



## ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE RECUBRIMIENTOS DE SILICIO DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA OXIACETILÉNICA

Mónica Vallejo Pérez<sup>1</sup>, Isabel Cristina Gómez García<sup>1</sup>, Daniel Zuluaga Castrillón\*<sup>1</sup>, Juan Fernando Hernández Ruiz<sup>1</sup>, Fabio Vargas Galvis<sup>2</sup>, María Esperanza López Gómez<sup>3</sup>

1: Estudiante de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia

2: PhD en Ciencias, Profesor Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

3: PhD en Ciencia y Tecnología de Materiales, Profesora Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

\* Contacto: [dzc27@hotmail.com](mailto:dzc27@hotmail.com)

### RESUMEN

Se estudió el efecto del tipo de llama, del tipo de sustrato y de la distancia de proyección sobre la porosidad y el espesor de recubrimientos de silicio depositados por medio de proyección térmica por llama oxiacetilénica. Para la elaboración de los recubrimientos se utilizó una llama reductora, una neutra y una oxidante, con el objetivo de calentar y posteriormente proyectar las partículas de silicio sobre sustratos de aluminio y de Ti6Al4V, a una distancia de proyección de 15 cm y 8.5 cm. Los resultados indican que los recubrimientos depositados a 8.5 cm son más compactos y que la utilización de una llama neutra reduce ligeramente la porosidad y permite tener capas más gruesas. Así mismo, los recubrimientos depositados sobre sustratos de Ti6Al4V presentaron menor porosidad y menos fallas estructurales que los depositados sobre aluminio.

**Palabras Clave:** *Proyección térmica por llama oxiacetilénica, Recubrimientos de silicio, Espesor, Porosidad, Estructura*

### ABSTRACT

The effect of flame type, material substrate and spray distance on the porosity and thickness of silicon coatings elaborated by oxy-acetylene flame spray were studied. Reductive, neutral and oxidative flames were used in order to manufacture the coatings on aluminum and Ti6Al4V substrates, using spray distances of 15 cm and 8.5 cm. The results indicate that the coatings elaborated using a spray distance of 8.5 cm are more compact than those manufactured using a spray distance of 15 cm and that the use of a neutral flame slightly decreases the porosity increases thickness. Also the porosity and structural defects in coatings elaborated on Ti6Al4V substrates are lower than those manufactured on aluminum.

**Keywords:** *Oxy-acetylene flame spray, Silicon coatings, Thickness, Porosity, Structure*

## **1 INTRODUCCIÓN**

Uno de los principales focos actuales de investigación a nivel mundial se centra en la búsqueda de energías alternativas con un menor impacto ambiental. En ese sentido, los paneles fotovoltaicos son una buena opción al momento de hablar de este tipo de energías, pero su elevado costo impide la utilización en masa de los mismos, siendo el proceso de deposición de silicio una de las etapas de fabricación más costosas y lentas. [1, 2].

Para elaborar recubrimientos de silicio se han utilizado métodos como la proyección por plasma en atmósfera con o sin vacío, así como PECVD. Tamura y compañía trabajaron en la fabricación de prototipos de celdas solares empleando el método de proyección térmica por plasma obteniendo recubrimientos de silicio con una eficiencia de transformación fotoeléctrica del 4.3% [3, 4]. Adicionalmente, Niu y compañía realizaron investigaciones sobre recubrimientos de silicio para aplicaciones como biomaterial, en las cuales se realizaron capas de silicio por medio de proyección térmica por plasma al vacío sobre aleaciones de titanio, pudiendo concluir que al someter dichos recubrimientos a tratamientos con agua des-ionizada aumentaba su bioactividad en fluidos corporales simulados [5].

Estudios realizados en recubrimientos de silicio elaborados mediante proyección térmica por plasma han concluido que el tamaño de partículas de los polvos de partida influye de manera importante en las fases presentes en el recubrimiento, debido a que a menor tamaño de partícula se da lugar a una oxidación mayor [6]. Kharas y compañía estudiaron la relación entre el tamaño de partícula y la formación de splats en el recubrimiento y encontraron que la formación de splats se ve favorecida con la disminución del tamaño de partícula [7, 8].

