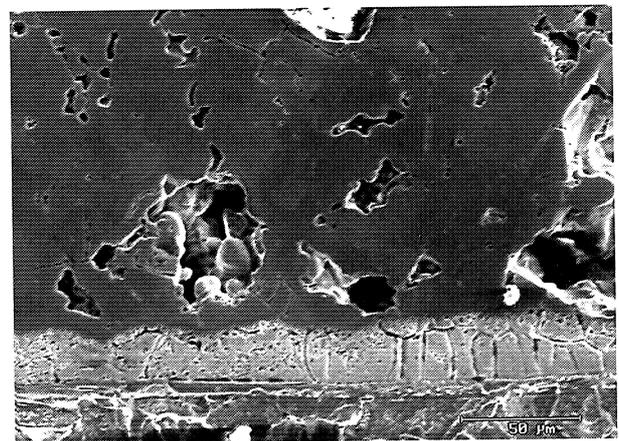


Figura 12. Micrografía SEM de la zona de unión recubrimiento sustrato en probetas con níquel electrodepositado.

Figure 12. SEM micrograph of the substrate-coating joint in samples with nickel electroplated.

conlleva la aparición de grietas y, por lo tanto, fallos de adherencia en las paredes.

En las probetas con capa de níquel electrodepositado, el calor liberado en la reacción permite una importante difusión del hierro en la capa de níquel, por lo que se obtiene siempre una correcta adherencia en toda la superficie de contacto entre el recubrimiento y el acero.

5. CONCLUSIONES

Con la radiación solar concentrada con la lente de Fresnel del CENIM, se obtienen recubrimientos de NiAl en breves periodos de tiempo, de forma económica y sin contaminación del medioambiente, independientemente de si se coloca una capa de polvo de níquel o de si se electrodeposita níquel sobre la superficie del sustrato.

Se ha comprobado que la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato mejora al disponer una capa de níquel entre ambos. De los dos tipos de disposiciones estudiadas, se ha comprobado que es el depósito electrolítico la más adherente.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por MCYT, MAT01-1729.

REFERENCIAS

[1] G.P. RODRÍGUEZ, A.J. VÁZQUEZ, J.J. DAMBORENEA, *Mater. Sci. Forum* 163-165 (1994) 133-138.

- [2] I. GARCÍA, J. SÁNCHEZ OLÍAS, A.J. VÁZQUEZ, *J. Phys. IV France* 9 (1999) 435-440.
- [3] G.P. RODRÍGUEZ, A.J. VÁZQUEZ, J.J. DAMBORENEA, *Mater. Design* 14 (1993) 169-174.
- [4] G.P. RODRÍGUEZ, J. RUIZ, B.J. FERNÁNDEZ, A.J. VÁZQUEZ, *Mater. Design* 16 (1995) 163-166.
- [5] G.P. RODRÍGUEZ, I. GARCÍA, A.J. VÁZQUEZ, *J. Physics IV France* 9 (1999) Pr3-411/Pr3-416.
- [6] G. SAUTHOFF, *Intermetallics* 1995.
- [7] N.S. STOLOFF, C.T. LIU, S.C. DEEVI, *Intermetallics* 8 (2000) 1.313-1.320.
- [8] *ASM Handbook*, Vol. 20, pp. 596-597.
- [9] Y. DING, Y. ZHANG, D.O. NORTHWOOD, A.T. ALPAS, *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 483-489.
- [10] A. BISWAS, S.K. ROY, K.R. GURUMURTHY, N. PRABHU, S. BANERJEE, *Acta Mater.* 50 (2002) 757-773.
- [11] K. MORSI, *Mater. Sci. Eng. A* 299 (2001) 1-15.
- [12] C. PASCAL, R.M. MARIN-AYRAL, J.C. TÉDENAC, *J. Alloy. Compd.* 337 (2002) 221-225.
- [13] K. MATSUURA, K. OHSASA, N. SUEOKA, M. KUDOH, *Metall. Mater. Trans. A*, 30A (1999) 1.605.
- [14] J.J. MOORE, H.J. FENG, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 243-273.
- [15] J.J. MOORE, H.J. FENG, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 275-316.
- [16] J. SUBRAHMANYAM, V. VIJAYAKUMAR, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 6249-6275.
- [17] V.V. BARZYKIN, *Pure Appl. Chem.*, 64 (1992) 909-918.
- [18] J.A. SOBRINO, Proyecto 99-01-106775, ETSII, UCLM.
- [19] Q. FAN, H. CHAI, A. JIN, *Intermetallics* 9 (2001) 609-619.