UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

"CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SiO_2 – POLÍMERO OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN COMO AISLANTE ELÉCTRICO".

Tesis que para obtener el grado de

Licenciatura en Ingeniería química

Presenta:

P.I.Q. YUNUEN LIZBETH JUÁREZ MEDINA.

Asesor Interno: Dra. Maricela Villicaña Méndez.

Asesor Externo: Dr. Juan Francisco Pérez Robles.

Febrero de 2006.

Morelia, Michoacán, México.

U.M.S.N.H.

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

C.
YONLEN LIZBETH JUÁREZ MEDINA
PASANTE DE INGENIERIA
QUIMICA
P R E S E N T E.

Por medio de la presente me permito informarle a usted que el tema de tesis presentada, ha sido revisado y autorizado en los términos que la presenta

Tema de tesis propuesta: **"CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SiO_2 – POLÍMERO OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN COMO AISLANTE ELÉCTRICO"**, el cual se desarrollará de acuerdo al siguiente índice:

I. Portada
II. Índice
III. Título y Resumen.
IV. Introducción.
V. Antecedentes.
VI. Justificación.
VII. Objetivos.
VIII. Hipótesis.
IX. Desarrollo del Trabajo.
X. Resultados.
XI. Análisis comparativo respecto a lo que se ofrece en el mercado y justificación económica.
XII. Conclusiones.
XIII. Bibliografía.

Para la revisión de dicho trabajo fungirá como asesor interno la Dra. Hermelia Villicaña Méndez, Profesora de la Facultad de Ingeniería Química.

A T E N T A M E N T E.
Morelia, Mich., 19 de enero del 2006

M. en A. DELIA MORENO JUAREZ
DIRECTORA DE LA FACULTAD

U.M.S.N.H.
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

Edificio "M" Planta Baja
Ciudad Universitaria

Teléfos 3-16-11-26
3-22-35-00 Ext. 3103

U.M.S.N.H.

c. p. La sección de certificación y titulación

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

188/005/2008.

C.
YIDHUEN LIZBETH JUÁREZ MEDINA
PASANTE DE INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E

En contestación a su atenta solicitud de fecha 20 de diciembre de 2006, permito comunicarle a usted que se aprueba el tema de tesis propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: "CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SiO_2 - POLÍMERO OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN COMO AISLANTE ELÉCTRICO" el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

I. Portada.
II. Índice.
III. Título y Resumen.
IV. Introducción.
V. Antecedentes.
VI. Justificación.
VII. Objetivos.
VIII. Hipótesis.
IX. Desarrollo del Trabajo.
X. Resultados.
XI. Análisis comparativo respecto a lo que se ofrece en el mercado y Justificación económica.
XII. Conclusiones.
XIII. Bibliografía.

Para tales efectos fungirá como asesor interno de su tesis la C. DRA. MARICELA VILLICAÑA MÉNDEZ, Profesora de la Facultad de Ingeniería Química y su sede de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

M. C. DOMINGO ACUÑA PARDO	(PRESIDENTE)
DRA. MARICELA VILLICAÑA MÉNDEZ	(V O C A L)
DRA. ANA MARÍA NUÑEZ GAYTAN	(V O C A L)
DR. RAFAEL MAYA YESCAS	(SUPLENTE)

A T E N T A M E N T E
Morelia, Mich. 24 de enero del 2008.

ILIANA SECA TORRENO JUAREZ
DIRECTORA DE LA FACULTAD

U.M.S.N.H.
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

C. p. La secc. de certificación y titulación

Edificio "M" Planta Baja
Ciudad Universitaria

Tel/Fax 1-14-11-20
3-22-35-00 Ext. 3003

ÍNDICE.

	PÁGINA
DEDICATORIA	**1**
AGRADECIMIENTOS	**2**
III. RESUMEN.	**4**
III.I SUMMARY	**6**
IV. INTRODUCCIÓN.	**8**
IV.I Materiales de soporte.	**9**
IV.II Recubrimientos.	**9**
IV.III Preparación del sol.	**10**
IV.IV Gelificación.	**10**
IV.V Envejecimiento.	**10**
IV.VI Secado y Tratamiento Térmico.	**11**
IV.VII Preparación de Muestras.	**11**
IV.VIII Reacciones involucradas en el proceso sol-gel: hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio.	**13**
IV.VIII.I Mecanismos de hidrólisis y condensación.	**13**
IV.VIII.II Condensación con regeneración de una molécula de alcohol.	**14**
IV.VIII.III Condensación entre dos grupos silanol.	**14**
IV.VIII.IV Tipo y cantidad de catalizador.	**16**
IV.VIII.V Cantidad de agua.	**17**
V. ANTECEDENTES.	**18**
V.I Poliimidas.	**20**
V.II Transformadores eléctricos.	**23**
V.II.I Aislamiento interlaminar.	**24**
V.II.II Devanados.	**24**

V.II.III Aislamiento.	**26**
VI. JUSTIFICACIÓN.	**27**
VII. OBJETIVOS.	**28**
VII.I General.	**28**
VII.II Específicos.	**28**
VIII. HIPÓTESIS.	**29**
IX. DESARROLLO DEL TRABAJO.	**30**
IX.I Materiales a utilizar.	**30**
IX.II Determinación del porcentaje de sólidos para el Esmalte K-73027C-26.	**31**
IX.III Preparación deL Sol-Gel (SiO_2).	**31**
IX.IV Determinación del volumen de sol-gel necesario para obtener diferentes porcentajes del mismo en el híbrido.	**33**
IX.V Preparación del híbrido.	**41**
IX.VI Tratamiento térmico.	**46**
IX.VII Determinación del espesor adecuado.	**52**
X. RESULTADOS.	**58**
X.I Técnicas de análisis.	**58**
X.I.I Espectroscopía Infrarroja (IR).	**58**
X.I.I.I Espectros infrarrojos obtenidos.	**60**
X.I.II Microscopio Óptico (MO).	**63**
X.I.III Difracción de Rayos X (DRX).	**66**
X.I.III.I El mecanismo de la difracción.	**67**
X.I.IV Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).	**70**
X.I.IV.I Descripción y funcionamiento del equipo.	**70**
X.I.IV.II Vistas en el microscopio electrónico de barrido (SEM).	**74**
X.I.IV.III Diagramas del análisis químico en SEM.	**76**
X.I.V Espectroscopía RAMAN (RAMAN).	**86**
X.I.VI Reflexión.	**88**
X.I.VI.I Reflexión y transmisión de ondas.	**89**

X.I.VI.II Diagramas de reflexión obtenidos.	**90**
XI. ANÁLISIS COMPARATIVO RESPECTO A LO QUE SE OFRECE EN EL MERCADO Y JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA.	**92**
XI.I Cálculo de los Kilogramos de cada Reactivo.	**93**
XI.II Precio por cada Kilogramo de Reactivos.	**93**
XII. CONCLUSIONES.	**98**
XIII. SUGERENCIAS.	**99**
XIV. BIBLIOGRAFÍA.	**100**

RELACIÓN DE TABLAS Y FIGURAS.

TABLA		PÁGINA
No. 1	Tiempo de gelación y pH de la solución para el sistema TEOS - etanol - agua empleando diferentes catalizadores.	16
No. 2	Porcentaje de sólidos para el Esmalte K-73027C-26.	31
No. 3	Volúmenes determinados para la preparación de los diferentes porcentajes de sol-gel.	32
No. 4	Volumen de sol-gel para 30 gr de esmalte K-73027C-26 a las diferentes composiciones mol de agua y sílice.	40
No. 5	Relación de frecuencias principales de IR en la formación de compuestos de sílice.	58
No. 6	Wt % para el C, O y Si presentes en los diferentes híbridos al 25% H_2O.	85
No. 7	Tabla de precios para producir el híbrido incluyendo el 15% de IVA.	92
No. 8	Balance de los elementos constituyentes de la formulación para 1 tonelada de producción.	95
No. 9	Costo total de la materia prima.	96
No. 10	Listado de precios para el papel Kraft.	97

FIGURA		PÁGINA
No. 1	Diagrama ternario TEOS – Etanol – Agua. Muestra la razón de etanol a TEOS para obtener recubrimientos.	12
No. 2	Representación esquemática del proceso sol-gel.	15
No. 3	Tiempos de gelación del sistema TEOS - etanol - agua, para tres relaciones de etanol:TEOS.	17
No. 4	Elaboración del Sol – Gel.	32
No. 5	Sistema de agitación para el híbrido.	41

No. 6	**Sistema utilizado para someter a vació los híbridos preparados.**	**42**
No. 7	**Sistema utilizado para el tratamiento térmico.**	**42**
No. 8	**Sistema para realizar los depósitos del híbrido sobre el substrato.**	**43**
No. 9	**Muestras del híbrido al 40% mol H_2O y 20% SiO_2 sobre vidrio.**	**44**
No. 10	**Muestras a 20, 25 y 30 % SiO_2 respectivamente, todasal 40% mol H_2O con tratamiento térmico a 300ºC durante 5 minutos.**	**44**
No. 11	**Híbrido al 25% H_2O y 20% SiO_2.**	**45**
No. 12	**Tratamiento Térmico a 250 ºC.**	**46**
No. 13	**Esmalte K-73027C-26 sobre substrato de vidrio tratado a 250ºC.**	**47**
No. 14	**Laminillas de cobre recubiertas con Esmalte K-73027C-26 y tratadas a 250ºC a 5, 7.5, 10 y 12.5 minutos.**	**47**
No. 15	**Muestras al 20, 25 y 30 % SiO_2 al 25% mol H_2O tratadas durante 10 min a 250ºC.**	**47**
No. 16	**Primer sistema para dar tratamiento térmico a los recubrimientos.**	**48**
No. 17	**FELISA HORNO modelo FE-291AD, T max: 220ºC.**	**50**
No. 18	**Linberg SB, tipo: 51894, T max: 1100ºC.**	**50**
No. 19	**Híbrido al 20 y 25 % SiO_2 25% mol H_2O.**	**52**
No. 20	**Laminillas de cobre y aluminio utilizadas para conseguir diferentes espesores.**	**52**
No. 21	**Proceso de aplicación del híbrido sobre los substratos.**	**53**
No. 22	**Recubrimientos a diferentes porcentajes de Sílice y mol de Agua.**	**54**
No. 23	**Fotos a) y b).**	**54**

No. 24	**20, 25 y 30% SiO_2 al 25% mol H_2O con 10 minutos de tratamiento térmico.**	**55**
No. 25	**20, 25 y 30 % SiO2 al 25% mol H2O tratadas durante 7 min.**	**55**
No. 26	**20% SiO_2 al 25% mol H_2O, colocadas en diferente lugar dentro de la estufa y mufla (sin vacío).**	**55**
No. 27	**20% SiO_2 al 25% mol H_2O, colocadas en diferente lugar dentro de la estufa y mufla (con vacío).**	**56**
No. 28	**Fotos de recubrimientos tratados a 230ºC por 4 min.**	**56**
No. 29	**20 y 25 % SiO_2 al 25% mol H_2O tratadas 4 min a 230ºC.**	**57**
No. 30	**20 y 25 % SiO_2 al 25% mol H_2O tratadas 5 min a 230ºC.**	**57**
No. 31	**Espectro IR, típicos para el SiO_2 amorfo.**	**59**
No. 32	**Equipo de Espectroscopía Infrarroja utilizado.**	**60**
No. 33	**Espectro IR del híbrido al 20% SiO_2 25% H_2O.**	**60**
No. 34	**Espectro IR del híbrido al 25% SiO_2 25% H_2O.**	**61**
No. 35	**Espectro IR del Esmalte K-73027C-26.**	**61**
No. 36	**Microscopio óptico marca olimpus modelo BX60.**	**63**
No. 37	**Microscopio Óptico Olympus BX60, con cámara HITACHI**	**65**
No. 38	**Mecanismo de la difracción de rayos X.**	**68**
No. 39	**Espectros de Difracción de Rayos X para las diferentes muestras.**	**69**
No. 40	**Esquema de los componentes principales de la lente electrostática.**	**70**
No. 41	**Esquema de los componentes principales de la lente electromagnética.**	**71**
No. 42	**Equipo SEM utilizado.**	**72**
No. 43	**Colocación de las muestras para SEM.**	**73**
No. 44	**Espectros Raman para los recubrimientos sobre vidrio y cobre a la temperatura de 230°C.**	**87**

No. 45	**Diagrama del fenómeno de reflexión.**	**88**
No. 46	**Equipo utilizado para obtener los diagramas del fenómeno de Reflexión.**	**89**
No. 47	**Diagrama de reflexión del esmalte.**	**90**
No. 48	**Diagrama de reflexión para el híbrido a 20% SiO_2 y 25% H_2O.**	**90**
No. 49	**Diagrama de reflexión para el híbrido a 25% SiO_2 y 25% H_2O.**	**91**

DEDICATORIA.

El hombre sabio tiene la potencia;
el hombre de ciencia aumenta su fuerza.
Proverbios 24:5,6

Este trabajo se lo dedico fundamentalmente a mi familia, ya que ustedes son mi principal inspiración y el apoyo más grande con el que Dios me hace sentir su presencia en nuestras vidas.

Quiero dedicarlo también a todos aquellos que ante la adversidad se hacen más fuertes y no desisten hasta alcanzar sus metas.

.

AGRADECIMIENTOS.

La prueba más clara de sabiduría
es una alegría continua.
Montaigne

A DIOS:

Porque Dios es el motor de mi vida y es a él a quien le doy gracias por haberme permitido escoger este camino lleno alegrías y satisfacciones. Doy gracias a Dios por permitirme culminar esta etapa de mi vida.

A MI MAMÁ:

Te agradezco, por tus sufrimientos, preocupaciones y desvelos al acompañarme muy de cerca a lo largo de mis estudios, gracias por motivare, impulsarme y comprenderme, gracias por ser la mejor de las amigas, nunca olvides que mis logros son los tuyos también.

A MI PAPÁ:

Toda la adversidad la hemos sabido superar, aprender a conocernos es parte también de la maduración del ser humano. Tu apoyo y aliento han sido importantes en el desarrollo de mi vida.

A MI HERMANO:

Gracias por ser mi mejor amigo, por brindarme tu apoyo y por tener confianza en mí, por darme voz y voto en tu vida, por dejar que compartamos tantas cosas juntos, por impulsarme, por llenar mi vida de alegrías, por aligerar las tantas o pocas penas por las que me haz visto pasar.

A MI ASESORA:

Mi profundo reconocimiento y agradecimiento a mi asesora, quien me alentó constantemente a avanzar y profundizar en esta investigación, convencida de su enorme importancia, también le agradezco la confianza depositada en mí, todo el apoyo brindado y las facilidades que propició para que este trabajo se llevara acabo en el mejor ambiente posible.

A MIS PROFESORES:

Para mis profesores; toda mi admiración, porque me lograron contagiar, en su mayoría, el amor y la pasión que sienten hacia esta profesión. Gracias por todas las enseñanzas que me dieron, no solo académicas.

A MIS AMIGAS Y AMIGOS:

Como un rayo de luz, así ha sido la amistad para mí; pues gracias a ella fue más llevadera esta carrera y creo que la alegría de contar con buenas amigas se convirtió en un sello distintivo de mi generación. Gracias por los consejos, el apoyo, las desveladas juntas, los disgustos, los caprichos, sobre todo gracias por todas las alegrías y palabras de aliento que pudimos compartir. Gracias a todos mis amigos de la escuela, la colonia, el trabajo, de todas partes, porque todos de alguna manera me apoyaron y han confiado en mi capacidad. Gracias a todos por el cariño que me han dado, para mi ese es el mejor de los regalos.

CINVESTAV-IPN unidad Querétaro:

Agradezco la colaboración del personal del CINVESTAV, ya que es el lugar en donde se realizó fundamentalmente este trabajo y en donde encontré un gran apoyo no solo de mi asesor externo sino de todos los que laboran con él, gracias por la oportunidad que me brindaron, por todas las cosas que me enseñaron y por las amistades cultivadas durante esa estancia.

“CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SiO_2 – POLÍMERO OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA SU APLICACIÓN COMO AISLANTE ELÉCTRICO”.

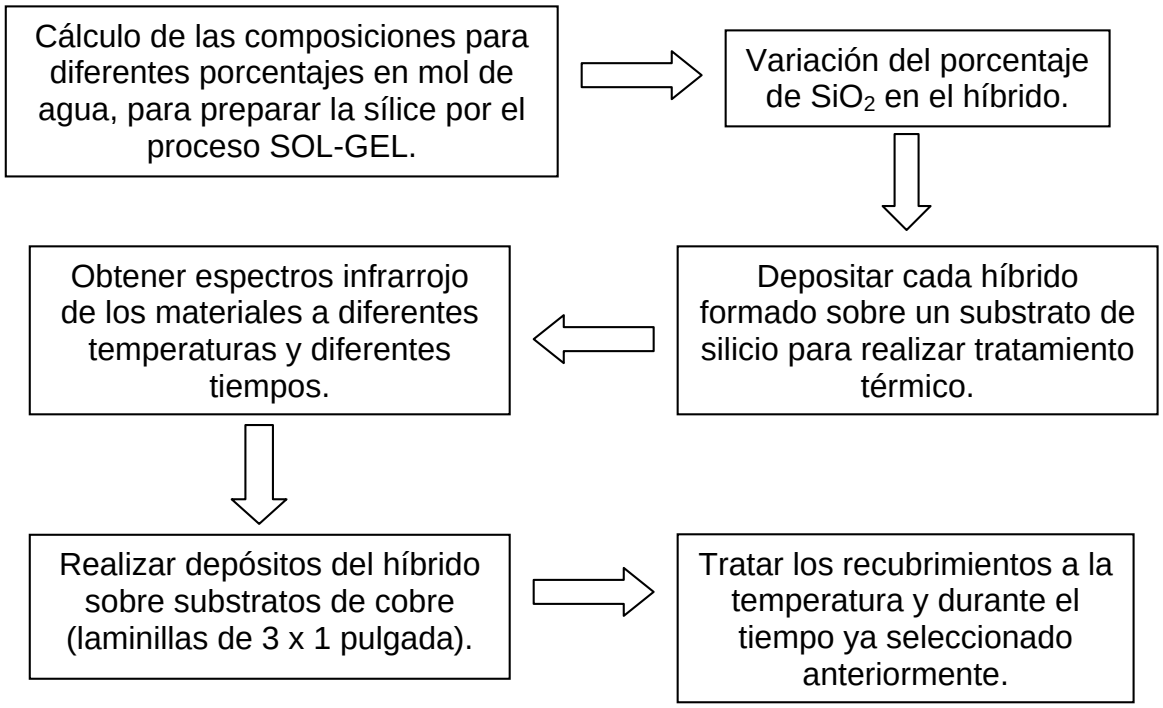
III. RESUMEN.

La Ingeniería Química ofrece a la sociedad la posibilidad de suplir algunas de sus necesidades básicas a través de la producción de diferentes productos, entre ellos: alimentos, medicamentos, artículos de uso diario como detergentes y limpiadores, cosméticos, fertilizantes y combustibles. De igual forma se ve involucrada en la producción de nuevos materiales como el plástico, cerámicos, vidrios y algunas fibras sintéticas que permiten al hombre el desarrollo de novedosas aplicaciones.

Bajo este principio es que pretendemos llevar a cabo el objetivo primordial de este trabajo que consiste en la modificación de un material cuyas propiedades físicas son importantes para la empresa que lo produce y desea emplearlo en su producción. Los transformadores eléctricos están formados por bobinas o devanados, construidos con un material conductor, en este caso se usará cobre, este conductor debe estar aislado entre cada espira que conforma la bobina, para que se genere una fuerza electromagnética, el transformador cuenta con dos bobinas o devanados, uno en el lado de baja tensión y otro en el lado de alta tensión, las espiras anteriormente mencionada son aisladas; en el caso de un conductor circular (alambre) con una poliamida que se aplica en forma de barniz, esto logra que el material conductor quede totalmente aislado en la superficie del conductor, en nuestro caso la empresa necesita recubrir láminas de cobre que es el material que se utiliza como conductor.

Para poder realizar la caracterización de este material que pretendemos usar como recubrimiento es necesario a nivel laboratorio hacer mezclas del polímero con SiO_2, haciendo variaciones en la concentración de este último. El híbrido será depositado sobre un substrato de lámina de cobre, para así poder realizar las pruebas de caracterización del material.

La metodología que se propone es la siguiente:



Finalmente doblaremos las láminas de cobre, esto con la finalidad de verificar cualitativamente la adherencia que tiene el recubrimiento sobre este substrato. Deberán doblarse sin romperse cuando menos 90° esto por disposición de la empresa.

También queremos destacar aquellas composiciones donde no se observe una buena adherencia.

El Sol-Gel se inscribe dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Los procedimientos sol-gel permiten obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, etc., con miras a su uso como sensores, como membranas, como catalizadores, como material de encapsulamiento, etc.

El sol-gel es una sustancia química de aspecto cristalino, porosa, inerte, no tóxica e inodora, de fórmula química molecular SiO_2.

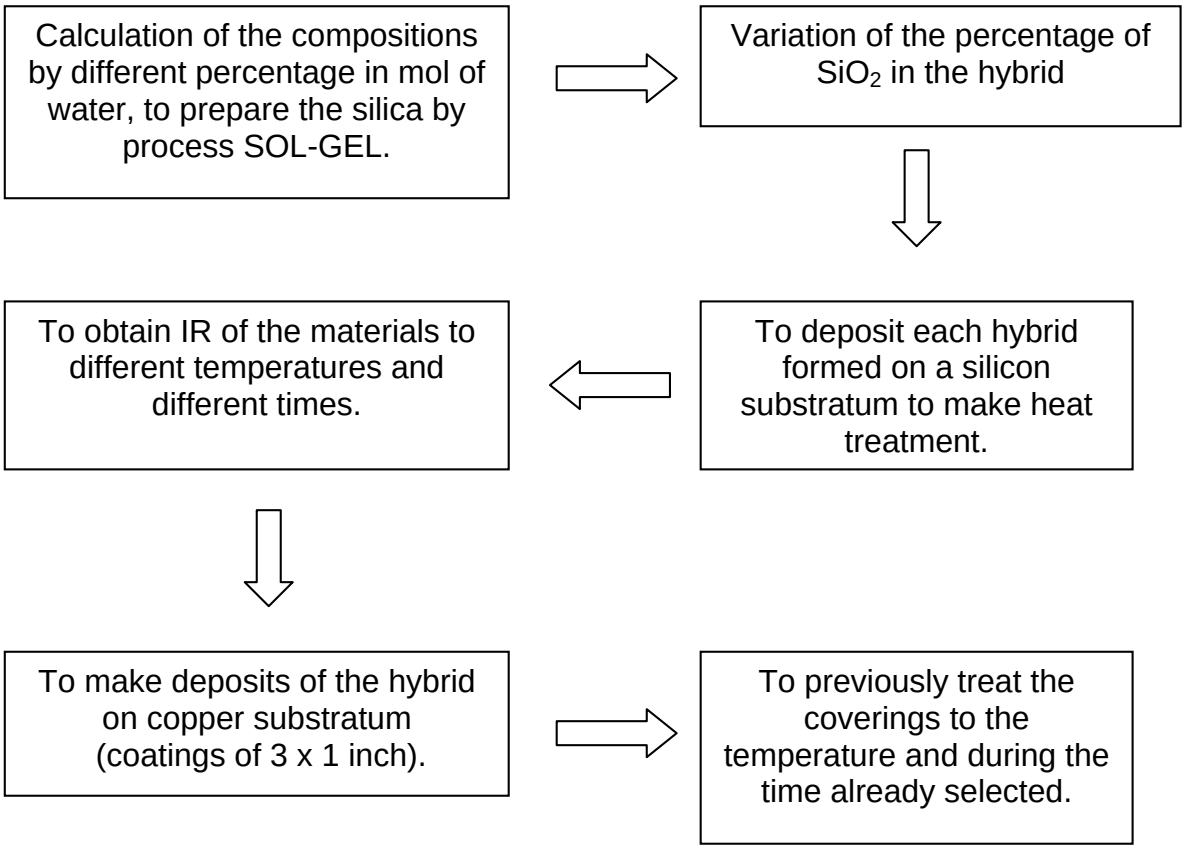
III.I SUMMARY.