El objetivo de este trabajo es presentar una posible alternativa para producir recubrimientos de silicio por medio de una técnica más económica como es la proyección térmica por combustión oxiacetilénica, a partir de polvos de silicio obtenidos mediante el procesamiento mineralúrgico de rocas de silicio metalúrgico cuyo costo es considerablemente menor al de los polvos comerciales [9].

## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Preparación y caracterización de polvos**

Como material de partida para la elaboración de los recubrimientos se utilizaron rocas de silicio metalúrgico con un tamaño aproximado de 10 cm de diámetro, las cuales fueron tratadas mineralúrgicamente en un molino centrífugo de bolas de zirconia hasta llegar a un tamaño de partícula correspondiente a la fracción -400 +500 del sistema Tyler.

La composición química de las partículas de silicio y su cristalinidad fueron determinadas mediante Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X utilizando un equipo ARL OPTIM'X-211 y RigakuMiniflex respectivamente, mientras que la morfología y su distribución

de tamaño se determinaron por Microscopía Electrónica de Barrido y por Difracción Láser utilizando un microscopio Jeol JSM 6490 LV y un equipo Master Sizer 2000 E respectivamente.

## 2.2 Preparación de sustratos y elaboración de recubrimientos

Previo a la aplicación de los recubrimientos, los sustratos de Aluminio y Ti6Al4V se prepararon superficialmente mediante chorro abrasivo con partículas de corindón, con un tamaño correspondiente al pasante por la malla N°14 del sistema Tyler según la norma ASTM D7055-09, con el fin de proporcionar la rugosidad necesaria para obtener un buen anclaje mecánico de las partículas que conforman el recubrimiento. Posteriormente, los sustratos fueron limpiados por ultrasonido en un baño de alcohol para eliminar impurezas que pudieran haber quedado en el proceso realizado con partículas de corindón.

Para la elaboración de los recubrimientos se utilizó la cámara de proyección térmica Areste 1 desarrollada por el Grupo GIPIMME de la Universidad de Antioquia, la cual está provista de una antorcha Terodyn 2000 modificada, una boquilla RL 210, de un pirómetro infrarrojo para el control de la temperatura de precalentamiento del sustrato y de un sistema electromecánico para el control del movimiento de la antorcha y del sustrato, así como de sus velocidades relativas. Se realizaron 4 procesos de proyección térmica, con diferentes distancias de proyección y tipos de llama: oxidante, neutra y reductora, buscando analizar la influencia de estos parámetros en la microestructura del recubrimiento.

En la Tabla 1 se muestran los principales parámetros a los que se realizaron cada una de las cuatro proyecciones para elaborar los recubrimientos sobre los sustratos de aluminio y de Ti6Al4V. En todas las proyecciones se efectuaron 10 pases de la antorcha frente a los sustratos, manteniendo una velocidad de 0.87 cm/s de la antorcha y a una velocidad de rotación de los sustratos de 116 rpm. El polvo de silicio fue arrastrado hacia la boquilla de la antorcha utilizando un flujo de 17 L/min de nitrógeno. La presión del aire utilizado para proyectar las partículas hacia el sustrato fue de 30 psi.

Con el fin de identificar los recubrimientos obtenidos se les asignó un código de 4 caracteres, siendo el primero de ellos una letra que indica el material del sustrato (T para los de Ti6Al4V y A para los de aluminio). El segundo carácter corresponde al tipo de llama utilizada (N para la neutra, O para la oxidante y C para la carburante), el tercer carácter corresponde a la distancia de proyección (H para 15 cm y L para 8.5 cm) y el último carácter corresponde a la muestra (1) y contra-muestra (2) de cada recubrimiento.

Los recubrimientos fueron preparados de acuerdo con la norma ASTM E1920-03 y su estructura fue analizada sobre su sección transversal de acuerdo con la norma ASTM E2109-01, mediante microscopía óptica complementada con microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo Olympus BX 41 y un microscopio Jeol JSM 6490 LV, respectivamente. El espesor de los recubrimientos fue medido utilizando un micrómetro Mitutoyo IP 65 cuya sensibilidad es de 1 micrómetro.

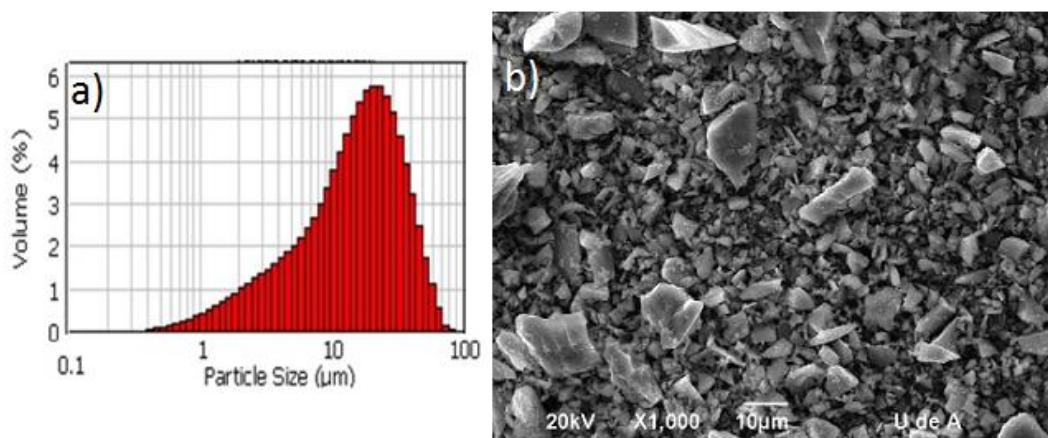
**Tabla 1.** Flujos de polvos de silicio usados en cada proceso.

Parámetro		Tipo de llama			
		Neutra	Oxidante	Reductora	Neutra
Distancia [cm]		15	15	15	8.5
Flujo [L/min]	Oxígeno	30	50	18	30
	Acetileno	20	20	20	20
FLUJO DE POLVOS [g/min]		9.30	10.32	10.38	10.80

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de los polvos obtenidos

Los resultados del análisis químico, de la distribución de tamaño de partícula y de la morfología realizados a los polvos obtenidos después de la molienda, indican que este material tiene un contenido de 99.16% en peso de silicio, que su tamaño ( $d_{10}$ - $d_{90}$ ) varía entre 4.0 y 38.8  $\mu\text{m}$  y que su morfología es irregular, ver Figura 1.



**Figura 1.** a) Distribución de tamaño de partícula b) Morfología de partículas de silicio.

#### 3.2 Espesor de los recubrimientos

En la Tabla 2 se muestran los espesores promedio obtenidos a partir de diez medidas realizadas a cada muestra.

**Tabla 2.** Espesor de las muestras.

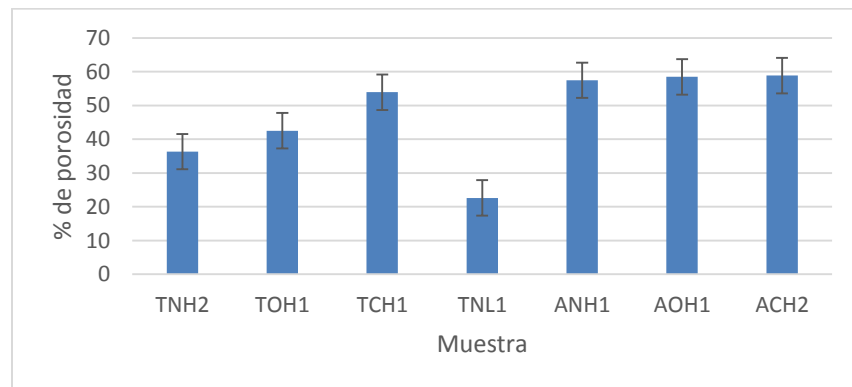
Muestra	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]	Muestra	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]
TNH1	309.3 $\pm$ 30.5	ANH1	309.4 $\pm$ 70.2
TNH2	321.5 $\pm$ 38.9	ANH2	Falló *
TOH1	212.6 $\pm$ 33.9	AOH1	101.1 $\pm$ 88.0
TOH2	214.4 $\pm$ 23.5	AOH2	202.5 $\pm$ 65.6
TCH1	197.2 $\pm$ 44.9	ACH1	138.9 $\pm$ 56.8
TCH2	188.4 $\pm$ 44.6	ACH2	177.5 $\pm$ 85.9
TNL1	325 $\pm$ 42.1	ANL1	Falló *
TNL2	299 $\pm$ 24.2	ANL2	Falló *

\*Las muestras ANH2, ANL1 y ANL2 sufrieron desprendimiento del recubrimiento posiblemente a causa de los esfuerzos residuales excesivos producidos por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el material del recubrimiento.