Chemical Engineering offers to the society the possibility of replacing some of its basic necessities through the product production different, among them foods, medicines, articles of daily use like detergents and cleaners, cosmetics, fertilizers and fuels. Similarly one is involved in the production of new materials like the plastic, ceramic, glasses and some synthetic fibers that allow to the man the development of new applications.

Under this principle it is that it is tried to carry out the fundamental objective of this work that consists of the modification of a material whose physical properties are important for the company that produces it and wishes to use it in its production. The electrical transforming are formed by coils or windings, constructed with a conductive material, in this case copper will be used, this conductor must be isolated between each turn that conforms the coil, so that an electromagnetic force, transforming the account with two coils is generated or windings, one in the side of low tension and another one in the side of high tension, the turns previously mentioned are isolated; in the case of a circular conductor (wire) with a polyamide that is applied in varnish form, this obtains that the conductive material is totally isolated in the surface of the conductor, in our case the company needs to cover copper laminae that are the material that is used like conductor.

In order to be able to make the characterization of this material that is tried to use as covering is necessary at level laboratory to make mixtures of polymer with SiO_2, doing variations in the concentration of this last one. The hybrid will be deposited on a substratum of laminates of copper, thus to be able to make the tests of characterization of the material.

The methodology that sets out is the following one:



Finally the copper laminae will bend, this with the purpose qualitatively of verifying the adhesion that has the covering on this substratum. They will have to bend without breaking at least 90° this by disposition of the company.

Also it is tried to emphasize those compositions where a good adhesion is not observed.

Sol-Gel registers within the calls smooth procedures of synthesis of materials, often with metallic oxide base. The procedures sol-gel allow to obtain hybrid materials, nanostructured, mesoporous, etc., with a view to its use like sensors, membranes, catalysts, material to encapsulate, etc.

The sol-gel is a chemical of aspect crystalline, porous, inert substance, nontoxic and odorless, of chemical formula molecular SiO_2.

IV. INTRODUCCIÓN.

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. Este proceso se utiliza en la obtención de materiales cerámicos y consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida [1]. En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos.

Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso.

El término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos.

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel (ej. monolitos, películas, fibras y polvos) combinado con el fácil control de la composición y la microestructura y aunado además a las bajas temperaturas involucradas en el proceso.

- **Monolitos:** componentes ópticos, súper-aisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica.
- **Fibras:** refuerzos en compositos y textiles refractarios.
- **Películas delgadas y recubrimientos:** es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectivos o porosos.
- **Compositos:** producción de geles con materiales anfitriones como, partículas metálicas u orgánicas.

IV.I Materiales de soporte.

La nula reactividad química de la matriz del SiO_2 es una consideración especial en las aplicaciones arriba mencionadas. Ya que hay sólo una mínima interacción entre la matriz y las inclusiones o cúmulos huéspedes, estos pueden interactuar libremente entre ellos. En realidad en una matriz tetraédrica las moléculas o partículas incrustadas están, en la mayoría de los casos, meramente atrapadas por efectos estéricos que actúan en conjunto con fuerzas tipo Van Der Waals o enlaces de hidrógeno.

Fabricar estructuras de soporte inertes con inclusión de cúmulos metálicos u óxidos metálicos permite obtener sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. En particular, es de gran interés el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de muestras nanoestructuradas. Los efectos de tamaño en las propiedades intrínsecas así como la influencia de la región superficial en el comportamiento global de las partículas, representa un rico campo de investigación.

IV.II Recubrimientos.

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades [2- 6]. La obtención de recubrimientos con características específicas se ha intensificado en los últimos años. Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas. Además los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden aplicarse a diversos tipos de materiales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden prepararse con estructura cristalina o amorfa.

IV.III Preparación del sol.

Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos.

En los **sistemas acuosos** se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua.

En los **sistemas orgánicos** se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol.

IV.IV Gelificación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados (clusters), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos clusters en el sol que se unen entre si para formar una red sólida, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad. Existen dos teorías que tratan de explicar la gelificación, teoría clásica y teoría de percolación. La primera se basa en la distribución de los pesos molares de las especies que forman el sol, pero resulta errónea porque no considera la formación de estructuras cíclicas en el crecimiento de los agregados, por lo tanto según este modelo la gelificación produce un aumento de densidad. La segunda permite predecir la evolución de las propiedades del sistema, de manera consistente con los resultados experimentales, explica la transición sol-gel a densidad constante.

IV.V Envejecimiento.

Luego de la gelificación el sistema continua reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales.

- *polimerización:* este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.

- *sinéresis:* es la contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros.
- *crecimiento:* este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas.
- *cambios de fases*: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis, por ejemplo la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.

IV.VI Secado y Tratamiento Térmico.

El secado en la fase líquida constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando ésta se evapora se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel. Durante el tratamiento térmico ocurren una serie de cambios físicos y químicos.

IV.VII Preparación de Muestras.

Cuando se quiere obtener una película de un óxido como barrera protectora, el primer paso del proceso sol-gel es seleccionar los reactivos correctos de acuerdo al producto que se desea obtener. En este proceso normalmente se utilizan compuestos metalorgánicos como precursores, conocidos como alcóxidos de un metal. El alcóxido más utilizado para la obtención de películas delgadas de SiO_2 es el tetraetilortosilicato, conocido como TEOS [$Si(OC_2H_5)_4$]. Este compuesto reacciona muy lentamente con el agua utilizada en el proceso, de modo que se puede controlar la velocidad de la reacción en la producción del óxido. Además del TEOS y el agua se utiliza etanol (C_2H_5OH) u otro solvente orgánico que sirva como solvente mutuo entre el TEOS y el agua, debido a que estos dos últimos reactivos son inmiscibles. En el proceso deben utilizarse también catalizadores para retardar o acelerar las reacciones. Las relaciones molares entre los diversos componentes del proceso se seleccionan de acuerdo al producto que se desee obtener a partir de un diagrama ternario**.** En la figura 1 mostramos el diagrama ternario para el sistema TEOS – etanol – agua en el que se muestran tres líneas trazadas a partir del vértice del

etanol al binario de agua: TEOS. A lo largo de esta línea se muestra la relación molar etanol: TEOS es 4:1 que es en la que se trabaja para la obtención de recubrimientos. Experimentalmente se ha encontrado que los puntos de intersección de las líneas constantes del agua: TEOS con la del etanol: TEOS corresponden a las composiciones con las cuales se pueden obtener películas delgadas.

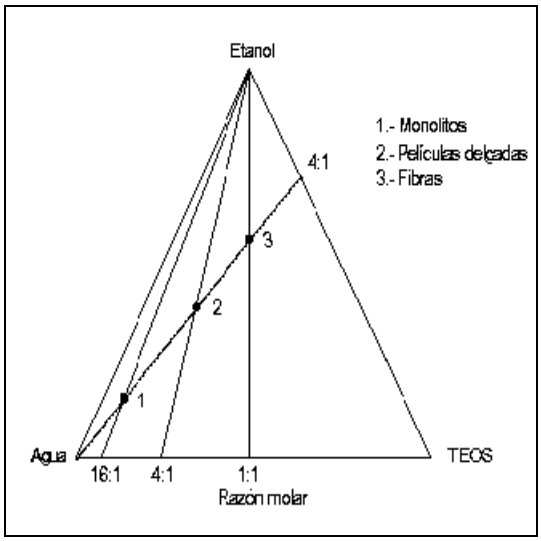


Figura No. 1

Diagrama ternario TEOS – Etanol – Agua. Muestra la razón de etanol a TEOS para obtener recubrimientos.

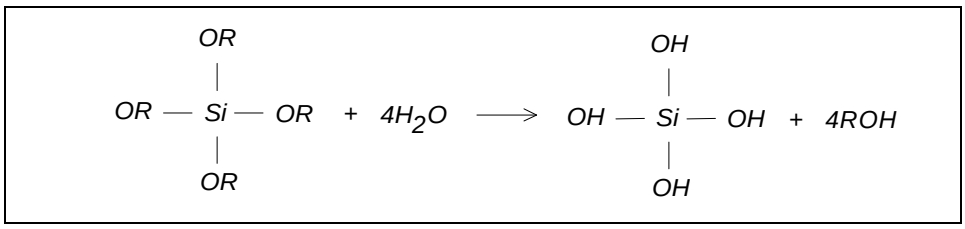
IV.VIII Reacciones involucradas en el proceso sol-gel: hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio.

IV.VIII.I *Mecanismos de hidrólisis y condensación.*

Los grupos alcóxidos (OR) electronegativos, hacen que el átomo metálico sea altamente prótico para el ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son por tanto extremadamente reactivos en agua, conduciendo a la formación de óxidos hidratados o hidróxidos. La reacción total puede escribirse como sigue:

$$M(OR)_n + nH_2O \longrightarrow M(OH)_n + nROH$$

donde M es un metal (Si, Ti, Zr, etc.) y R un radical alquil, esta reacción es mucho más compleja de lo que parece. Los procesos químicos que están involucrados en la formación de una red de óxido a partir de los alcóxidos metálicos son: la hidrólisis y la condensación. La hidrólisis del alcóxido ocurre de la adición de una solución de agua/alcohol, resultando en la formación de un grupo hidroxo reactivo, MOH, mejor conocido como grupo silanol, donde M es el Si. La reacción es la siguiente:



La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente común, generalmente alcohol etílico, como se esquematiza en la siguiente reacción:

$$Si(OC_2H_5)_4 + xH_2O \xrightarrow{C_2H_5OH} Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x + xC_2H_5OH$$

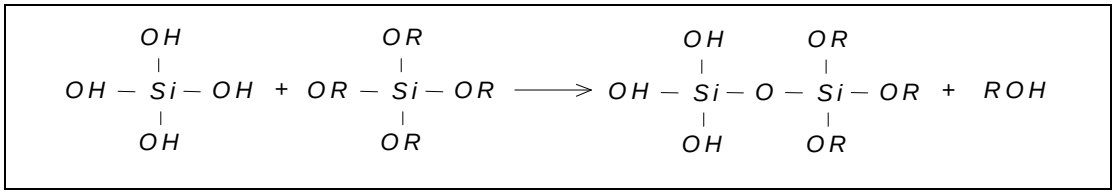
Se generan grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. La hidrólisis completa del alcóxido daría como resultado ácido de silicio,

$Si(OH)_4$ lo que en realidad no ocurre. Una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy, OC_2H_5, para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final puede regenerarse agua o etanol.

La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto como los grupos silanol son generados. Dependiendo de las condiciones experimentales, existen dos mecanismos que tienen que ser considerados**:** Condensación con regeneración de una molécula de alcohol y Condensación entre dos grupos silanol.

IV.VIII.II *Condensación con regeneración de una molécula de alcohol.*

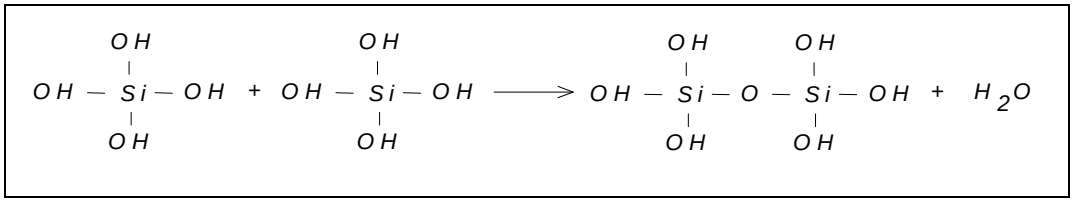
Esta reacción se lleva a cabo entre un grupo silanol ya formado y un grupo alcoxi del precursor, regenerando una molécula de alcohol de acuerdo a la siguiente reacción:



La termodinámica y la cinética de esta reacción son gobernados por los mismos parámetros que la hidrólisis.

IV.VIII.III *Condensación entre dos grupos silanol.*

Esta reacción se lleva a cabo por un mecanismo parecido al anterior con la formación de una molécula de agua, de acuerdo a la siguiente reacción:



Las reacciones de hidrólisis y condensación están involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y la morfología del óxido resultante depende de la contribución relativa de cada una de las reacciones. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando cuidadosamente las condiciones experimentales las cuales están relacionadas con los parámetros internos (naturaleza del átomo metálico y de los grupos alquílicos, estructura de los precursores moleculares) y externos (relación agua/alcóxido, catalizador, concentración, solvente, temperatura).

Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales. En la gelación la viscosidad se incrementa de manera notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material [7 - 8]. El proceso se ilustra de manera esquemática en la Figura 2. Un pH comprendido entre 2-7 favorece un esquema de polimerización que da como resultado la producción de polímeros lineales; con un pH > 7 resulta la formación de partículas de gran tamaño. En la figura 2 mostramos de manera esquemática dicho comportamiento.

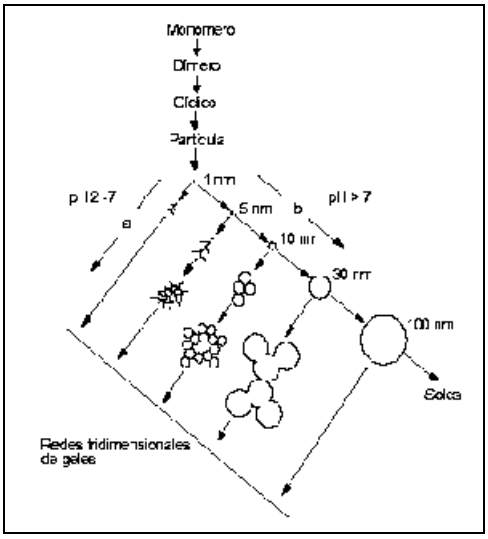


Figura No. 2

Representación esquemática del proceso sol-gel.

Las diferentes estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de remover el solvente que puede ser lenta para el catalizador ácido y rápida para el catalizador básico.

IV.VIII.IV *Tipo y cantidad de catalizador.*

El efecto del tipo de catalizador durante la hidrólisis y condensación, fue estudiado por Pope y Mackenzie en soluciones de TEOS hidrolizadas con agua en etanol. Sus resultados se muestran en la tabla 1: el menor tiempo de gelación corresponde a la solución catalizada con HF.

Catalizador	Concentración (mol : TEOS)	pH inicial de la solución	Tiempo de gelación (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.01-0.05	92
HNO_3	0.05	0.01-0.05	100
H_2SO_4	0.05	0.01-0.05	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH_4OH	0.05	9.90	107
Sin catalizador	------	5.00	1000

Tabla No. 1

Tiempo de gelación y pH de la solución para el sistema TEOS - etanol - agua empleando diferentes catalizadores.

IV.VIII.V *Cantidad de agua.*

Respecto a la influencia del agua, se ha encontrado que a mayores relaciones de agua/TEOS se favorece la hidrólisis, pero si se mantiene constante la relación solvente/TEOS, la concentración de silicatos se reduce; esto provoca que las proporciones de la hidrólisis y la condensación también se reduzcan y por lo tanto, el tiempo de gelación se incremente. Este efecto es evidente en la figura 3, donde se muestran los tiempos de gelación para sistemas de TEOS catalizado con ácido como una función de la relación agua/TEOS y la relación inicial alcohol/TEOS.

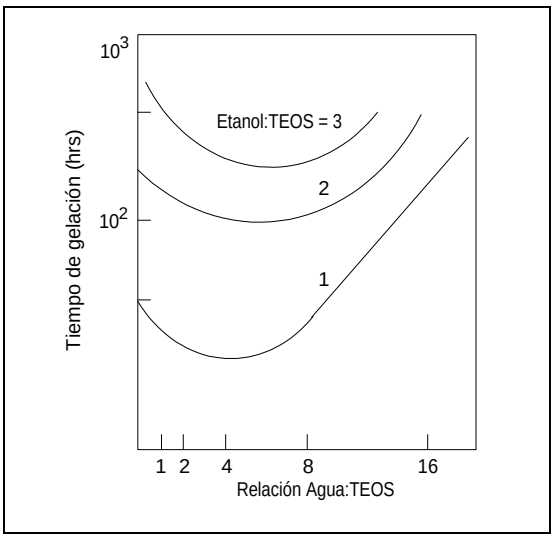


Figura No. 3

Tiempos de gelación del sistema TEOS - etanol - agua, para tres relaciones de etanol:TEOS.

V. ANTECEDENTES.

La técnica sol-gel se ha utilizado desde los años 30's para la preparación de aerogeles que son materiales sólidos con estructura amorfa y gran porosidad (~95% de su volumen es aire).

Si dejamos que un gel se seque por sí solo, éste encogería, a menudo hasta alcanzar una fracción de su tamaño original. Esta reducción de tamaño normalmente iba acompañada de un fuerte craquelado del gel. Kistler supuso, correctamente, que el componente sólido del gel era microporoso, y que el punto de contacto entre el líquido y el vapor del líquido en evaporación empleaba grandes fuerzas de tensión superficial que colapsaban la estructura del poro. Kistler entonces descubrió el aspecto fundamental de la producción del aerogel: hay que reemplazar de algún modo el líquido por aire sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel [9].

Los primeros geles que estudió Kistler eran geles de sílice preparados mediante la condensación ácida de silicato de sodio acuoso. Sin embargo, los intentos de preparar aerogeles mediante la conversión del agua de estos geles en un fluido supercrítico no tuvieron éxito. En vez de formarse un aerogel de sílice, el agua supercrítica redisolvió la sílice, que después precipitó mientras se evaporaba el agua. Entonces se sabía que el agua de los geles acuosos se podía sustituir con líquidos orgánicos miscibles. Kistler lo intentó de nuevo, lavando bien los geles de sílice con agua (para retirar las sales del gel) y sustituyendo el agua por alcohol. Al convertir el alcohol en un fluido supercrítico y permitir su evaporación, se formaron los primeros verdaderos aerogeles. Los aerogeles de Kistler eran muy similares a los aerogeles de sílice que se preparan en la actualidad. Eran materiales transparentes, de baja densidad y muy porosos que despertaban un gran interés académico. Durante los años siguientes, Kistler caracterizó completamente los aerogeles de sílice y preparó aerogeles con muchos otros materiales, incluyendo alúmina, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de estaño, tartrato de níquel, celulosa, nitrato de celulosa, gelatina, agar-agar, albúmina de huevo y caucho.

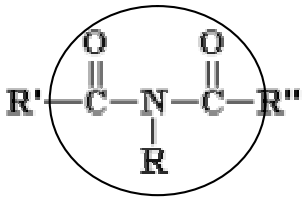
Los aerogeles ya habían pasado a la historia cuando, a finales de los años setenta, el gobierno francés mantuvo contactos con Stanislaus Teichner de la Université laude Bernard (Lyon) buscando un método para almacenar oxígeno y carburante de misiles dentro de materiales porosos. Hay una leyenda transmitida entre los investigadores pertenecientes a la comunidad de los aerogeles sobre lo que sucedió después. Teichner le confirió a uno de sus pupilos licenciados el trabajo de preparar y estudiar los aerogeles con el objetivo mencionado anteriormente. Sin embargo, siguiendo el método de Kistler, que incluía dos laboriosos y prolongados pasos de intercambio de solvente, se necesitaron varias semanas para preparar el primer aerogel. Teichner le comunicó a su pupilo que necesitaría un gran número de muestras de aerogel para completar su trabajo. Al comprobar que para llevar a cabo tal tarea, necesitaría muchos años, el estudiante abandonó el laboratorio de Teichner sufriendo un ataque de nervios. Cuando regresó al laboratorio después de un descanso tenía una gran motivación por descubrir un mejor proceso sintético. El resultado fue uno de los mayores avances dentro de la ciencia del aerogel, concretamente en cuanto a la aplicación de la química sol-gel en la preparación del aerogel de sílice. Este proceso reemplazó el silicato de sodio que utilizaba Kistler por un alcoxilo (tetrametilortosilicato, TMOS). Al hidrolizar TMOS en una solución de metanol se producía un gel en sólo un paso (denominado «alcogel»). Con ello se eliminaron dos de los inconvenientes del método de Kistler, más concretamente, el paso del intercambio de agua por alcohol y la presencia de sales inorgánicas en el gel. Al secar los alcogeles bajo unas condiciones de alcohol supercrítico se produjeron aerogeles de sílice de calidad óptima. Durante los años siguientes, el grupo de trabajo de Teichner y otros investigadores utilizaron este método para preparar otros aerogeles de gran variedad con óxidos metalicos.

En 1983 Arlon Hunt y el Microstructured Materials Group del Laboratorio de Berkeley (California) descubrieron que el compuesto TMOS, muy tóxico, podría sustituirse con tetraetilortosilicato (TEOS), que es un reactivo mucho más seguro. La calidad de producción de los aerogeles no disminuyó. **[10].**

V.I POLIIMIDAS.

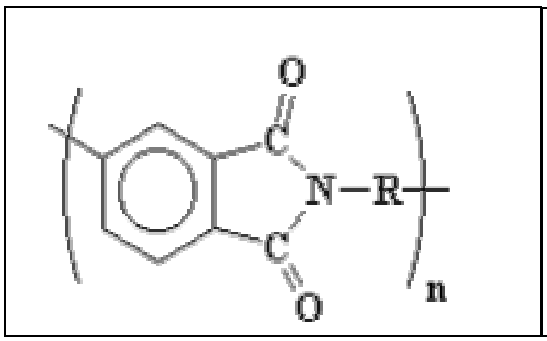
Las poliimidas constituyen un muy interesante grupo de polímeros increíblemente fuertes y asombrosamente resistentes al calor y a los agentes químicos. Dichas cualidades son tan notables, que a menudo estos materiales han reemplazado al vidrio y a los metales como el acero, en muchas aplicaciones industriales exigentes.