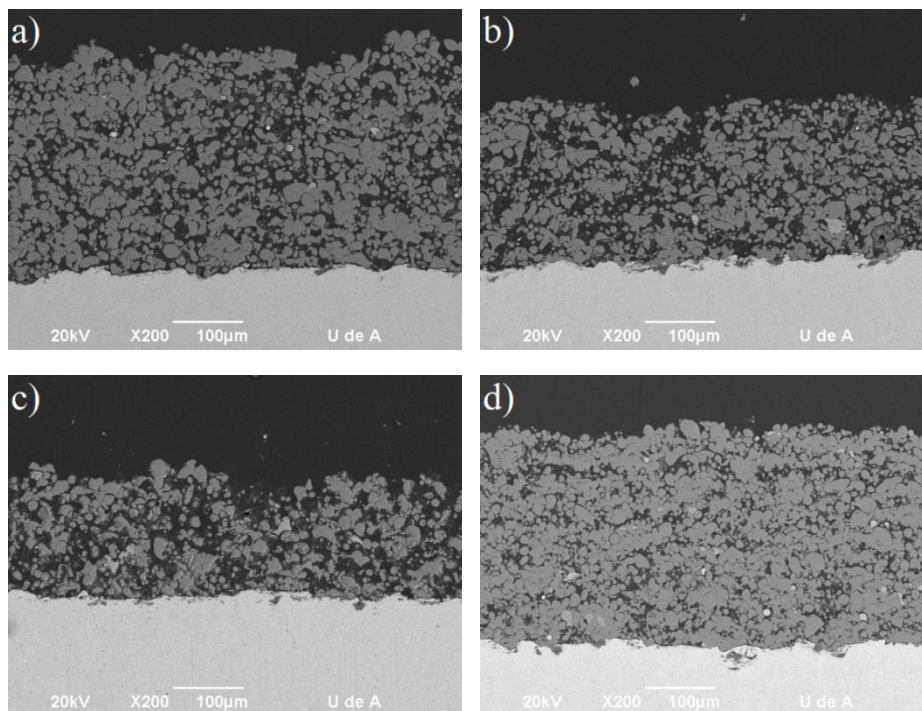
Se observó que los espesores varían respecto al tipo de llama, pero no varían de manera significativa respecto a la distancia de proyección. Los mayores espesores del recubrimiento se obtuvieron usando la llama neutra a una distancia de 8.5 cm.

### 3.2 Porosidad de los recubrimientos

En la Figura 2 se muestra el efecto de la distancia, del tipo de llama y del sustrato sobre la porosidad de los recubrimientos obtenidos y en la Figura 3 se muestra una imagen representativa de la estructura de cada recubrimiento depositado sobre sustratos de Ti6Al4V. No son mostradas las imágenes de la estructura de los recubrimientos depositados sobre sustratos de aluminio, puesto que varios de éstos fallaron, y en los que no se presentó falla se encontró que los valores de porosidad obtenidos fueron los más altos y que dichos valores no varían significativamente con los cambios en los parámetros de proyección.



**Figura 2.** Porcentaje de porosidad en cada muestra.



**Figura 3.** Estructura de la sección transversal de las muestras  
a) TNH2, b) TOH1, c) TCH1, d) TNL1

En la Figura 2, los resultados obtenidos muestran que la porosidad disminuye usando una llama neutra a distancias menores de proyección, ya que ésta permite que las partículas tengan un tiempo de residencia adecuado dentro de la llama y la energía suficiente para fundirlas, además las partículas presentan menor pérdida de energía al recorrer una trayectoria menor dentro de la llama. Así mismo, en la Figura 3 y en la Tabla 2, se puede observar que el espesor del recubrimiento se ve directamente afectado por el tipo de llama empleado en el proceso; los mayores espesores se obtuvieron empleando una llama neutra.