En una molécula, una imida es un grupo que tiene una estructura general (circulado) que se ve así:

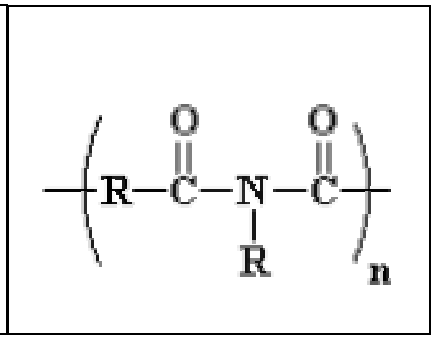


Una imida

Es decir que si la molécula mostrada arriba polimerizara, el producto sería, una poliimida. Las poliimidas adoptan generalmente dos formas. La primera es una estructura lineal donde los átomos del grupo imida forman parte de la cadena lineal. La segunda es una estructura heterocíclica donde el grupo imida forma parte de una unidad cíclica en la cadena polimérica. Como se puede observar:

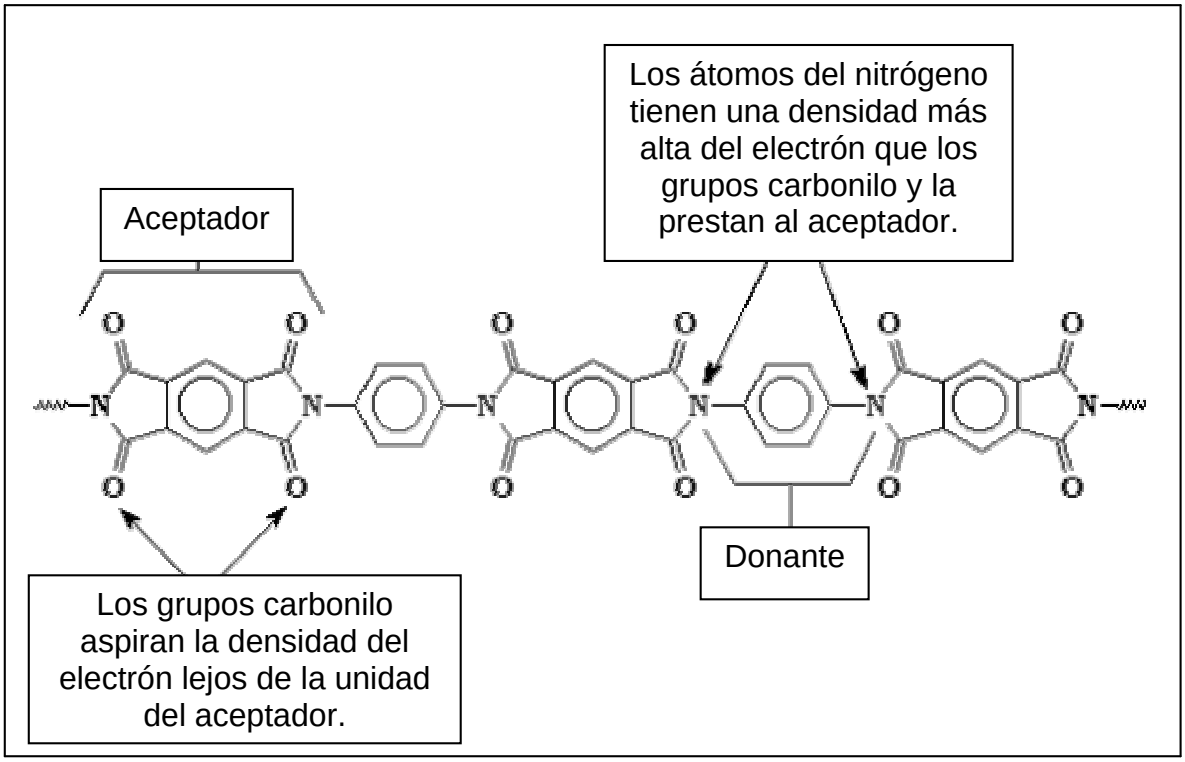


Poliimida heterocíclica aromática

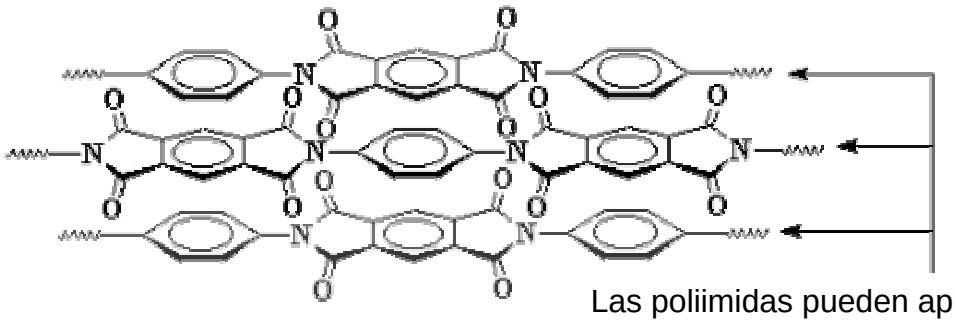


Poliimida lineal

Las poliimidas heterocíclicas aromáticas, como la que está a la izquierda, son típicas de la mayoría de las poliimidas comerciales, tales como el Ultem de G.E. y el Kapton de DuPont y son por lo tanto, aquéllas con las que pasaremos la mayor parte del tiempo. Estos polímeros tienen características mecánicas y térmicas tan increíbles, que son utilizados en lugar de los metales y el vidrio en muchas aplicaciones de alto funcionamiento, ya sea en electrónica, en automotores e incluso en las industrias aeroespaciales. Estas características provienen de fuertes interacciones intermoleculares entre las cadenas del polímero.



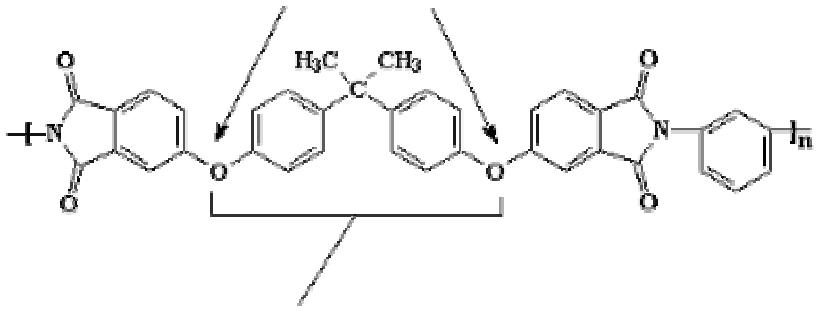
El complejo de transferencia de carga funciona no solamente entre unidades adyacentes de la cadena polimérica, sino también entre las cadenas. Estas se apilan como si fueran tiras de papel, apareando los donores y los aceptores.



Las poliimidas pueden apilarse, esto lo permiten los carbonilos del aceptador en una cadena obran recíprocamente con los nitrógenos del donante en cadenas adyacentes.

Este complejo de transferencia de carga sostiene muy firmemente las cadenas, impidiendo que se muevan demasiado. Cuando las cosas no pueden moverse a nivel molecular, no pueden moverse en el material entero. Esta es la razón por la cual las poliimidas son tan fuertes. El complejo de transferencia de carga es tan fuerte, que a veces se necesita hacer el polímero un poco más flexible para que pueda ser procesado. Esto se logra introduciendo bifenol-A a la cadena polimérica, según se muestra abajo en un segmento de la cadena **[11]**.

Acoplamiento del Éter



Este acoplamiento del bifenol-A y estos acoplamientos de dos éteres prestan flexibilidad a la poliimida

V.II TRANSFORMADORES ELÉCTRICOS.

Transformador: **Aparato que permite modificar la tensión y la intensidad de la corriente alterna. Consta de un núcleo de material ferromagnético que lleva enrollados dos circuitos. Por el transformador primario se hace circular una corriente alterna y en el secundario aparece una corriente inducida de tensión distinta.**

Para transportar energía eléctrica de sistemas que trabajan a una tensión dada a sistemas que lo hacen a una tensión deseada se utilizan los transformadores. A este proceso de cambio de tensión se le "llama transformación".

El transformador es un dispositivo que convierte energía eléctrica de un cierto nivel de voltaje, en energía eléctrica de otro nivel de voltaje, por medio de la acción de un campo magnético. Está constituido por dos o más bobinas de alambre, aisladas entre si eléctricamente por lo general y arrolladas alrededor de un mismo núcleo de material ferromagnético.

En un transformador, el núcleo tiene dos misiones fundamentales:

a. Desde el punto de vista eléctrico –y esta es su misión principal- es la vía por la que circula el flujo magnético.
b. Desde el punto de vista mecánico es el soporte de los arrollamientos que en él se apoyan **[12]**.

Los materiales ferromagnéticos, compuestos de hierro y sus aleaciones con cobalto, tungsteno, níquel, aluminio y otros metales, son los materiales magnéticos más comunes y se utilizan para el diseño y constitución de núcleos de los transformadores y maquinas eléctricas. En un transformador se usan para maximizar el acoplamiento entre los devanados, así como para disminuir la corriente de excitación necesaria para la operación del transformador. Estos materiales han evolucionado mucho con el paso del tiempo lo que implica más eficiencia, reducción de volúmenes y costo, en el diseño de transformadores y maquinas eléctricas.

V.II.I Aislamiento interlaminar.

El aislamiento interlaminar se consigue formando una capa de óxido natural sobre la superficie de la chapa magnética laminada plana o aplicando un revestimiento superficial. Los revestimientos o acabados de aislamiento pueden clasificarse ampliamente en orgánicos o inorgánicos:

a) El aislamiento orgánico consiste, en general, en esmaltes o barnices que se aplican a la superficie del acero para proporcionar una resistencia interlaminar.

La chapa magnética laminada plana con revestimiento de tipo orgánico no puede recibir un recocido de distensión sin perjudicar el valor aislante de la capa. Esta, sin embargo, resiste las temperaturas de funcionamiento normales. Algunos aislamientos orgánicos son apropiados sólo en núcleos refrigerados por aire, mientras que otros pueden ser apropiados para núcleos de transformadores tanto del tipo refrigerado por aire como los de baño de aceite. El espesor de este tipo de aislamiento es de aproximadamente de 2,5 μ m.

b) El aislamiento inorgánico se caracteriza, en general, por una elevada resistencia y por la capacidad de resistir las temperaturas necesarias para el recocido de distensión. Esta ideado para núcleos de transformadores refrigerados por aire o en baño de aceite **[13].**

V.II.II Devanados.

Hay dos formas típicas de bobinados para transformadores los cilíndricos y planos. Los núcleos, con su forma, son los que determinan la elección de uno u otro tipo, salvo que se requieran propiedades especiales, como ser baja capacidad distribuida, para uso en telecomunicaciones u otros.

a. Bobinado cilíndrico: este tipo se usa cuando el núcleo del transformador es del tipo núcleo.

b. Bobinado plano: este tipo se usa cuando el núcleo del transformador es del tipo acorazado.

Los dos bobinados primario y secundario, rara vez se apartan en dos simples grupos de espiras, encimándolas; generalmente se apartan en dos partes o más envueltas uno encima del otro, con el embobinado de baja tensión en la parte interna. Dicha conformación sirve para los siguientes propósitos.

a. Simplifica el problema de aislar el embobinado de alto voltaje del núcleo.
b. Causa mucho menos filtración de flujo, como seria el caso si los 2 embobinados estuvieran separados por alguna distancia del núcleo.
c. Mejora la refrigeración.

Los materiales aislantes para el bobinado, o para colocar entre capas, son: papel barnizado, fibra, micanita, cinta impregnada, algodón impregnado, etc., para transformadores con bobinados al aire, y para los sumergidos en baños de aceite, se utilizan los mismos materiales sin impregnarse; debe evitarse el uso del caucho en los transformadores en baño de aceite, pues este lo ataca, y tiene efectos nocivos también sobre la micanita y aun sobre los barnices.

Las piezas separadoras entre bobinados, secciones, o entre estas y el núcleo pueden ser de madera, previamente cocida en aceite, aunque actualmente se prefieren los materiales duros a base de papel o similares (pertinax, etc.). Si se usa madera, no debe interpretarse como que se dispone de aislamiento, sino solamente de un separador.

En cuanto a los conductores para hacer bobinas, su tipo depende de la sección, pues hasta 6mm² pueden usarse alambre y más arriba de ese límite se usan cables de muchos hilos, o bien cintas planas, para facilitar el bobinaje. El aislamiento para los conductores puede ser algodón, que luego se impregnará si no se emplea baño de aceite. Para transformadores de soldadura que trabajan con tensiones muy bajas y corrientes muy fuertes, se suelen colocar las cintas de cobre sin aislar, pues

la resistencia de contacto entre ellas es suficiente para evitar drenajes de corriente. Esta situación mejora aún debido a la oxidación superficial del cobre [14].

V.II.III Aislamiento.

Los sistemas de aislamiento usados en transformadores de potencia comprenden sistemas líquidos y sistemas gaseosos. En ambos casos se usa también algo de aislamiento sólido. Los sistemas líquidos incluyen aceite, que es el más usado, y askarel, que se usa para evitar la combustibilidad. Los sistemas gaseosos incluyen nitrógeno, aire y gases fluorados (por ejemplo, exafluoruro de azufre). Los gases fluorados se usan para evitar la combustibilidad y limitar los efectos secundarios de defectos internos.

El aislamiento principal separa el devanado de alta tensión del devanado de baja tensión. Este aislamiento soporta la tensión más elevada y ocupa el espacio más limitado; por esta razón, generalmente funciona con las solicitaciones más elevadas. Según la construcción, puede utilizarse el aislamiento de capas o el aislamiento de bobinas entre las distintas secciones de los devanados. El aislamiento de espiras se aplica a cada cable del conductor o a grupos de cables que formen una espira única [15].

VI. JUSTIFICACIÓN.

La demanda continua para el realce de la confiabilidad del funcionamiento de los transformadores eléctricos ha hecho necesario el desarrollo del esmaltado a prueba de calor. Utilizamos el proceso sol-gel para desarrollar un nuevo tipo de esmaltado a prueba de calor que tiene partículas de sílice dispersas en la poliimida. Esperamos que este nuevo material supere las limitaciones del esmaltado convencional en el futuro.

Respondiendo a la demanda para un material de alta resistencia térmica, se han desarrollado estudios para obtener un esmaltado con una capa de cerámica. Sin embargo, este material no satisface los requerimientos para las aplicaciones de las bobinas de los transformadores eléctricos, porque la capa de cerámica tiene una fuerza mecánica baja con respecto a la flexión y su alto costo también es una limitante.

El esmaltado híbrido formado por la poliimida y la sílice pensamos desarrollarlo usando el proceso sol-gel debido a que conocemos las bondades de este proceso y se prevé que además de obtener una alta de resistencia térmica también económicamente sea factible, brindando así una nueva y mejor alternativa para la industria que fabrica los transformadores eléctricos.

La industria se ve beneficiada con el desarrollo de este trabajo ya que puede así ofrecer mayor seguridad en el funcionamiento del producto que fabrican porque al tener más protegido el material conductor se reduce aún más la posibilidad de que este entre en cortocircuito, debido a que el esmalte estará adherido al material conductor y no como el material celulósico que utilizan actualmente; con la adherencia del esmalte se facilita la elaboración de los transformadores.

VII. OBJETIVOS.

VII.I GENERAL.

Obtener y caracterizar recubrimientos híbridos SiO_2–polímero por el proceso sol-gel sobre substratos de cobre donde dichos recubrimientos actuarán como aislante eléctrico.

VII.II ESPECÍFICOS.

1. Obtener un nuevo material que sirva como recubrimiento en las bobinas de los transformadores eléctricos sustituyendo así el material celulósico que actualmente se está utilizando.

2. Determinar la técnica adecuada para la obtención del híbrido.

3. Determinar la mejor manera de depositar el híbrido sobre el substrato de cobre.

4. Obtener la temperatura adecuada y el tiempo de tratamiento óptimo para lograr buena adherencia del híbrido en el substrato.

5. Caracterización física del material obtenido utilizando las siguientes técnicas: Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (IR), Espectroscopía RAMAN (RAMAN), Difracción de Rayos X (DRX).

VIII. HIPÓTESIS.

Conociendo las bondades del proceso sol-gel que pretendemos usar con la incorporación de la matriz de sílice y el esmalte K-73027C-26 para conseguir características necesarias y obtener el híbrido adecuado. Se pretende proveer a la industria con un nuevo material híbrido, cuyas propiedades brinden mayor seguridad a los consumidores de la empresa para la que se desarrolla este trabajo; la principal necesidad es darle una utilidad al esmalte que ya se fabrica durante el proceso de elaboración de los transformadores eléctricos y mejorar las propiedades físicas del mismo. La buena adherencia es la característica primordial para la empresa ya que ello significa que el proceso de fabricación de los transformadores se facilitará porque el material aislante formará parte de la lámina conductora. Conseguir esta buena adherencia y una alta resistencia térmica disminuye el riesgo de que los transformadores entren en cortocircuito.

IX. DESARROLLO DEL TRABAJO.

IX.I MATERIALES A UTILIZAR:

- **Esmalte K-73027C-26,** producido por la empresa, al cual también se le denomina polímero o resina.

- **Tetraeltilortosilicato (TEOS):**

  Densidad = ρ = 0.934 g/ml

  Pureza = 98%

- **Alcohol etílico anhidro (ETOH):**

  Densidad = ρ = 0.790 g/ml

  Pureza = 99.8%

- **Acido nítrico (HNO3) al 5%:**

  Densidad = ρ = 1.1 g/ml

  Pureza = 67%

- **Agua destilada (H2O):**

  Densidad = ρ = 1.0 g/ml

  Pureza = 99%

- **Vidrios porta objetos (Corning):**

  Dimensiones = 7.5 x 2.5 cm

  Espesor = 0.8 – 1.1 mm.

- **Laminillas de Cu:**

  Dimensiones = 7.5 x 2.5 cm

IX.II DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE SÓLIDOS PARA EL ESMALTE K-73027C-26:

	W cápsula	W inicial	W final	Inicial	Final	%	Promedio
1	19.2116	25.8309	20.9254	6.62	1.71	25.8	
2	22.9995	26.6511	23.8864	3.65	0.877	24.3	**24.96%**
3	38.7675	44.9717	40.3048	6.20	1.54	24.8	**De sólidos**

Tabla No. 2

Porcentaje de sólidos para el Esmalte K-73027C-26.

El tratamiento fue a 250ºC durante 1 hora.

Para 15 gramos de polímero equivalente a 3.744 gramos de sólidos que representan el 80% del polímero. Para 30 gramos de polímero equivalente a 7.488 gramos de sólidos

Los sólidos ya calculados corresponden a 15 g de resina inicial utilizada, pero como se usarán 30 g de resina para tener un manejo más fácil usaremos también el doble de los sólidos obtenidos.

IX.III PREPARACIÓN DEL SOL-GEL (SiO_2).

Las cantidades que utilizamos de cada componente para la formación de 30 ml de sol-gel son las que mostramos en la tabla número 3; estas formulaciones ya no es necesario calcularlas usando los diagramas debido a que son composiciones que se utilizan generalmente y se tienen reportados ya como uso común los valores de la tabla 3.

	25% mol H_2O	**27.5% mol H_2O**	**30% mol H_2O**	**40% mol H_2O**
TEOS	14.1 ml	13.8 ml	13.7 ml	12.9 ml
Etanol	14.4 ml	14.1 ml	14.0 ml	13.6 ml
H_2O	1.0 ml	1.0 ml	1.0 ml	2.0 ml
HNO_3 al 5%	0.5 ml	1.1 ml	1.3 ml	1.5 ml

TABLA No. 3

Volúmenes determinados para la preparación de los diferentes porcentajes de sol-gel.

La solución la preparamos mezclando inicialmente TEOS y etanol y de manera separada el agua con el ácido nítrico al 5% como catalizador.

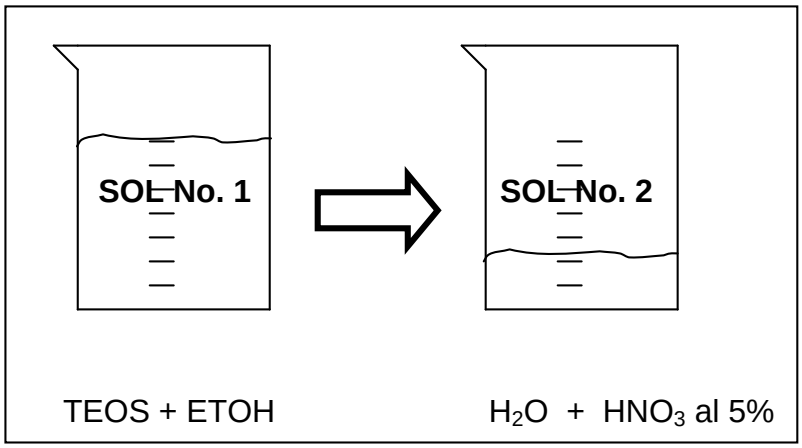


Figura No. 4

Elaboración del Sol – Gel.

Vaciamos la solución 1 en la solución 2 de forma lenta y sin dejar de agitar la solución; al momento de mezclar estas dos soluciones se inician las reacciones de hidrólisis y condensación. Al mezclarse la agitación se lleva a cabo durante 30 minutos para alcanzar una hidrólisis total. Ya preparado el sol-gel la dejamos envejecer durante 24 horas, para después poder mezclarse con el polímero que es el esmalte que produce la empresa también denominado resina.

IX.IV Determinación del volumen de sol-gel necesario para obtener diferentes porcentajes del mismo en el híbrido.

PARA 25% MOL H_2O

$W_{puro} = V_{TEOS} * \rho$ *pureza

W_{puro} = (14.1 ml)(0.934 g/ml)(0.98) = 12.8145 g

PM $Si(OC_2H_5)_4$ = 208.334 g

PM = SiO_2 = 60.086 g

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4C_2H_5OH$$

208.334 g	60.086 g
12.8145 g	g SiO_2

$$gSiO_2 = gSi(OC_2H_5)_4 \times \frac{PMSiO_2}{PMSi(OC_2H_5)_4} \qquad \text{Ec.1}$$

Sustituyendo en la ecuación 1 obtenemos:

$$gSiO_2 = 12.8145 \times \frac{60.086}{208.334} = 3.6959\,g$$

Concentración:

$$\boxed{C = \frac{3.6959g}{30ml} = 0.1232g/ml}$$

25% mol H_2O y 20% SiO_2.

7.488 – 80%

X - 20%

$$gSiO_2 = \frac{20 * 7.488}{80} = 1.8720\,g$$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{1.8720g}{0.1232g/ml} = 15.1948ml$

$V \approx$ 15.2 ml de sol-gel para 30 g de esmalte.

25% mol H_2O y 25% SiO_2.

7.488 – 75%

X - 25% $gSiO_2 = \frac{25 * 7.488}{75} = 2.4960g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{2.4960g}{0.1232g/ml} = 20.2597ml$

$V \approx$ 20.3 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

25% mol H_2O y 30% SiO_2.

7.488 – 70%

X - 30% $gSiO_2 = \frac{30 * 7.488}{70} = 3.2091g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{3.2091g}{0.1232g/ml} = 26.04ml$

$V \approx$ 26.0 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

25% mol H_2O y 35% SiO_2.

7.488 – 65%

X - 35% $gSiO_2 = \frac{35 * 7.488}{65} = 4.0320g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{4.0320g}{0.1232g/ml} = 32.7272ml$

V ≈ 32.7 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

PARA 27.5% MOL H_2O

$W_{puro} = V_{TEOS} * \rho * pureza$

W_{puro} = (13.8 ml)(0.934 g/ml)(0.98) = 12.6314 g

De la ecuación 1 tenemos:

$$gSiO_2 = 12.6314 \times \frac{60.086}{208.334} = 3.6430\,g$$

Concentración:

$$\boxed{C = \frac{3.6430g}{30ml} = 0.1214g/ml}$$

27.5% mol H_2O y 20% SiO_2.

7.488 – 80%

X - 20% $gSiO_2 = \frac{20 * 7.488}{80} = 1.8720\,g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{1.8720g}{0.1214g/ml} = 15.4200\,ml$

V ≈ 15.4 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

27.5% mol H_2O y 25% SiO_2.

7.488 – 75%

X - 25% $gSiO_2 = \frac{25 * 7.488}{75} = 2.4960\,g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{2.4960g}{0.1214g/ml} = 20.5890\,ml$

$V \approx$ 20.6 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

27.5% mol H_2O y 30% SiO_2.

7.488 – 70%

X - 30% $gSiO_2 = \frac{30 * 7.488}{70} = 3.2091g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{3.2091g}{0.1214g/ml} = 26.4341ml$

$V \approx$ 26.4 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

27.5% mol H_2O y 35% SiO_2.

7.488 – 65%

X - 35% $gSiO_2 = \frac{35 * 7.488}{65} = 4.0320\,g$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{4.0320g}{0.1214g/ml} = 33.2125\,ml$

$V \approx$ 33.2 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

PARA 30% MOL H_2O

$W_{puro} = V_{TEOS} * \rho$ *pureza

W_{puro} = (13.7 ml)(0.934 g/ml)(0.98) = 12.5398 g

De la ecuación 1:

$$g\,SiO_2 = 3.6166$$

Concentración:

$$\boxed{C = \frac{3.6166g}{30ml} = 0.1206g/ml}$$

30% mol H_2O y 20% SiO_2.

7.488 – 80%

X - 20%

$$gSiO_2 = \frac{20 * 7.488}{80} = 1.8720\,g$$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{1.8720g}{0.1206g/ml} = 15.5223\,ml$

$V \approx$ 15.5 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

30% mol H_2O y 25% SiO_2.

7.488 – 75%

X - 25%

$$gSiO_2 = \frac{25 * 7.488}{75} = 2.4960\,g$$

Volumen de sol-gel necesario: $V = \frac{2.4960g}{0.1206g/ml} = 20.6965\,ml$

$V \approx$ 20.7 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

30% mol H_2O y 30% SiO_2.

7.488 – 70%

X - 30% $$gSiO_2 = \frac{30 * 7.488}{70} = 3.2091g$$

Volumen de sol-gel necesario: $$V = \frac{3.2091g}{0.1206g/ml} = 26.6095\,ml$$

$V \approx$ 26.6 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

30% mol H_2O y 35% SiO_2.

7.488 – 65%

X - 35% $$gSiO_2 = \frac{35 * 7.488}{65} = 4.0320\,g$$

Volumen de sol-gel necesario: $$V = \frac{4.0320g}{0.1206g/ml} = 33.4328\,ml$$

$V \approx$ 33.4 ml de sol-gel para 30 g de polímero.

PARA 40% MOL H_2O

$W_{puro} = V_{TEOS} * \rho$ *pureza

W_{puro} = (12.9 ml)(0.934 gr/ml)(0.98) = 11.8076 gr

De la ecuación 1: g SiO_2 = 3.4055

Concentración:

$$C = \frac{3.4055g}{30ml} = 0.1135\,g/ml$$

30% mol H_2O y 20% SiO_2.

7.488 – 80%

X - 20% $$gSiO_2 = \frac{20 * 7.488}{80} = 1.8720\,g$$

Volumen de sol-gel necesario: $$V = \frac{1.8720g}{0.1135g/ml} = 16.4\,ml$$

$V \approx$ 16.4 ml de sol-gel para 30 gr de polímero.

30% mol H_2O y 25% SiO_2.

7.488 – 75%

X - 25% $$gSiO_2 = \frac{25 * 7.488}{75} = 2.4960\,g$$

Volumen de sol-gel necesario: $$V = \frac{2.4960g}{0.1135g/ml} = 21.99\,ml$$

$V \approx$ 22.0 ml de sol-gel para 30 gr de polímero.

30% mol H_2O y 30% SiO_2.

7.488 – 70%

X - 30% $$gSiO_2 = \frac{30 * 7.488}{70} = 3.2091g$$

Volumen de sol-gel necesario: $$V = \frac{3.2091g}{0.1135g/ml} = 28.27\,ml$$

$V \approx$ 28.3 ml de sol-gel para 30 gr de polímero.

30% mol H_2O y 35% SiO_2.

7.488 – 65%

X - 35%

$$gSiO_2 = \frac{35 * 7.488}{65} = 4.0320\,g$$

Volumen de sol-gel necesario:

$$V = \frac{4.0320g}{0.1135g/ml} = 35.52\,ml$$

$V \approx$ 35.5 ml de sol-gel para 30 gr de polímero.

Con lo que obtenemos la siguiente tabla de resultados para la preparación del híbrido:

% mol H_2O / % SiO_2	25	27.5	30	40
20	15.2 ml	15.4 ml	15.5 ml	16.4 ml
25	20.3 ml	20.6 ml	20.7 ml	22.0 ml
30	26.0 ml	26.4 ml	26.6 ml	28.3 ml
35	32.7 ml	33.2 ml	33.4 ml	35.5 ml

.

TABLA No. 4

Volumen de sol-gel para 30 g de esmalte K-73027C-26 a las diferentes composiciones mol de agua y sílice.

IX.V PREPARACIÓN DEL HÍBRIDO.

Siguiendo con la metodología propuesta preparamos el híbrido, que es como denominamos a la mezcla de resina con el sol-gel.

Preparamos sol-gel al 40% mol de agua utilizamos la tabla No. 3, dejamos envejecer durante 24 horas y posteriormente se mezcla con el esmalte utilizando la tabla No. 4 para obtengamos un híbrido al 40% mol de agua y 20% SiO_2. lo mezclamos medurante 30 minutos.

Figura No. 5

Sistema de agitación para el híbrido.

En el siguiente paso sometimos esta muestra a vacío a 50 cmHg (20 inHg) con el fin de eliminarle la mayor cantidad de solventes durante 6 minutos. Este tiempo es porque ya se habían intentado hacer estas pruebas pero no se terminaron de hacer por esto es que comenzamos con estos porcentajes.

Figura No. 6

Sistema utilizado para someter a vació los híbridos preparados.

Después depositamos el híbrido sobre un substrato de silicio en el que se pretenden hacer las pruebas de espectroscopia infrarroja, para esto sometemos la muestra a tratamiento térmico a 250ºC a diferentes tiempos.

Figura No. 7

Sistema utilizado para el tratamiento térmico.

Al sacar las muestras del tratamiento térmico observamos a simple vista que la apariencia del híbrido no era la que se deseaba ya que tenía que parecer como un esmalte y no fue así, la apariencia era muy opaca.

Entonces se procedió a colocar el híbrido sobre un substrato de vidrio y luego de cobre para darle el mismo tratamiento térmico y posteriormente procedes a doblar la laminilla de cobre y verificar la adherencia a la que se ha hecho tanto énfasis y en la de vidrio apreciamos también la opacidad de la muestra.

Figura No. 8

Sistema para realizar los depósitos del híbrido sobre el substrato.

En la figura No. 8, observamos el sistema que se utilizó para realizar los recubrimientos, este fue diseñado para pasar una lámina o algún artículo que nos permitiera desplazar el híbrido sobre el substrato ya que por la viscosidad del material no es posible hacerlo por inmersión. Este sistema consiste en un canal en el que podemos manejar diferentes espesores de película.

Procedimos a hacer los recubrimientos y después del tratamiento térmico se observó en los de vidrio que la apariencia continuaba siendo muy opaca como se puede ver en la figura No. 9.

Figura No. 9

Muestras del híbrido al 40% mol H_2O y 20% SiO_2 sobre vidrio.

Figura No. 10

Muestras a 20, 25 y 30 % SiO_2 respectivamente, todas al 40% mol H_2O con tratamiento térmico a 300ºC durante 5 minutos.

Como se observa en la figura No. 10 no se consiguió una buena adherencia de las muestras sobre el substrato de cobre.

Debido a que a simple vista los resultados no fueron los adecuados, este porcentaje lo descartamos y también el procedimiento de este trabajo es modificado.

Continuamos con la preparación de los híbridos con los otros porcentajes para encontrar ahora el híbrido adecuado, el cual será aquél que tenga una apariencia de esmalte y que al doblarlo 90º no se rompa, y a ese material que es el ideal es al que se le harán todas las pruebas de caracterización.

Preparación de la muestra correspondiente al 35% SiO_2 al 25% mol H_2O:

Pesamos 30 g resina y se agitan mecánicamente, se agregan los 32.7 ml sol-gel de la tabla No. 4, lo más lentamente posible y se deja en agitación por 30 min, después de transcurrido este tiempo se observó que el material no se incorporaba, es decir, el mezclado no es homogéneo con este porcentaje, su aspecto físico es con grumos y después se le formó una nata grande, después de otros 30 minutos de agitación no hubo ningún cambio por lo que este porcentaje queda descartado.

Para el 30% SiO_2 al 25% mol H_2O:

Mezclamos 30 g de polímetro y se le agregó poco a poco 26 ml de sol-gel (tabla No. 4) y se dejan agitando mecánicamente durante 45 min. El preparado se ve un poco opaco en comparación con el color original de la resina pero después de un par de horas se aclaró.

Para el 25% SiO_2 al 25% mol H_2O:

Mezclamos 30 g de resina y se agregaron 20.3 ml de sol-gel, la agitación mecánica en este caso fue durante 30 min, su apariencia física es muy clara, fue un mezclado muy homogéneo.

Para el 20% SiO_2 al 25% mol H_2O:

Mezclamos 30 g de resina agregando poco a poco 15.2 ml de sol-gel y se agitaron mecánicamente durante 30 min, esta muestra es la más clara y tiene un muy buen mezclado.

Figura No. 11

Híbrido al 25% H_2O y 20% SiO_2.

IX.VI TRATAMIENTO TÉRMICO.

Para determinar el tratamiento térmico adecuado inicialmente comenzamos de la siguiente manera:

De 30ºC a a100ºC, se dejan 10 min a 100ºC. Pasados los 10 min se eleva la la temperatura a 250ºC, en donde se dejarán las muestras durante el tiempo que se desee dar el tratamiento térmico.

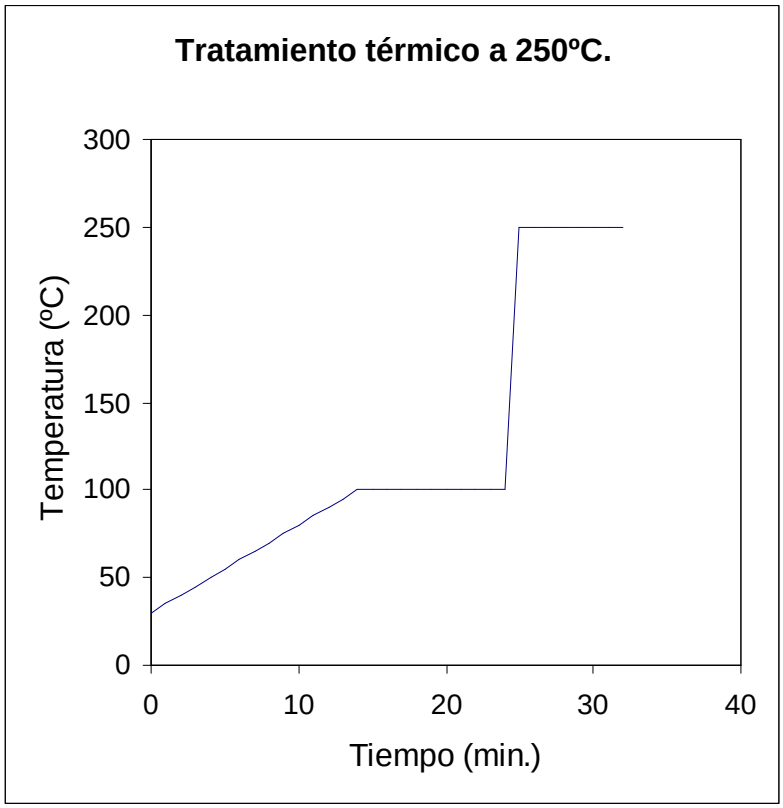


Figura No. 12

Tratamiento Térmico a 250 ºC.

Primeramente recubrimos 4 laminillas solo con el esmalte, las cuales sometimos a 250ºC durante 5, 7.5, 10 y 12.5 min respectivamente figura No 14.

Figura No. 13

Esmalte K-73027C-26 sobre substrato de vidrio tratado a 250ºC.

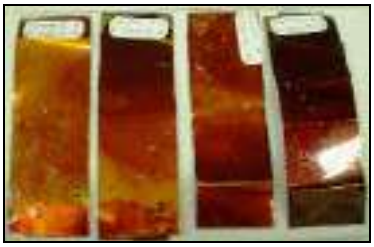


Figura No.14

Laminillas de cobre recubiertas con Esmalte K-73027C-26 y tratadas a 250ºC a 5, 7.5, 10 y 12.5 minutos.

En la figura No. 14 observamos que el mejor tiempo son 7.5 minutos a 250ºC con más tiempo se ve que no obtenemos una buena adherencia del esmalte.

Recubrimos las laminillas de cobre con el material que preparamos al 25% mol de agua, por lo que se tienen 3 muestras.

1 20% SiO_2 al 25% mol H_2O.

2 25% SiO_2 al 25% mol H_2O.

3 30% SiO_2 al 25% mol H_2O.

Figura No. 15

Muestras al 20, 25 y 30 % SiO_2 al 25% mol H_2O tratadas durante 10 min a 250ºC.

Las tratamos durante 10 min a 250ºC. Con esto tenemos en la figura No. 15 que aparentemente la muestra 3 es la mejor pero al doblarla se desprende el recubrimiento por lo que no son aceptables.

Por lo anterior recubrimos nuevamente otras laminillas y las tratamos con las mismas condiciones pero a 250ºC serán 7.5 min.

Los resultados son igual que los anteriores, el esmalte se desprende del cobre.

Después de muchas pruebas a diferentes tiempos y teniendo cuidado de que la variación en la temperatura no fuera significativamente amplia llegamos a la siguiente decisión:

Seleccionamos la muestra del 20% SiO_2 al 25% mol H_2O con agitación macánica durante 30 min y vacío de 10 min a una P = 50 cmHg, ya que fue el mejor recubrimiento y no se desprende de la laminilla de Cu a 220ºC con 6 min. La temperatura que inicialmente se deseaba fuera de 250ºC tuvimos que disminuirla a 220ºC debido a que en las condiciones que se estuvo trabajando fue a la que se obtuvo el mayor control de ésta. A 250ºC se quemaban las muestras; el problema en este horno figura No. 7 es que el calentamiento no es uniforme ya que metimos unas muestras y las de la orilla se pasaron (truenan) y las de en medio quedan crudas, figura No. 16.

Figura No. 16

Primer sistema para dar tratamiento térmico a los recubrimientos.

Debido a que en el sistema de que se presenta en la figura No. 16 no se tiene un buen manejo del tratamiento térmico optamos por seguir la siguiente propuesta:

De 30ºC a a100ºC, se dejan 10 min a 100ºC. Esto se lleva a cabo en una estufa (FELISA HORNO modelo FE-291AD, T max: 220ºC).

Pasados los 10 min en la estufa a 100ºC, las muestras se sacan de la estufa y se meten en la mufla (Linberg SB, tipo: 51894, T max: 1100ºC), a 250ºC por el tiempo que se vaya a dar el tratamiento.

Seleccionamos la muestra del 20% SiO_2 al 25% mol H_2O con agitación macánica durante 30 min y vacío de 10 min a una P = 50 cmHg, fue el mejor recubrimiento y no se desprende de la laminilla de Cu a 220ºC con 6 min

Preparamos muestras del 20 y 25% de sol-gel al 25% mol H_2O usando la tabla No. 4.

El tratamiento térmico al que sometimos estas muestras fue el siguiente: de temperatura ambiente a 100ºC a razón de 5ºC por min en 100ºC por 10 min y luego de 100ºC a 220ºC y en 220ºC por 6 min.

El tratamiento seguía sin ser el adecuado por lo que el horno que usábamos lo cambiamos por el 79400 TUBE FURNACE THERMOLYNE; en este horno las mejores muestras son las colocadas en la parte de en medio, se debe a que el horno no tiene un buen controlador de temperatura y el termopar lo tiene en la parte de en medio por arriba.

Ahora recubrimos algunas láminas de Cu con las muestras de híbrido envejecidas 1 día, preparadas con sol-gel envejecido de 3 días al 20 y 25% SiO_2 al 25% mol H_2O con 10 min de vacío a 50 cmHg (20 inHg).

PRIMER TRATAMIENTO:

De temperatura ambiente a 100ºC, 10 min a 100ºC y 6 min a 250ºC

Con una razón de 10ºC por min de 100ºC a 250ºC

La muestra que pusimos en el fondo se tostó un poco y al doblarla se rompe; la que pusimos en medio quedó un poco cruda no se rompe al doblarla.

Observamos que tienen un poco de mejor adherencia al estar envejecidas las muestras, por lo que se dejarán envejecer 2 días más (fin de semana) para usarlas el lunes, así que al usarlas tendrán 3 días de envejecimiento en total.

La apariencia de las muestras después del envejecimiento es la siguiente:

La del 20% SiO_2 25% H_2O se ve más opaca

La del 25% SiO_2 se ve transparente, igual a cuando la preparamos.

Les eliminamos el solvente en la estufa a 100ºC y después las pasamos a la mufla, la estufa que utilizamos es la que se muestra en la figura No. 17:

Figura No. 17

FELISA HORNO modelo FE-291AD, T max: 220ºC

Figura No. 18

Linberg SB, tipo: 51894, T max: 1100ºC.

Los tratamientos térmicos que experimentamos son los siguientes:

1º De temperatura ambiente a 100ºC durante 10 min y luego a 220ºC en la mufla por 6:15 min. (Salieron crudas, completamos 8 min y se tronaron)

2º De temperatura ambiente a 100ºC durante 10 min y luego a 235ºC en la mufla por 6:15 min. (Y se tronaron)

3º De temperatura ambiente a 100ºC durante 10 min y luego a 250ºC en la mufla por 6:15 min. (Y se tronaron)

4º De temperatura ambiente a 100ºC durante 15 min y luego a 240ºC en la mufla por 5 min. (Y se tronaron)

5º De temperatura ambiente a 100ºC durante 10 min y luego a 230ºC en la mufla por 4 min. Este fue el mejor tratamiento ya que no se tronaron.

El horno programado a 245ºC pero se estabiliza en 230 (porque se apaga, se abre, se colocan las muestras, se cierra, se esperan 30 seg o 1 min y se enciende nuevamente).

Las mejores muestras son las que se sometieron a vacío por 10 min y tratadas a 230ºC con 3 días de envejecimiento, a estas no se les forman manchas al hacer el recubrimiento, tienen brillo, son de mejor apariencia a la de 20% SiO_2 al 25% mol H_2O con 11 días de envejecimiento pero sin vacío, ya que a esa muestra si se le forman manchas. En la figura No. 19 se observa que la apariencia del híbrido al 25% SiO_2 es más cristalina, y el de 20% SiO_2 no tanto pero la adherencia es buena.

Figura No. 19

Híbrido al 20 y 25 % SiO_2 25% mol H_2O.

IX.VII *Determinación del espesor adecuado:*

Para el primer espesor utilizamos el riel que se construyó para la aplicación del híbrido sobre los substratos una laminilla de cobre sobre una lámina de vidrio (porta objetos de vidrio). Para el segundo espesor utilizamos 4 laminillas de aluminio y como base la laminilla porta objetos, para el tercer espesor solo usamos el vidrio porta objetos.

Figura No. 20

Laminillas de cobre y aluminio utilizadas para conseguir diferentes espesores.

El espesor óptimo para soportar las laminillas de Cu fue:

1 laminilla de Cu (delgado) = 0.009 milésimas de in

4 laminillas de Al (delgado) = 0.025 milésimas de in

Por lo tanto el espesor es de = 0.034 milésimas de in + 1 vidrio porta objetos.

ESPESOR DE LA PELÍCULA.

25% SiO_2 al 25% H_2O: 0.004 milésimas de in

0.0045 milésimas de in

20% SiO_2 al 25% H_2O: 0.0035 milésimas de in

0.0035 milésimas de in

Los espesores los medimos utilizando un vernier graduado en milésimas de pulgada, ya que a la industria le interesa que la medición sea de una manera rápida y práctica para ellos, es por esto que no utilizamos otra técnica para realizar esta medición.

Finalmente tenemos que la manera en como se propone se realicen los recubrimientos es de la siguiente manera:

a. Depositar el híbrido sobre los substratos usando el riel de aluminio, haciéndolo de la manera como se muestra en la figura 21:

Figura No. 21

Proceso de aplicación del híbrido sobre los substratos.

b. El tratamiento térmico debe hacerse en la estufa (figura No. 17) de temperatura ambiente 100ºC y ahí durar 10 min, depués deben pasarse a la mufla (figura No. 18) a 245ºC, después de poner las muestras la mufla se estabiliza en 230ºC, estas composiciones aguantan hasta 250ºC durante 5 minutos.

c. Después de sacar las muestras de la mufla se doblan 90º y las que no se rompan son las muestras que se seleccionan.

d. Obteniendo los recubrimientos adecuados procedimos a hacer la caracterización de esos materiales.

30% SiO_2 30% mol H_2O **20% SiO_2 25% mol H_2O**

Figura No. 22

Recubrimientos a diferentes porcentajes de sílice y mol de Agua.

a) **b)**

Figura No. 23

Fotos a) y b).

a) 25% SiO_2 25% mol H_2O a 3 y 7.5 min

b) 20% SiO_2 25% mol H_2O 6:15 min

Figura No. 24

20, 25 y 30% SiO_2 al 25% mol H_2O con 10 minutos de tratamiento térmico.