Adicionalmente se pudo concluir que entre los sustratos empleados en el proceso el más adecuado fue el de Ti6Al4V, probablemente porque no se presenta una diferencia tan marcada entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el material depositado (de  $0.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  para el silicio, de  $0.95 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  para el Ti6Al4V y de aproximadamente  $2.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  para el aluminio), por tanto la magnitud de los esfuerzos residuales producidos no pondría en riesgo la integridad estructural del recubrimiento, como si posiblemente ocurriría con los sustratos de aluminio.

#### **4 CONCLUSIONES**

Por medio de la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica se obtuvieron recubrimientos a partir de polvos procesados por molienda y tamizado de rocas de silicio.

Las mejores características estructurales de los recubrimientos (menor porosidad) y el mayor espesor se obtuvieron utilizando una llama oxiacetilénica neutra a una distancia de proyección de 8.5 cm. Esto se debe a que posiblemente cuando las partículas viajan a través de la llama oxidante lo hacen a velocidades muy altas que no les permiten tener el tiempo de residencia suficiente dentro de la llama y por lo tanto, no alcanzan a fundirse antes de impactar con el sustrato. En cuanto a la llama reductora, la energía que ésta provee a las partículas es insuficiente para obtener una estructura adecuada.

La más baja porosidad lograda a una distancia de proyección de 8.5 cm se debe a que a recorridos más largos las partículas que habían sido fundidas por la llama empiezan a perder calor a causa de su paso por una zona de la llama más fría, que se encarga de absorber parte de la energía que habían adquirido las partículas y por lo tanto, cuando éstas impactan con el sustrato no tienen la fluidez necesaria para lograr un buen empaquetamiento y con ello una estructura más compacta.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a los integrantes del grupo GIMACYR, quienes todo el tiempo han estado dispuestos a brindar su ayuda en los momentos y las situaciones en las que se precisaron.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. Swapnil, Y. J. Nilesh, Z. Betka, "Socio-Economic and Environmental Impacts of Silicon Based Photovoltaic (PV) Technologies", *Energy Procedia*, Vol. 33, p 322 – 334, 2013.
2. H. I. Amy, H. C. Hsing, H.-Yau, "A model to analyze strategic products for photovoltaic silicon thin-film solar cell power industry", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.15, p.1271–1283, 2011.
3. F. Tamura, Y. Okayasu, K. Kumagai, "Fabrication of poly-crystalline silicon films using plasma spray method", *Solar Energy Materials and Solar Cells* Vol.34, p. 263–270, 1994.
4. Z. Yuwen, W Wenjing, Y. Feng, X Ying, L. Xianbo, M. Zhixun, Y. Guozhen, K. Guanglin, "Polycrystalline silicon films prepared by improved pulsed rapid thermal annealing". *Solar Energy Materials & Solar Cells* Vol.62, p. 143-148, 2000.
5. N. Yaran, L. Xuanyong, D. Chuanxian, "Vacuum-plasma-sprayed silicon coatings for biomedical application", *Materials Science and Engineering C* 28 p. 1132–1137, 2008.
6. N. Yaran, Z. Xuebin, L. Xuanyong, J. Heng, D. Chuanxian, "Influence of powder size on characteristics of air plasma sprayed silicon coatings", *Ceramics International* Vol. 38, p. 5897–5905, 2012.
7. K. Boris, W. Guanghua, S. Sanjay, Z. Hui, "Morphology and microstructure of thermal plasma sprayed silicon splats and coatings", *Surface & Coatings Technology* Vol. 201, p.1454–1463, 2006.
8. N. Yaran, L. Xuanyong, Z. Xuebin, J. Heng, D. Chuanxian, "Microstructure and Properties Characterization of Silicon Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying Technology", *Journal of Thermal Spray Technology* Vol.18, p.427-434, 2009.
9. L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, England, Wiley, p. 361-364, 1995.