Figura No. 25

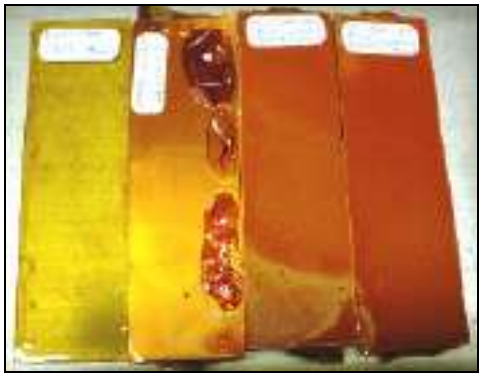
20, 25 y 30 % SiO2 al 25% mol H2O tratadas durante 7 min

Figura No. 26

20% SiO_2 al 25% mol H_2O, colocadas en diferente lugar dentro de la estufa y mufla (sin vacío).

Figura No. 27

20% SiO_2 al 25% mol H_2O, colocadas en diferente lugar dentro de la estufa y mufla (con vacío).



a b c d

Figura No. 28

Fotos de recubrimientos tratados a 230ºC por 4 min.

a) **Esmalte K-73027C-26 sobre vidrio tratado 4 min a 230ºC.**
b) **Esmalte K-73027C-26 sobre cobre tratado 4 min a 230ºC**
c) **20% SiO_2 al 25% mol H_2O sobre cobre tratado 4 min a 230ºC**
d) **25% SiO_2 al 25% mol H_2O sobre cobre tratado 4 min a 230ºC**

Figura No. 29

20 y 25 % SiO_2 al 25% mol H_2O tratadas 4 min a 230ºC

Figura No. 30

20 y 25 % SiO_2 al 25% mol H_2O tratadas 5 min a 230ºC

X. RESULTADOS.

X.I TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

X.I.I Espectroscopía Infrarroja (IR).
X.I.II Microscopio Óptico (MO).
X.I.III Difracción de Rayos X (DRX).
X.I.IV Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).
X.I.V Espectroscopía RAMAN (RAMAN).
X.I.VI Reflexión

X.I.I ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR).

El espectro vibracional de SiO_2 fue interpretado inicialmente por Bell y Hibbins **[10]**, en términos del modelo de red aleatoria. Este modelo se construyó físicamente a partir de unidades SiO_2 conectadas por sus esquinas en forma desordenada. Las posiciones atómicas se midieron usando cálculos de dinámica de redes, suponiendo un modelo simple de fuerzas para estiramiento del enlace y para las deformaciones angulares. La espectroscopía infrarroja, o IR, es un tipo de *espectroscopía vibracional*, es una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares. La Tabla 5 nos muestra la posición de las bandas principales en el espectro de absorción infrarroja (IR) y su asignación correspondiente para las especies químicas participantes en la formación de nuestro híbrido.

Frecuencia (cm^{-1})	Grupo
~450	Si-O-Si (R)
~850	Si-O-Si (B)
900-980	Si-(OH)
1000-1250	Si-O-Si (S)
1250-1500	C-H
~1650	H_2O
2830-3000	C-H
3000-3750	O-H

Tabla No. 5

Relación de frecuencias principales de IR en la formación de compuestos de sílice.

La Figura 30 nos muestra un espectro infrarrojo típico para el *a*-SiO_2 **[16].** La banda principal y la más intensa del espectro de IR del SiO_2 está localizada aproximadamente a 1078 cm^{-1}. Esta banda principal exhibe una estructura adicional en la región de 1160 y 1250 cm^{-1}, cuyo origen no ha sido satisfactoriamente aclarado hasta la fecha.

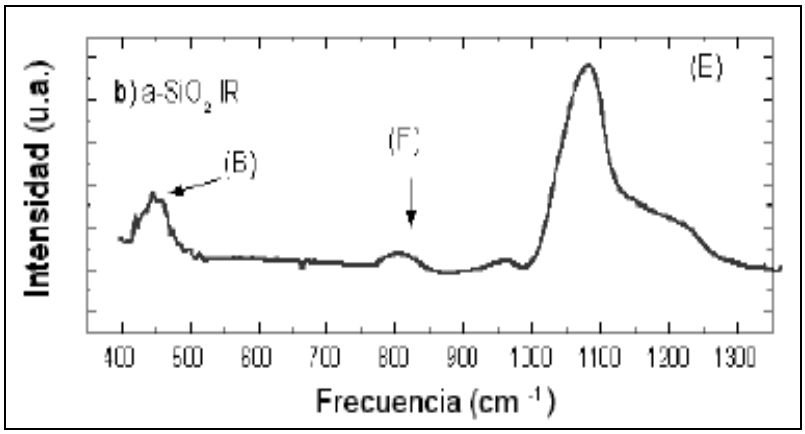


Figura No. 31

Espectro IR, típicos para el SiO_2 amorfo.

En particular la amplitud en 1160 y 1250 cm^{-1} resulta intensa cuando el desorden estructural de capas delgadas de SiO_2 se incrementa por diversos medios, por ejemplo, bombardeo iónico **[17].** Sin embargo, aún en esas muestras, la amplitud del modo principal en aproximadamente 1070 cm^{-1} es mucho más intensa que la estructura en su lado de alta frecuencia, lo que hace difícil separarlo del resto del espectro.

Cabe señalar que la microporosidad en sílice no se remueve del todo sino hasta temperaturas mayores a los 1000°C. A temperaturas inferiores puede comportarse como una barrera a la oxidación o recubrimiento de pasivación a 600°C **[18].**

El quipo utilizado para obtener los Espectros Infrarrojos es el que se muestra en la figura No. 32.

Figura No. 32

Equipo de Espectroscopía Infrarroja utilizado.

X.I.I.I Espectros infrarrojos obtenidos:

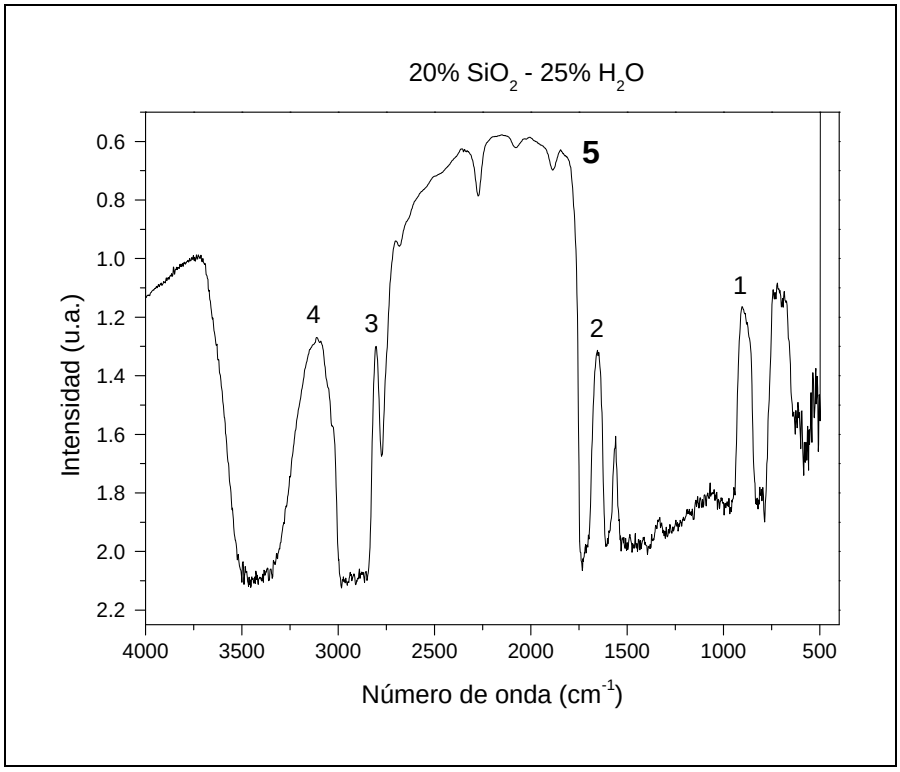


Figura No. 33

Espectro IR del híbrido al 20% SiO_2 25% H_2O.

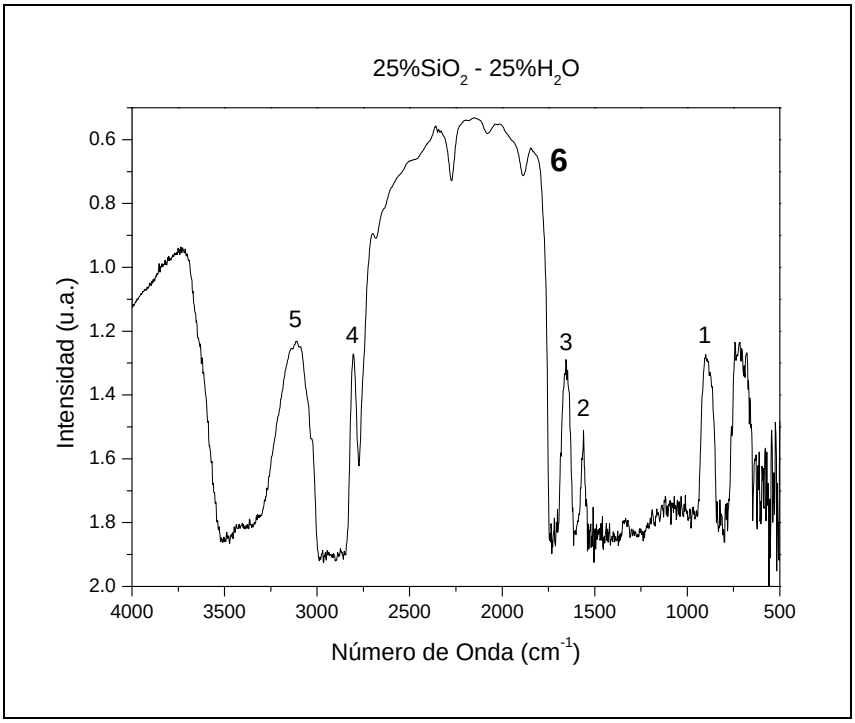


Figura No. 34

Espectro IR del híbrido al 25% SiO_2 25% H_2O.

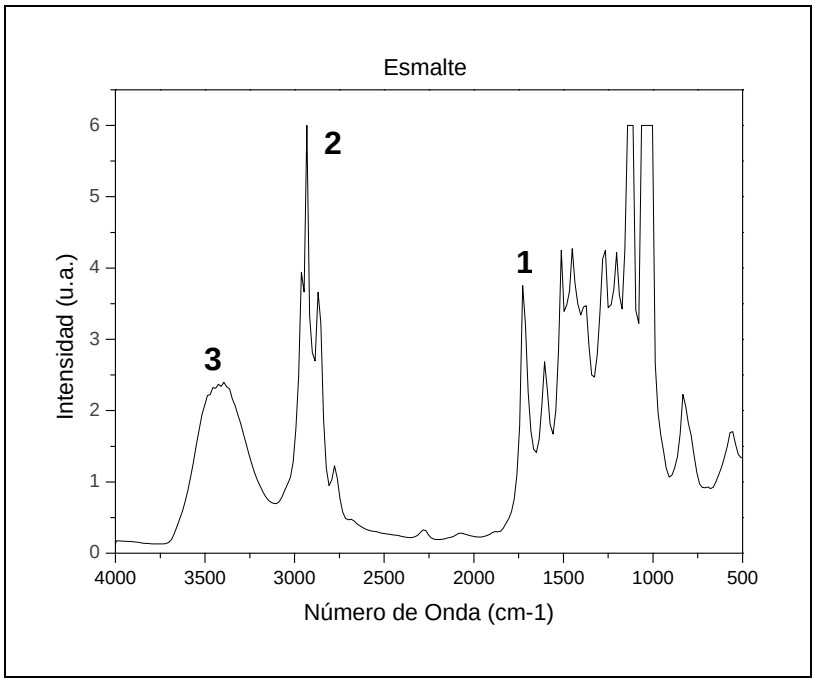


Figura No. 35

Espectro IR del Esmalte K-73027C-26.

En base a la tabla número 5 tenemos para cada uno de los espectros lo siguiente:

En la figura número 33 observamos el espectro de IR para el híbrido al 20% SiO_2 25% H_2O en el que se destacan los siguientes picos: **1** presente aproximadamente a 850 cm^{-1} esta banda indica que existe el enlace Si – O – Si, **2** a 1600 cm^{-1} indica la presencia de agua, **3** a 2750 cm^{-1} C – H y **4** aproximadamente a 3000 cm^{-1} indica la presencia de alcohol.

En la figura número 34 se muestra el esectro IR del híbrido al 25% SiO_2 25% H_2O; el pico número **1** a 850 cm^{-1} nos indica la presencia de enlaces Si – O – Si, los picos **2 y 3** a 1600 y 1700 cm^{-1} respectivamente son debidos a la presencia de agua, el **4** alrededor de 2800 indica enlaces C-H y el **5** a 3200 cm^{-1} indica la presencia de enlaces O – H.

En la figura número 35 se muestra el espectro IR del Esmalte K-73027C-26 en el que nos indica el pico **1** a 1700 cm^{-1} presencia de agua, el **2** a 2900 cm-1 correspondiente al enlace C-H y **3** a 3400 cm^{-1} banda debida a la presencia de enlaces O – H.

Los picos **5** en la figura 33 y **6** en la figura 34 son los que nos indican la formación de la poliimida ya que de la literatura tenemos que alrededor de 1700 cm^{-1} y con esa intensidad es que se presenta esa banda **[19-21].**

X.I.II MICROSCOPIO ÓPTICO (MO).

El microscopio óptico es un microscopio común que se usa para ver las imágenes de la superficie de los materiales. El microscopio que se empleó para el estudio está conectado a video cámara digital que a su vez se encuentra conectada a una computadora con un software espacial para análisis de imágenes. Un esquema del microscopio se muestra en la figura No.36.

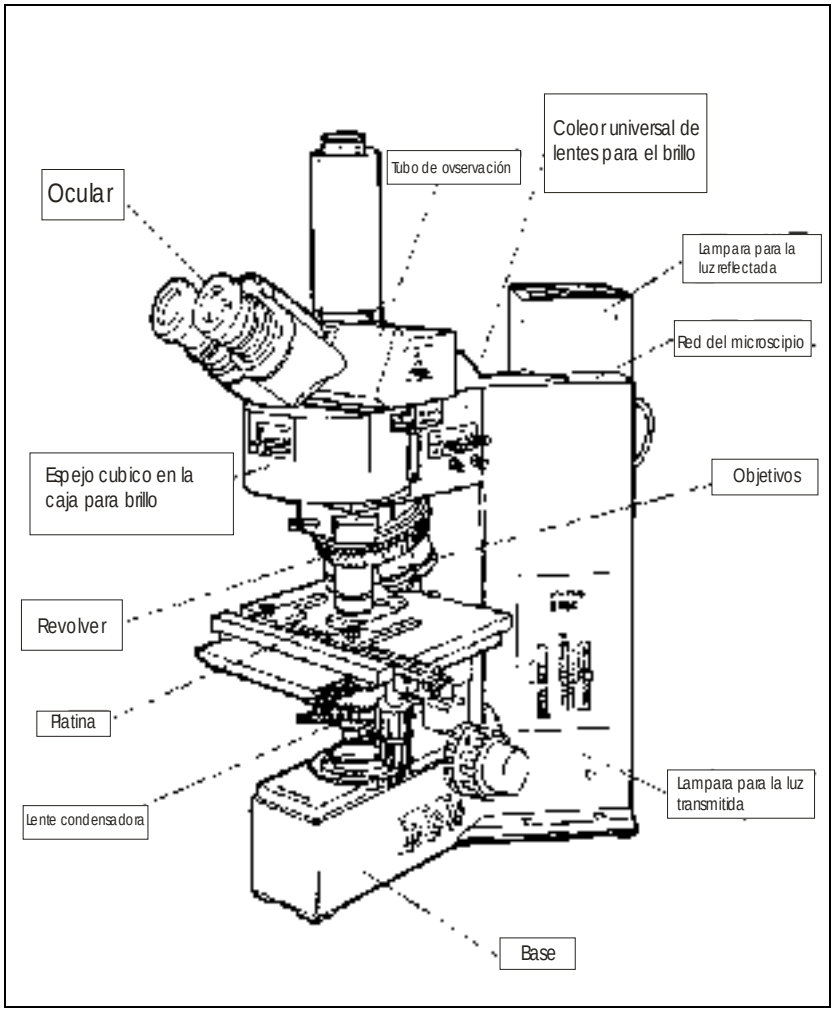


Figura No. 36

Microscopio óptico marca olimpus modelo BX60.

20%SiO_2 25% H_2O con 4 min de tratamiento a 230ºC:

5 aumentos. **5 aumentos.** **10 aumentos.**

25%$SiO_2$25%H_2O con 4 min de tratamiento a 230ºC:

5 aumentos. **10 aumentos.** **10 aumentos.** **5 aumentos.**

Esmalte K-73027C-26 tratado durante 4 min a 230ºC:

5 aumentos. **10 aumentos.**

Esmalte K-73027C-26 sin tratar a ninguna temperatura (con más aumentos se ve igual):

5 aumentos

Los recubrimientos a los que les realizamos las vistas en MO fueron a los recubrimientos hechos con el híbrido envejecido y a las hechas con sol-gel también envejecido. Para la muestra 25% SiO_2 al 25% mol H_2O con los 2 espesores (el 1 y el 2). Las vistas realizadas a una muestra de un intento anterior por realizar este trabajo resultaron igual que las ya presentadas aquí. Realizamos recubrimientos sobre Cu que se hicieron con las muestras del híbrido envejecido salieron muy lizas sobre todo las de 20% SiO_2.

El Microscopio utilizados fue el que se muestra en la figura No. 38.

Figura No. 37

Microscopio Óptico Olympus BX60, con cámara HITACHI

X.I.III DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La luz como onda puede desdoblarse en haces mediante una *rejilla de difracción* que consiste en una serie de líneas muy cercanas y regularmente espaciadas trazadas sobre una superficie plana. La difracción de la luz se produce si su longitud de onda es prácticamente la misma que la distancia que hay entre las líneas trazadas.

Los rayos X fueron descubiertos accidentalmente por Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 cuando experimentaba con la producción de rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro. Descubrió que el haz de electrones producido en el cátodo incidía en el vidrio del tubo y producía una radiación X de pequeña intensidad. No obstante, Röntgen no llegó a determinar la longitud de onda de ese nuevo tipo de radiación electromagnética.

Röntgen empezó a investigar algunas de las características de los rayos X, encontró, entre otras, las siguientes propiedades:

1) Los rayos X son imperceptibles a la vista del hombre.

2) Al hacer llegar rayos a una sustancia, resulta que casi todas las sustancias son más o menos transparentes a estos rayos; es decir, los rayos X cruzan la sustancia. En orden de transparencia se tienen, por ejemplo, la madera, el aluminio y el plomo. El plomo figura entre las sustancias menos transparentes a los rayos X.

3) Además del platinocianuro de bario otras sustancias, al quedar expuestas a los rayos X, también emiten radiación luminosa. Como ejemplo de estas sustancias se pueden mencionar algunos compuestos de calcio, vidrio de uranio, cuarzo. Sin embargo, la luz emitida es distinta para compuestos diferentes.

4) Las emulsiones fotográficas resultan ser muy sensibles a los rayos X. Una placa fotográfica expuesta a un haz de rayos X se ennegrece.

5) Los rayos X se propagan en línea recta.

En 1912, el físico alemán Max Von Laue y su equipo, sugirieron que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia tan pequeña que les permite servir como elementos de una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X.

X.I.III.I El mecanismo de la difracción.

La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

La **difracción de rayos X** o **cristalografía de rayos X** es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases.

La difracción de las ondas electromagnéticas se produce porque los elementos de una rejilla, absorben la radiación y actúan a su vez como fuentes secundarias reemitiendo la radiación en todas direcciones.

Cuando un cristal difracta rayos X, las ondas dispersadas interfieren entre sí constructivamente sólo en algunas direcciones. Los rayos 1 y 2 estarán en fase y por tanto se producirá difracción cuando la distancia AB represente un número entero de longitud de onda, esto es cuando AB=nλ , siendo n un número entero (0, 1, 2, 3...n), figura 38.

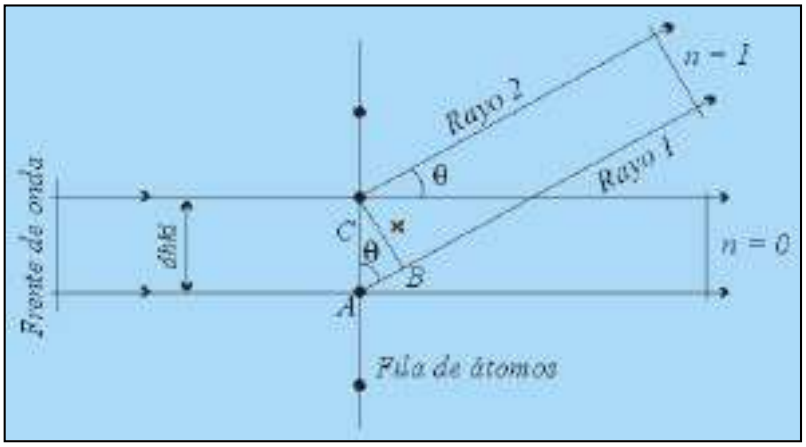


Figura No. 38.
Mecanismo de la difracción de rayos X.

Para las pruebas de rayos X se prepararon las muestras de la siguiente manera:

Se recubrieron laminillas de vidrio con 15 y 20% de SiO_2 al 25% mol H_2O, con tratamiento térmico a 250ºC por 6:15 min.

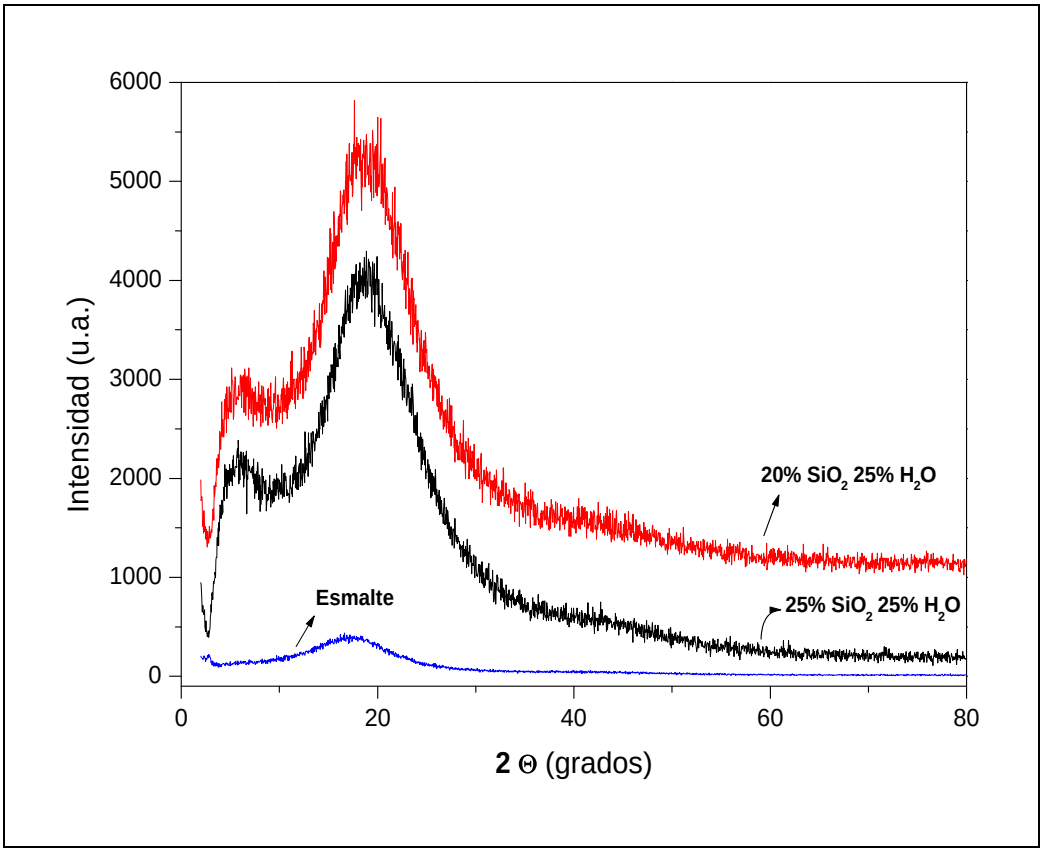


Figura No. 39

Espectros de Difracción de Rayos X para las diferentes muestras.

Observamos en la figura No. 40 que con el estudio de DRX solo se detecta la presencia la sílice, la banda ancha entre 10 y 25º es típica del SiO_2 amorfa, por lo que se ve con mucha claridad en las muestras del híbrido al 25% mol de H_2O, pero además se observa la ausencia de fases cristalinas por parte de los elementos incorporados a la sílice.

Las muestras que sometimos a DRX se hicieron sobre vidrio debido a que el Cu que se utiliza es delgado y es muy difícil que éste quede completamente plano lo que es indispensable para este estudio, ya que cualquier curvatura en la muestra afecta la difracción del haz.

X.I.IV MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

X.I.IV.I DESCRIPCIÓN Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO.

La lente electrostática (Figura 40), como es el caso del cañón de electrones del microscopio electrónico, se compone esencialmente de un conjunto de placas mantenidas a diferente potencial. La diferencia de potencial acelerará cualquier partícula cargada de un lado a otro dependiendo del signo de la carga eléctrica. Las placas tienen un orificio en el centro, de tal forma que permiten el paso de éstas y la curvatura del campo eléctrico provoca una acción de enfoque. Por lo tanto, cuando una partícula cargada pasa a través de una lente electrostática experimenta una fuerza dirigida en la dirección del campo eléctrico, la cuál tiene una componente hacia el eje óptico y gana un impulso en esa dirección, y así es enfocada en algún punto.

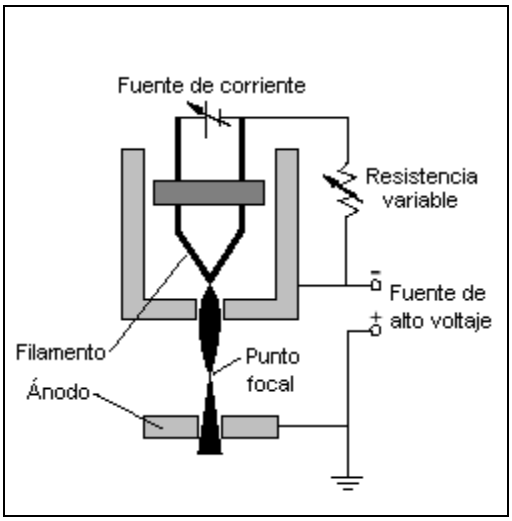


Figura No. 40

Esquema de los componentes principales de la lente electrostática.

En el caso de la lente electromagnética (Figura 41), se aprovecha el hecho de que una partícula cargada que viaja dentro de un campo magnético experimenta una fuerza perpendicular al plano formado por la dirección de movimiento y la dirección del campo magnético. Así, pues cuando el electrón alcanza la región del campo, siente un impulso hacia el eje óptico más una rotación alrededor del mismo. Salvo la

rotación mencionada, la cual debe ser calibrada en todo microscopio electrónico, es perfecta la analogía de estos dispositivos con las lentes de vidrio. Sin embargo, del microscopio óptico, en el cual existen lentes convergentes y divergentes, en el caso de las lentes electromagnéticas sólo se emplean lentes convergentes.

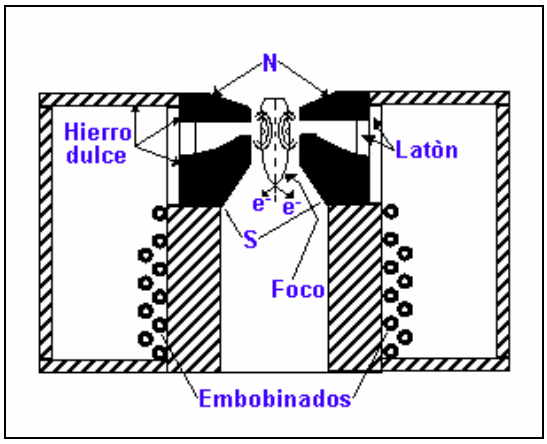


Figura No.41

Esquema de los componentes principales de la lente electromagnética.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta [22]. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X, característicos.

La imagen obtenida por medio de los electrones secundarios de la morfología fina de la superficie es de alta resolución. Los electrones dispersados inelásticamente causados por la interacción entre los electrones de la muestra y el haz de electrones incidente, resulta en una emisión de electrones de baja energía desde la proximidad de la superficie de la muestra. La orientación de los rasgos superficiales afecta al número de electrones que alcanzan el detector de electrones secundarios, los cuales crean variaciones en el contraste de la imagen que representa la topografía superficial de la muestra. La resolución de la imagen por los electrones secundarios, para una muestra ideal es alrededor de 3.5 nm.

Por otra parte, los electrones retrodispersados poseen alta energía y son producidos por colisiones elásticas del haz de electrones incidente con electrones de los átomos de la muestra. Estos electrones de alta energía pueden escapar desde una mayor profundidad de la muestra en comparación con los electrones secundarios, pero la topografía superficial no es de alta resolución, lo cual resulta en un contraste de imagen como una función de la composición, es decir, un número atómico alto de los átomos del material proporciona un mayor brillo que el debido a un número atómico menor [23]. La resolución de imagen óptima por los electrones retrodispersados es alrededor de 5.5 nm.

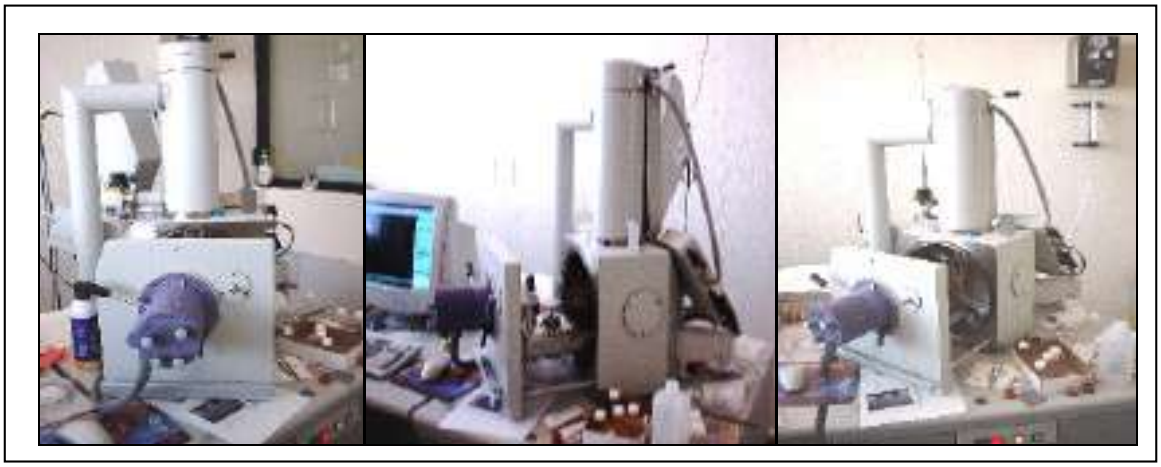


Figura No. 42
Equipo SEM utilizado.

Las muestras para realizar esta prueba se hacen colocando las muestras recortadas de 1 x 1 cm sobre una base de acero, como se observa en la figura No. 43. Para poder someter las muestras a este estudio se trató que quedaran lo más planas posible y también se sometieron a un baño de oro para que la superficie quedara recubierta por una pequeña capa de este material.

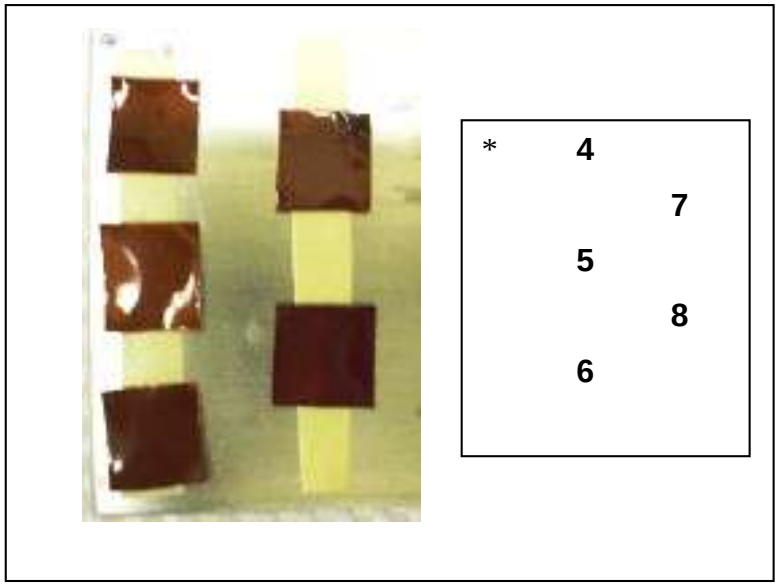


Figura No. 43

Colocación de las muestras para SEM.

El acomodo que se muestra en la figura No. 43 corresponde de la siguiente manera:

4 = 20% (1') = 29 OCT = Híbrido con 20% SiO_2 al 25% mol H_2O envejecido.
5 = 20% (II') = 4 NOV = Híbrido con 20% SiO_2 al 25% mol H_2O no envejecido.
6 = 25% (1') = 29 OCT = Híbrido con 25% SiO_2 al 25% mol H_2O envejecido.
7 = 25% (II') = 4 NOV = Híbrido con 25% SiO_2 al 25% mol H_2O no envejecido.
8 = RESINA = Esmalte K-73027C-26.

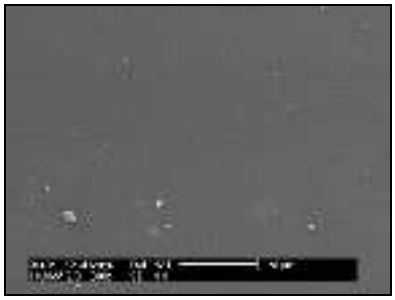
El análisis fue realizado a 10 KV y 250x, en el análisis químico que hace el equipo obtenemos la cantidad de los siguientes elementos presentes:

CK = Carbono; OK = Oxígeno; SiK = Silicio y AuM = Oro.

X.I.IV.II VISTAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

20% SiO_2 25% H_2O no envejecida:

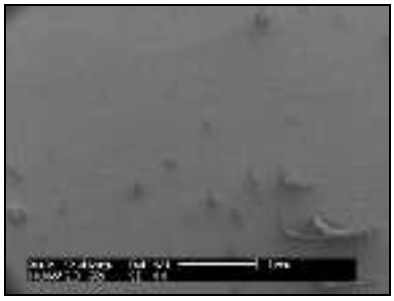
25 aumentos



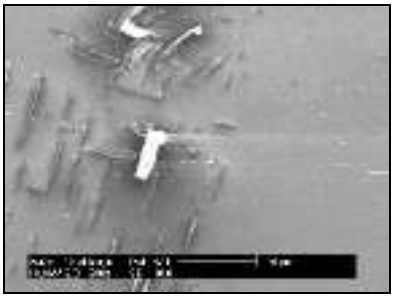
500 aumentos

2000 aumentos

20% SiO_2 25% H_2O envejecida:



25 aumentos



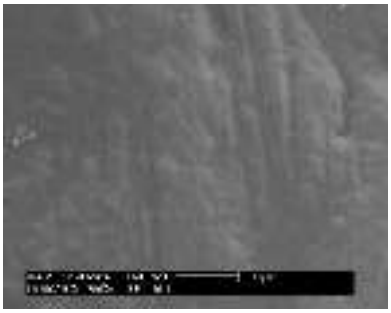
500 aumentos

2000aumentos

25% SiO_2 25 %H_2O no envejecida:

25 aumentos

500 aumentos



2000 aumentos

25% SiO_2 25% H_2O envejecida:

500 aumentos

2000 aumentos

Esmalte K-73027C-26:

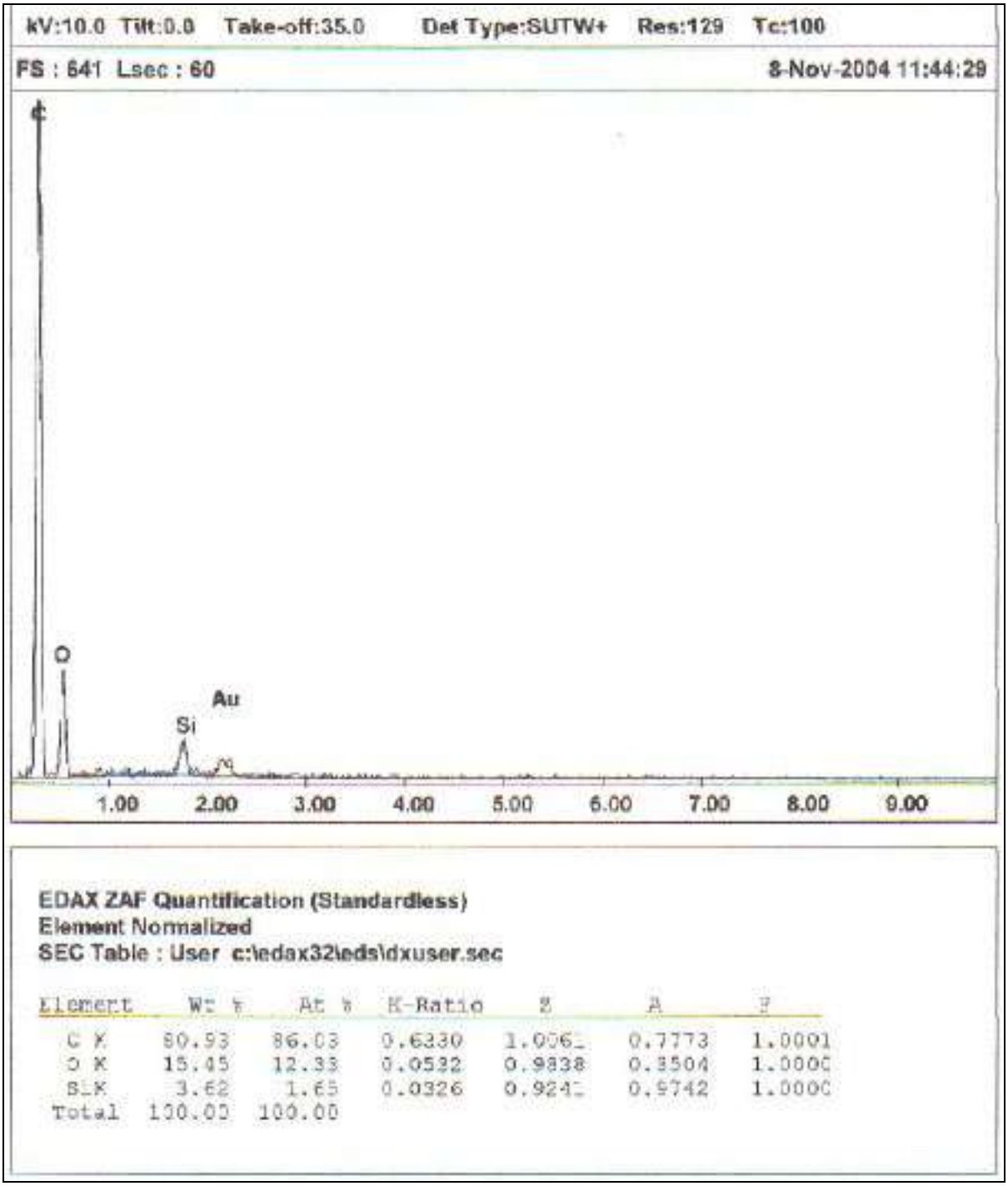
25 aumentos

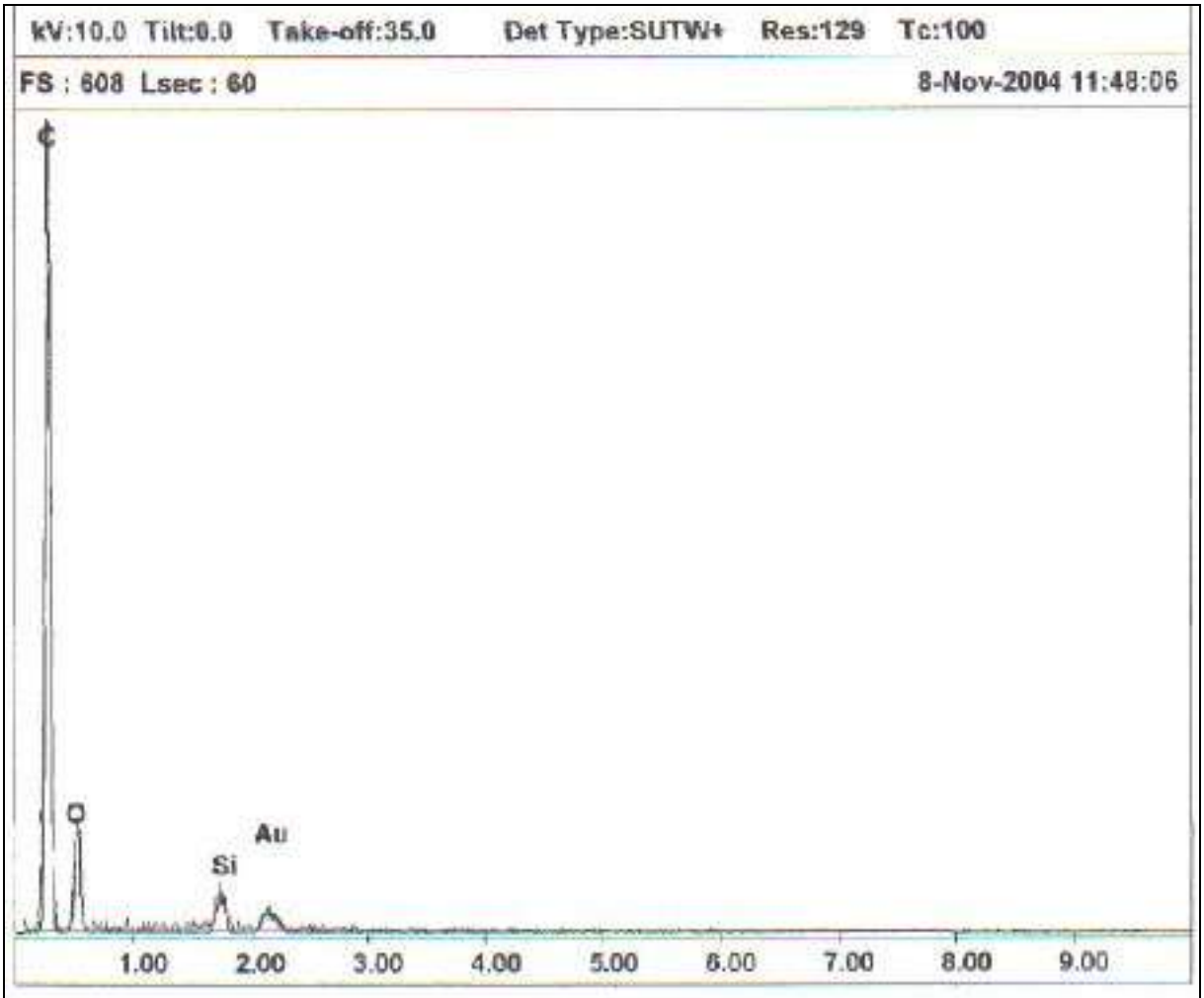
500 aumentos

El esmalte a más aumentos se ve igual que a 500 aumentos.

X.I.IV.III DIAGRAMAS DEL ANÁLISIS QUÍMICO EN SEM.

20% SiO_2 25% H_2O no envejecida:

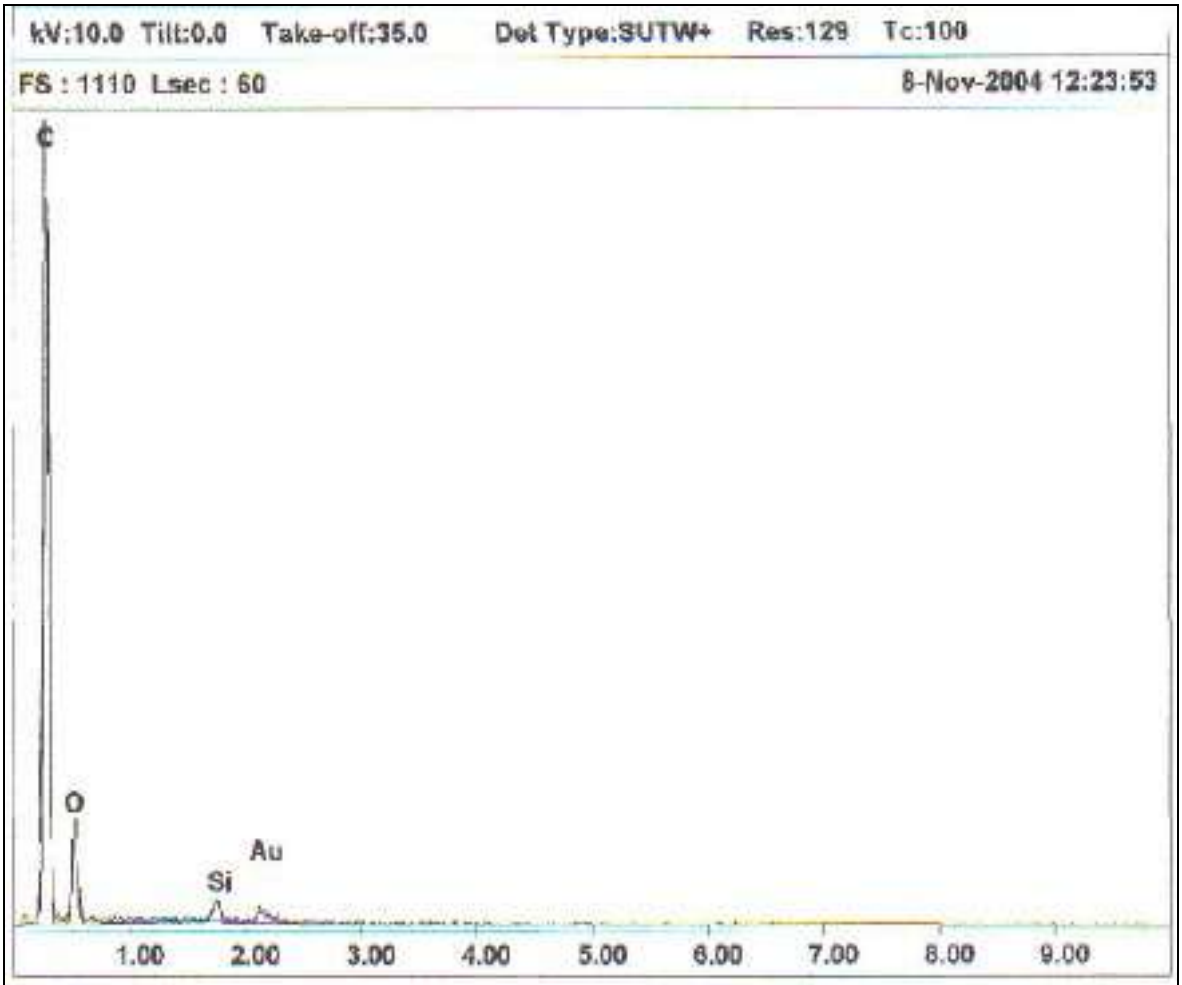




EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

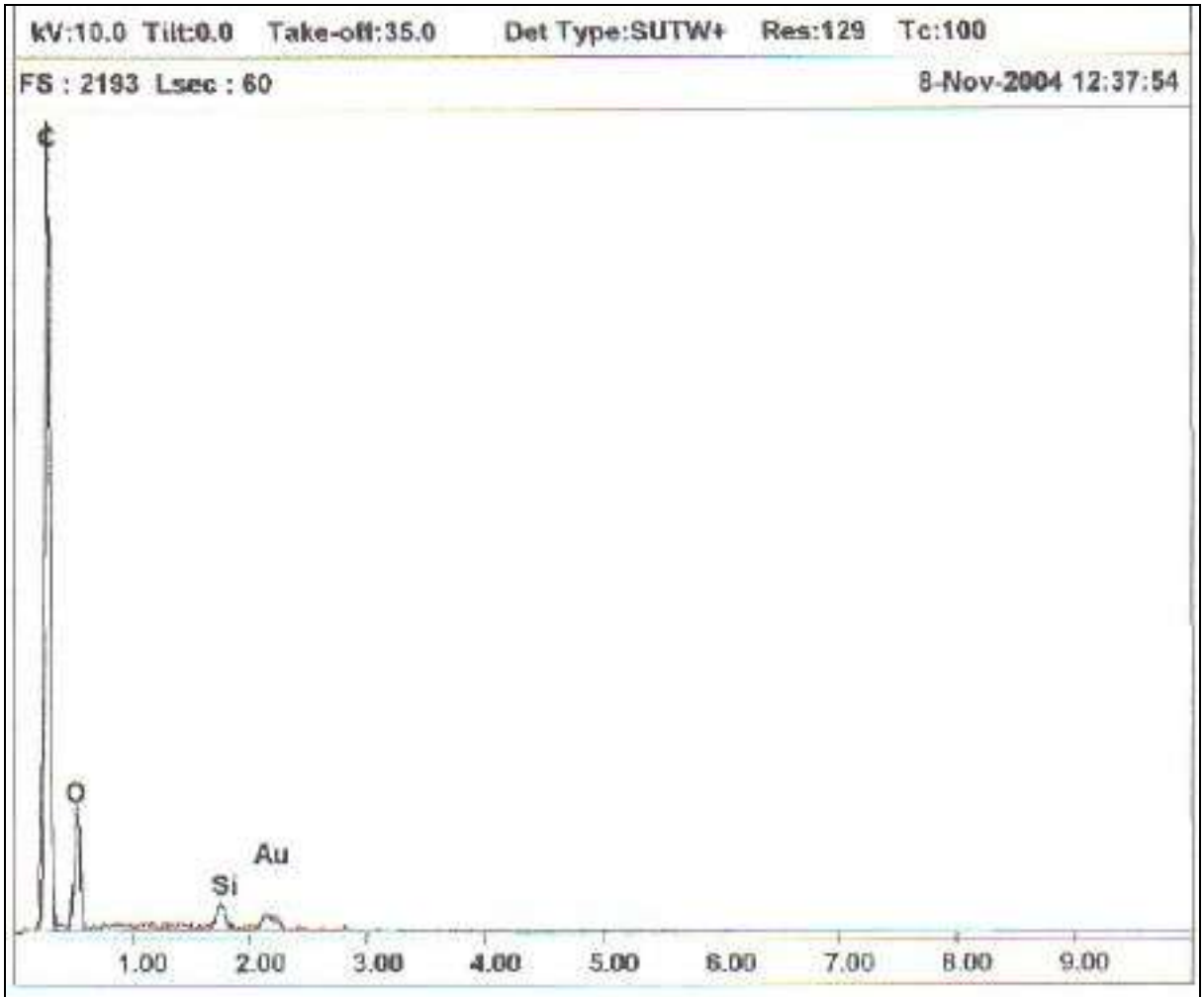
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	81.73	86.74	0.6382	1.0060	0.7761	1.0001
O K	14.50	11.55	0.0496	0.9837	0.3475	1.0000
SiK	3.77	1.71	0.0339	0.9240	0.9750	1.0000
Total	100.00	100.00				

20% SiO_2 25% H_2O envejecida:



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

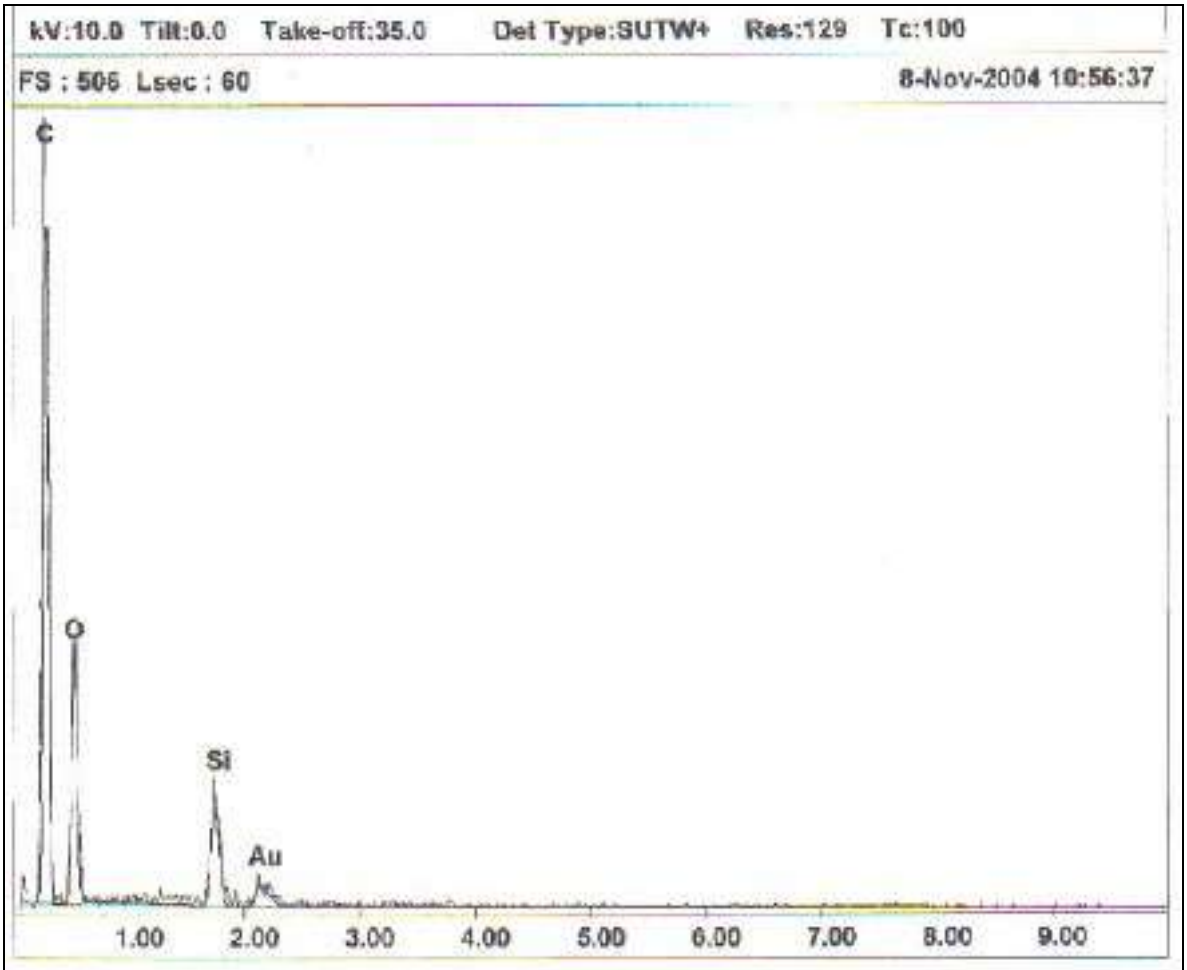
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	84.10	88.15	0.7132	1.0045	0.8461	1.0001
O K	13.96	10.93	0.0471	0.9823	0.3438	1.0000
Si K	1.94	0.87	0.0175	0.9226	0.9752	1.0000
Total	100.00	100.00				



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

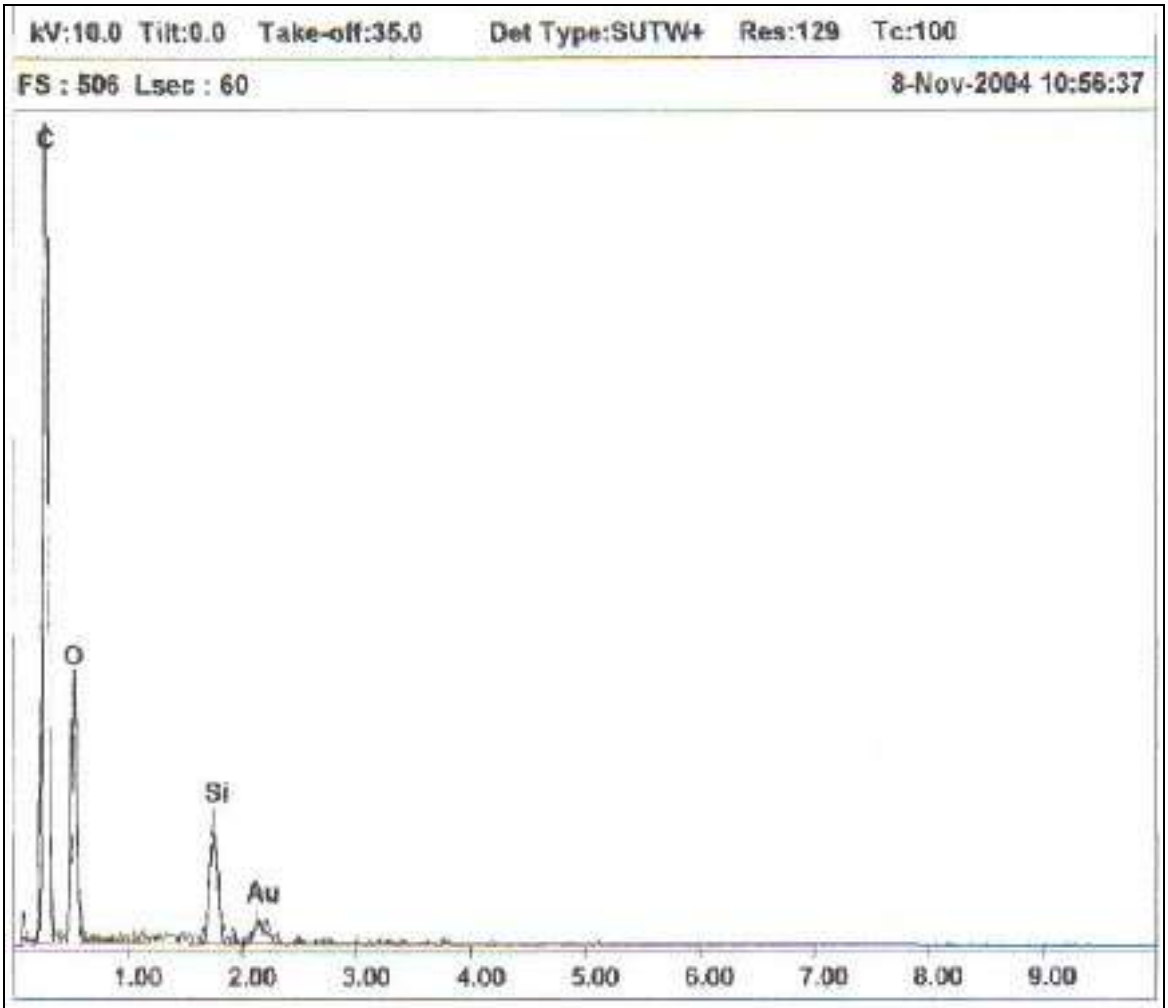
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	81.71	86.26	0.6772	1.0052	0.8244	1.0001
O K	16.08	12.74	0.0555	0.9830	0.3508	1.0000
Si K	2.21	1.00	0.0199	0.9232	0.9735	1.0000
Total	100.00	100.00				

25% SiO_2 25% H_2O no envejecida:



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

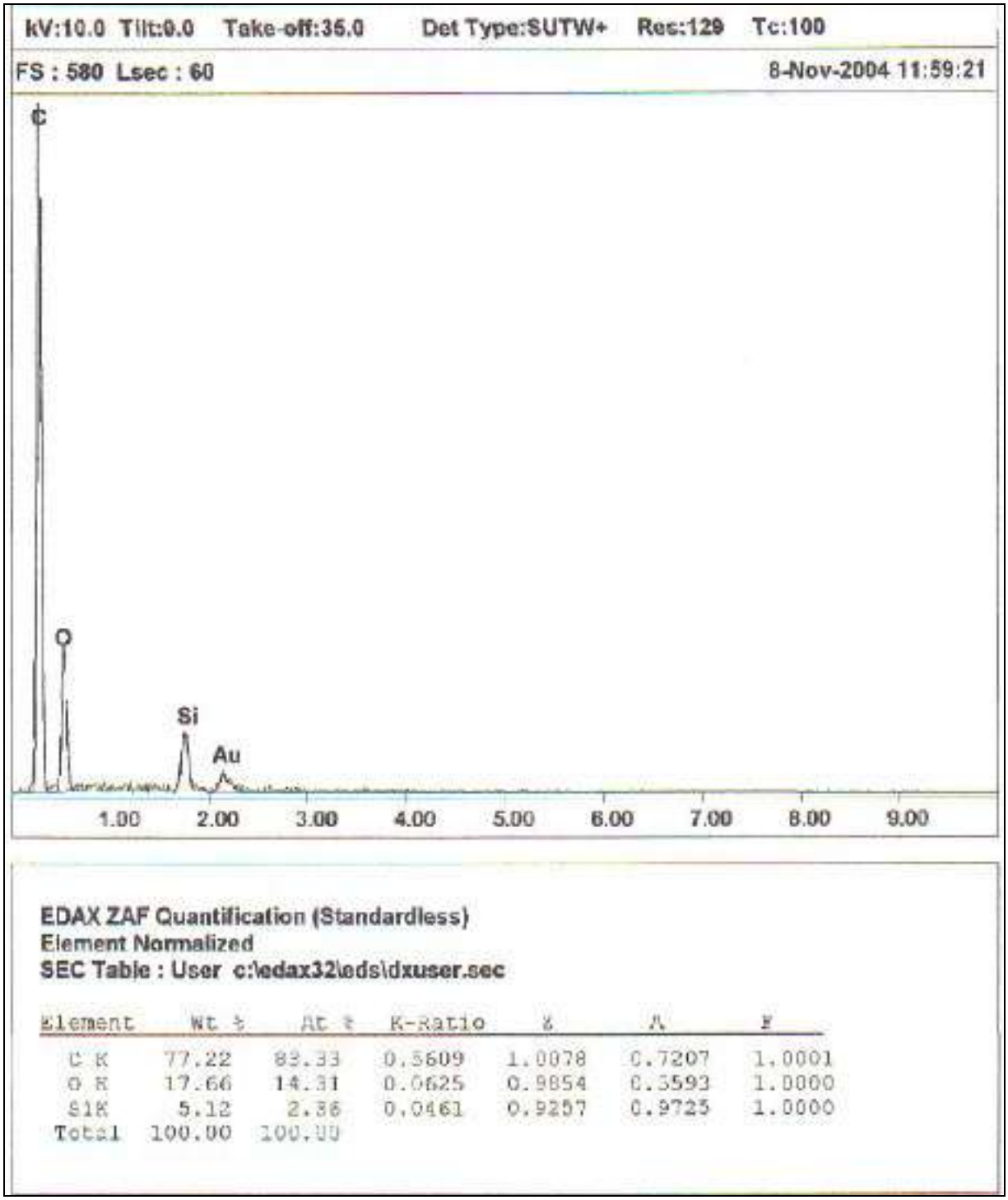
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	70.74	78.28	0.4632	1.0103	0.6479	1.0001
O K	22.05	18.31	0.0821	0.9079	0.3771	1.0000
SiK	7.21	3.41	0.0648	0.9282	0.9690	1.0000
Total	100.00	100.00				



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

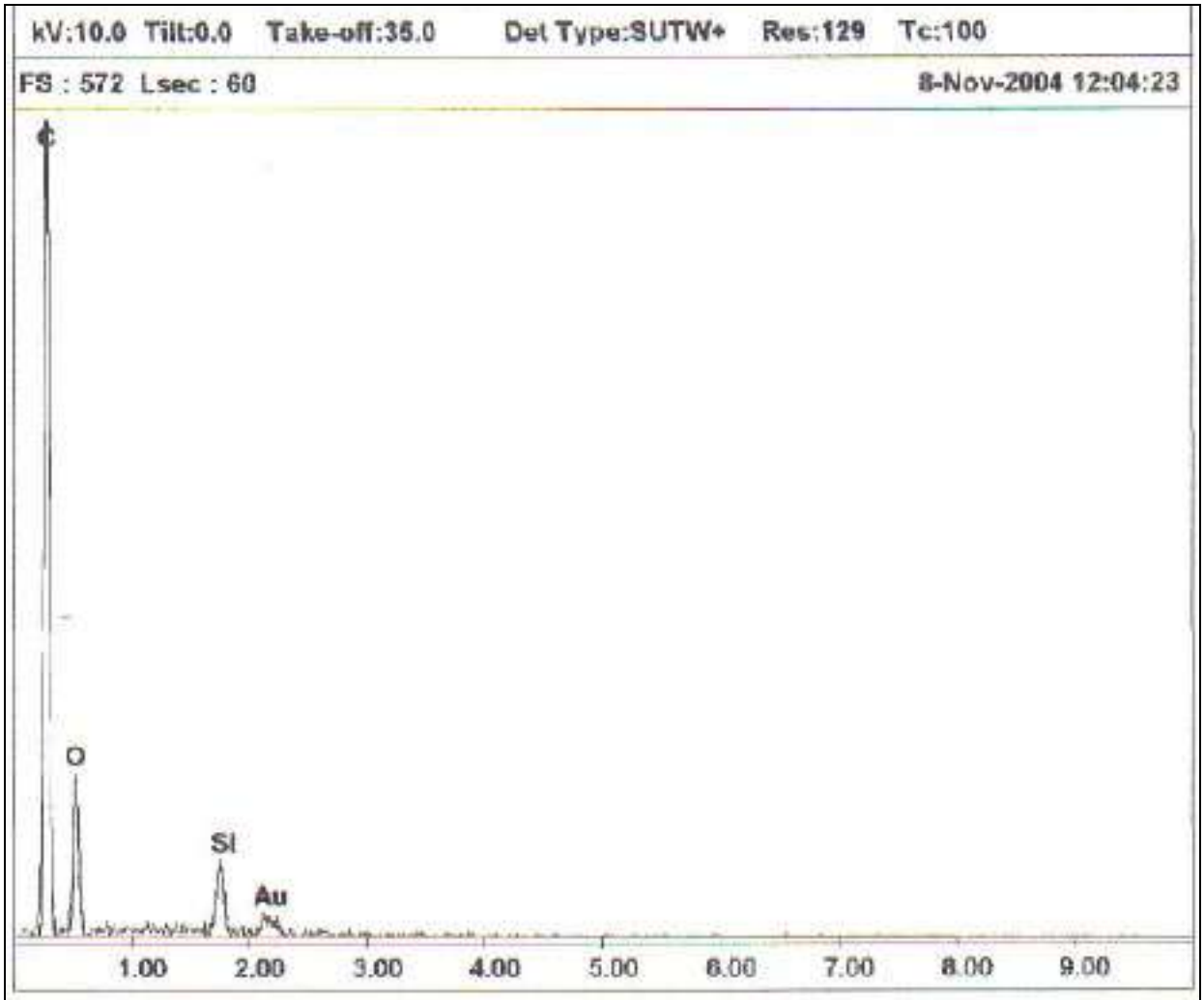
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	67.54	78.73	0.4235	1.0248	0.6118	1.0001
C K	20.11	17.60	0.0751	1.0019	0.3728	1.0000
SiK	6.54	3.26	0.0593	0.9427	0.9611	1.0000
AuM	5.80	0.41	0.0400	0.6261	1.1019	1.0000
Total	100.00	100.00				

25% SiO_2 25% H_2O envejecida:



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

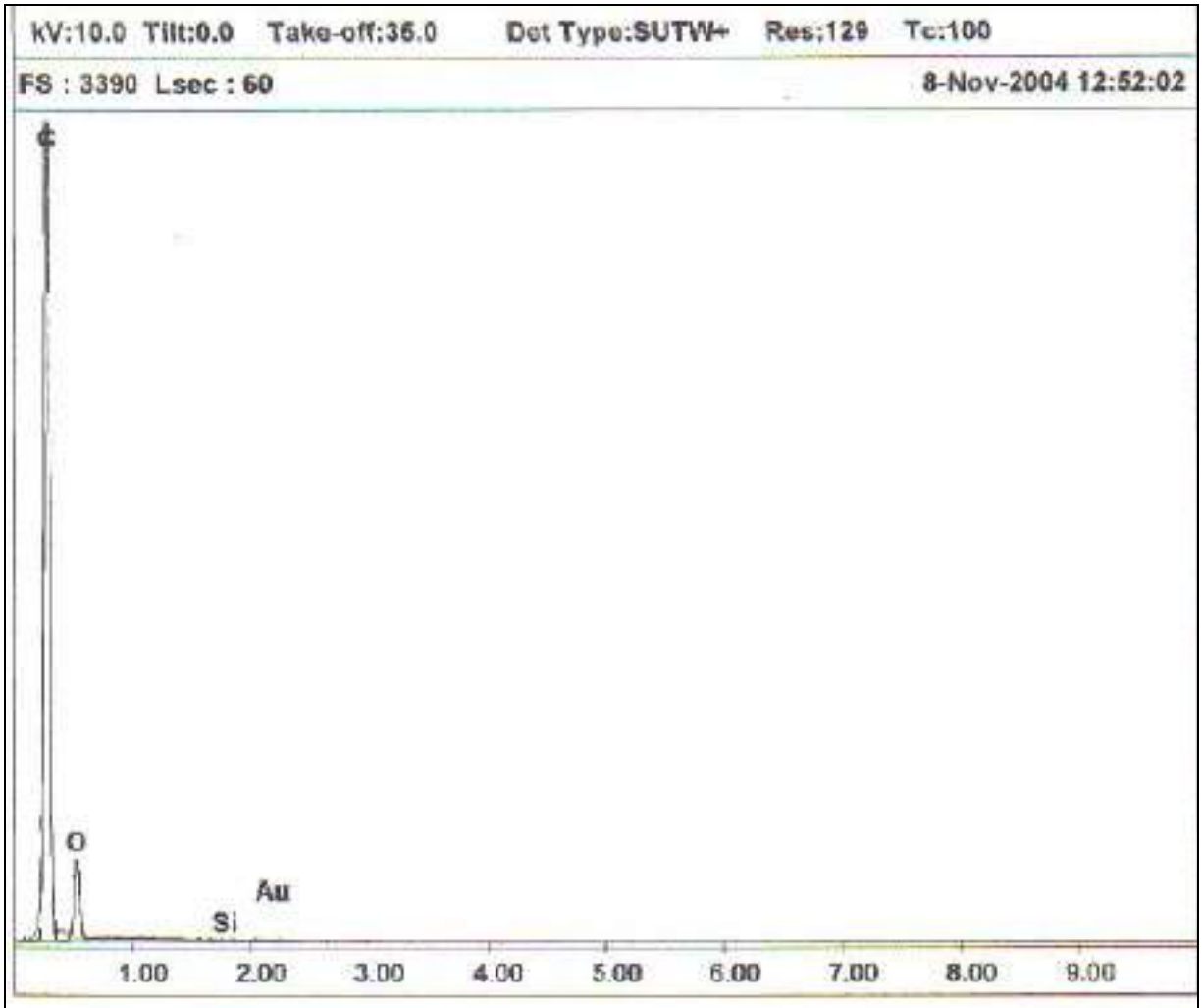
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	77.22	83.33	0.5609	1.0078	0.7207	1.0001
O K	17.66	14.31	0.0625	0.9854	0.3593	1.0000
SiK	5.12	2.36	0.0461	0.9257	0.9725	1.0000
Total	100.00	100.00				



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	78.26	84.26	0.5685	1.0076	0.7208	1.0001
O K	16.48	13.32	0.0577	0.9853	0.3555	1.0000
SiK	5.26	2.42	0.0474	0.9256	0.3735	1.0000
Total	100.00	100.00				

Esmalte K-73027C-26:



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : User c:\edax32\eds\dxuser.sec

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	87.21	90.08	0.8132	1.0028	0.9298	1.0001
O K	12.79	9.92	0.0424	0.9807	0.3383	1.0000
SiK	0.00	0.00	0.0000	0.9210	0.9760	1.0000
Total	100.00	100.00				

	25% SiO_2 no envejecida		20% SiO_2 no envejecida		
C	70,74	67,54	80,93	81,73	
O	22,05	20,11	15,45	14,50	
Si	7,25	6,54	3,62	3,77	
	25% SiO_2 envejecida		**20% SiO_2 envejecida**		**Esmalte**
C	77,22	78,26	84,10	81,71	87,21
O	17,66	16,48	13,96	16,08	12,79
Si	5,12	5,26	1,94	2,21	0,00

Tabla No. 6

Wt % para el C, O y Si presentes en los diferentes híbridos al 25% H_2O.

X.I.V ESPECTROSCOPÍA RAMAN.

La espectroscopía Raman es una herramienta no destructiva de gran alcance para analizar el grado de curación de polímeros por ejemplo, de poliimidas, de epóxidos y de acrílicos. Se requiere un polímero completamente curado cuando se utilizan las poliimidas se utilizan como fotorresistencia o como capas de alta temperatura con buena resistencia de desgaste.

Los fotones obran recíprocamente con las moléculas para inducir transiciones entre los estados de la energía. En la discusión de la espectroscopía Raman, decimos que un fotón es dispersado por el sistema molecular. La mayoría de los fotones elástico se dispersan, un proceso se llama de dispersión de Rayleigh. En Rayleigh que dispersa, el fotón emitido tiene la misma longitud de onda que el fotón absorbente. La espectroscopía Raman se basa en el efecto de Raman, que es la dispersión inelástica de fotones por las moléculas.

La energía de la radiación dispersada es menos que la radiación del incidente. El aumento o la disminución de la energía de excitación se relaciona con el espaciamiento vibratorio de la energía del estado electrónico de la molécula.

La espectroscopía Raman es la medida de la longitud de onda e intensidad de la luz inelásticamente dispersada de las moléculas. La luz dispersada Raman ocurre en las longitudes de onda que son cambiadas de puesto de la luz del incidente por las energías de vibraciones moleculares. El mecanismo de la dispersión de Raman es diferente del de la absorción infrarroja, y los espectros de Raman e IR proporcionan la información complementaria. Los usos típicos están en la determinación de la estructura, el análisis cualitativo de varios componentes, y el análisis cuantitativo.

La espectroscopía de Raman es una técnica usada en la física y la química condensadas de la materia para estudiar modos vibratorios, rotatorios, y otros de baja frecuencia en un sistema. Confía en la dispersión inelástica, o la dispersión de Raman de la luz monocromática, generalmente de un láser en el visible, cerca de infrarrojo, o acerca a la gama ultravioleta.

El efecto de Raman ocurre cuando la luz cae sobre una molécula y obra recíprocamente con el dipolo eléctrico de esa molécula. El fotón (quántum ligero), excita uno de los electrones en un estado virtual. Entonces otro fotón se lanza casi inmediatamente y la molécula se deja en un estado más bajo. Durante estos procesos la energía se puede depositar en la molécula, que la deja en un estado vibratorio más alto. El fotón de la excitación entonces ha tenido una energía más alta que el fotón que salía. La espectroscopia Raman se utiliza comúnmente en química, puesto que la información vibratoria es muy específica para los vínculos químicos en moléculas. Por lo tanto proporciona una huella digital por la cual la molécula pueda ser identificada. La región de la huella digital de moléculas orgánicas es en la gama 500-2000 cm^{-1}.

Los analizadores del gas de Raman tienen muchos usos prácticos, por ejemplo se utilizan en la medicina para la supervisión en tiempo real de las mezclas anestésicas y respiratorias del gas durante cirugía.

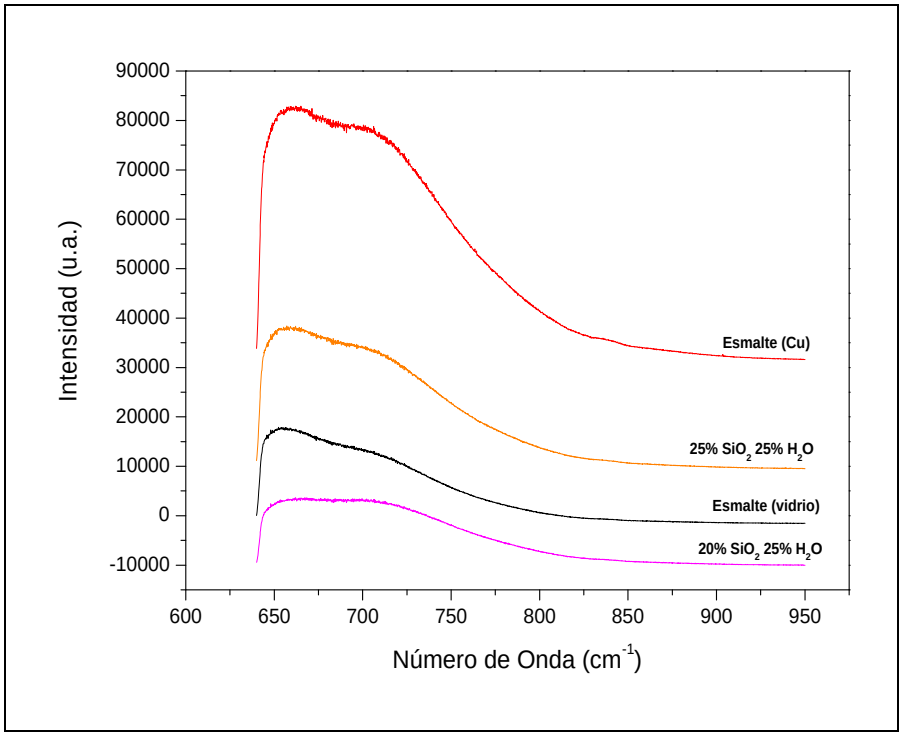


Figura No. 44

Espectros Raman para los recubrimientos sobre vidrio y cobre a la temperatura de 230°C.

En la figura anterior los espectros observamos solamente una banda amplia alrededor de los 650 – 750 cm^{-1} que corresponden a la presencia del Si-O-Si amorfo [24]. Cuando las bandas se presentan en forma más aguda es una muestra de que el material alcanzó una forma cristalina lo cual no ocurre en nuestro caso.

Comparando con los resultados que obtuvimos en el proceso Sol-gel [24], este autor propone que la aparición de la banda alrededor de los 650 – 750 cm^{-1} está asociada a procesos de deshidrocilación que disminuyen el ángulo Si-O-Si. Así, ciertos átomos de oxígeno en la superficie se enlazan a átomos de silicio incrementando de esta manera el número de átomos de oxígenos puentes.

X.I.VI REFLEXIÓN.

La reflexión es el fenómeno físico que explica la incidencia de las ondas contra un material y su curso posterior cuando el material sobre el cual incide no absorbe la onda.

La ley de reflexión asegura que el ángulo de incidencia y el de reflexión es el mismo [25].

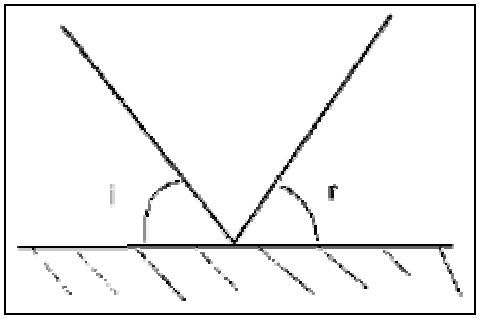


Figura No. 45

Diagrama del fenómeno de reflexión.

Donde:

i = ángulo de incidencia

r = ángulo de reflexión

Se tiene que **i = r**

X.I.VI.I Reflexión y transmisión de ondas.

Todo movimiento ondulatorio al incidir sobre la superficie que separa dos medios de distintas propiedades mecánicas, ópticas, etc., en parte se refleja y en parte se transmite.

Cuando una onda de cualquier tipo alcanza la frontera de dos medios distintos, una parte de su energía se transmite al segundo medio, dando lugar en el segundo medio a otra onda de características semejantes las de la onda incidente y que recibe el nombre de onda transmitida. Otra parte de la energía se emplea en generar otra onda que se propaga hacia atrás en el primer medio y que se llama onda reflejada.

En este proceso se conserva la frecuencia de la onda, lo que implica que la longitud de onda λ_t de la onda transmitida es diferente de la longitud de onda λ_i de la incidente, pues también cambia la velocidad de la onda en cada medio **[26]**.

Figura No. 46

Equipo utilizado para obtener los diagramas del fenómeno de Reflexión.

X.I.VI.II Diagramas de reflexión obtenidos.

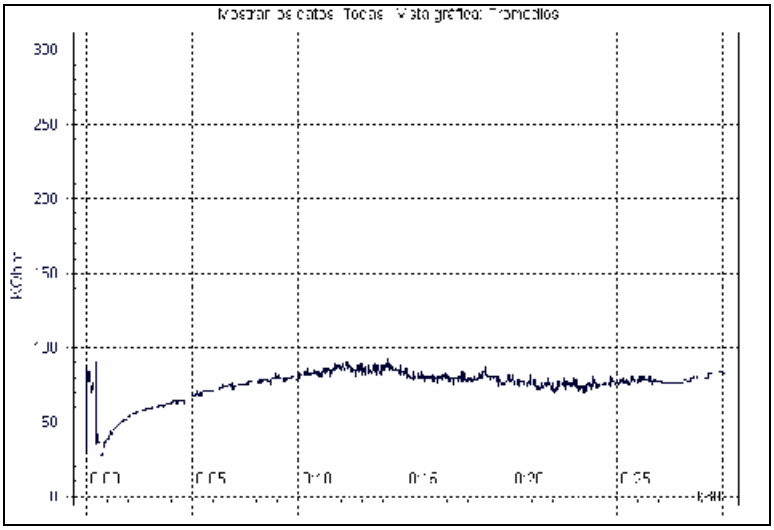


Figura No. 47

Diagrama de reflexión del esmalte.

En el diagrama anterior observamos que a un tiempo de 11 minutos aproximadamente la pérdida de solvente se estabiliza, la medición de la resistencia nos ayuda indirectamente a conoces el tiempo de pérdida de solvente.

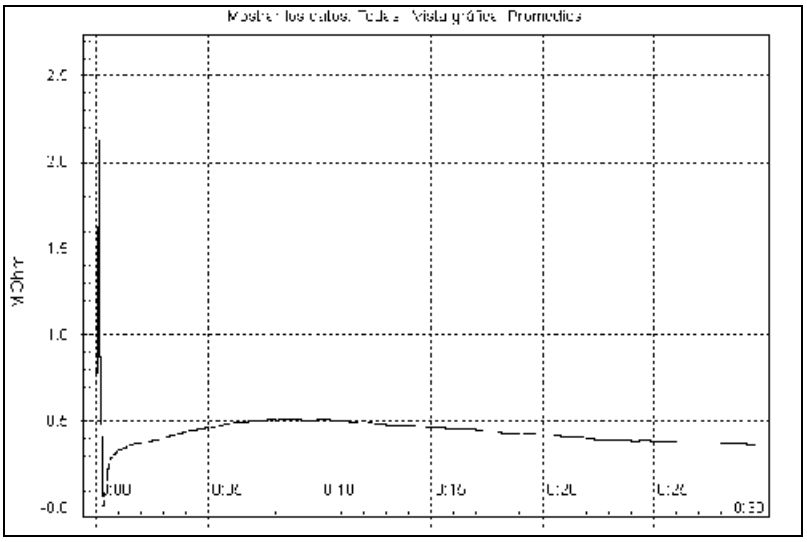


Figura No. 48

Diagrama de reflexión para el híbrido a 20% SiO_2 y 25% H_2O.

En la figura 49 podemos observar que se necesitan 6 minutos para la eliminación del solvente porque después de ese tiempo se ve que se estabiliza la gráfica de la resistencia vs tiempo,

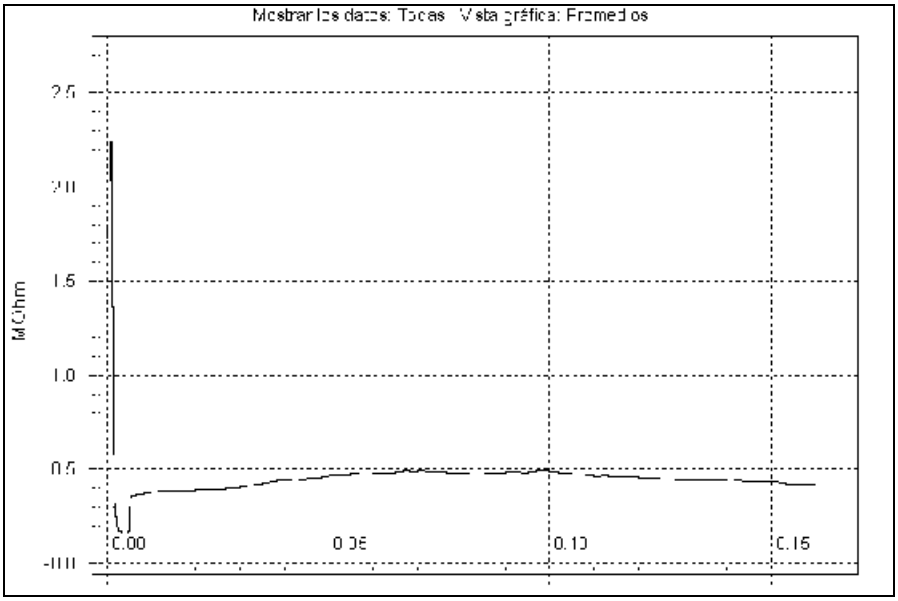


Figura No. 49

Diagrama de reflexión para el híbrido a 25% SiO_2 y 25% H_2O.

Observamos en la figura 49 que se estabiliza nuestra gráfica a los 6 minutos.

En todos los diagramas obtenidos se observa que se estabilizan las gráficas a los 6 minutos, así que con esto comprobamos que el tiempo óptimo de tratamiento es **6 minutos.**

XI. ANÁLISIS COMPARATIVO RESPECTO A LO QUE SE OFRECE EN EL MERCADO Y JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA.

La técnica del sol – gel presenta muchas ventajas, una de ellas es que se pueden sacar recubrimientos de diferentes espesores con incorporación de agentes poliméricos mediante diferentes técnicas de aplicación del recubrimiento. La obtención de recubrimientos con espesores pequeños nos ayuda a obtener mayor rendimiento de la película.

El análisis económico sólo lo hicimos de la formulación o el recubrimiento; no incluimos el costo de la energía eléctrica, la mano de obra, ni alguna adecuación que la planta tendría que hacer, debido a que como son recubrimientos, estos se engloban en los gastos de producción de la planta.

En la tabla 7 se damos a conocer lo que cuesta producir 1000 Kg. de formulación del híbrido, tomando en cuenta solo la materia prima.

Producto químicos	Costo	Densidad (Kg/L)
Ácido Nítrico de 3.5 litros	$ 606.222	1.1
TEOS de 3.5 Litros	$ 442.75	0.934
Etanol de 3.5 Litros	$ 521.81	0.790
Agua destilada de 19 litros	$120	1
Esmalte K-73027C-26		

Tabla No. 7

Tabla de precios para producir el híbrido incluyendo el 15% de IVA.

En la tabla número 7 el esmalte K-73027C-26 no tiene precio debido a que éste es un subproducto de la empresa por lo que no tienen que comprarlo y garantiza que el costo de la película no repercute significativamente en la obtención del producto. La empresa desea obtener algún beneficio de este esmalte ya que de todos modos lo producen. También se puede apreciar que la materia prima no es cara. En comparación con otros productos químicos los cuales utilizan solventes

más fuertes, que además, se tienen que adquirir, son más caros y las técnicas que utilizan para su elaboración son más complejas, lo que implica elevar el costo del producto terminado.

A nivel laboratorio los requerimientos son mínimos y se probó su factibilidad.

XI.I Cálculo de los Kilogramos de cada Reactivo.

W = Masa = Volumen x Densidad

W = 3.5 litros de HNO_3 (1.1 Kg / L) = 3.85 Kg de HNO_3.

W = 3.5 litros de TEOS (0.934 Kg / L) = 3.269 Kg de TEOS.

W = 3.5 litros de ETANOL (0.790 Kg / L) = 2.765 Kg de ETANOL.

W = 19 litros de H_2O Destilada (1 Kg / L) = 19 Kg H_2O de Destilada.

XI.II Precio por cada Kilogramo de Reactivos.

Para el HNO_3 = ($ 606.222 / 3.85 Kg HNO_3) = $ 157.46 / Kg HNO_3

Para el TEOS = ($ 442.75 / 3.269 Kg TEOS) = $ 135.44 / Kg TEOS

Para el ETANOL = ($ 521.81 / 2.765 Kg ETANOL) = $ 188.72 / Kg ETANOL

Para el H_2O Destilada = ($ 120 / 19 Kg H_2O Destilada) = $ 6.32 / Kg H_2O Destilada.

Cálculo de los Kilogramos de Sílice para una tonelada.

(0.0015 Kg de SiO_2 / 0.03 Kg Solución)(1000 Kg Solución) = 50 Kg de SiO_2

Cálculo de los Kilogramos de esmalte para una tonelada.

(0.03 Kg de PMMA / 0.03 Kg Solución)(1000 Kg Solución) = 1000 Kg de Esmalte

Cálculo de composiciones

A) 1:4:4 (punto 1), TEOS: Etanol: Agua

Etanol / TEOS = x/y = 4
X = 4y

Si z = H_2O = 25 moles (ya que el sol-gel utilizado es al 25% mol de H_2O)

x + y + z = 100 moles

4y + y + 25= 100

5y = 100 – 25

y = (100 – 25) / 5

y = 75 / 25

y = TEOS = 15 moles

x = 4y

x = 4x15

x = Etanol = 60 moles

TEOS	=	**y**	=	15 moles
ETANOL	=	**x**	=	60 moles
AGUA	=	**z**	=	25 moles

Calculando los volúmenes para cada componente:

TEOS n = w / M n = número de moles

w = peso

M = peso molecular

w = nM / pureza

TEOS w = 15 (208.33) / 0.98 = 3188.72 g

Etanol w = 60 (46.07) / 0.998 = 2769.74g

Agua w = 25 (18) / 0.99 = 454.55 g

De esta cantidad de agua determinada una parte es de HNO_3 al 5%,

$W_T = W_{TEOS} + W_{AGUA} + W_{ETANOL}$

$W_T = 3188.72\ g + 454.55\ g + 2769.74g$

$W_T = 6413.01\ g$

Calculando las composiciones para cada componente:

$X_{TEOS} = W_{TEOS} / W_T$

$X_{TEOS} = 3188.72\ g / 6413.01\ g$

$X_{TEOS} = 0.4972$

$X_{AGUA} = W_{AGUA} / W_T$

$X_{AGUA} = 454.55\ g / 6413.01\ g$

$X_{AGUA} = 0.0708$

$X_{ETANOL} = W_{ETANOL} / W_T$

$X_{ETANOL} = 2769.74g / 6413.01\ g$

$X_{ETANOL} = 0.4318$

$X_{HNO3} = 1 - \Sigma X_i = 1 – (0.4972 + 0.0708 + 0.4318)$

$X_{HNO3} = 0.0002$

REACTIVOS	PUREZA (%)	COMPOSICIÓN DESEADA	CARGA (Kg)
Ácido Nítrico	67	0.0002	50
TEOS	98	0.4972	50
Etanol	99.8	0.4318	50
Agua destilada	99	0.0708	50

Tabla No. 8

Balance de los elementos constituyentes de la formulación para 1 tonelada de producción.

De acuerdo a la tabla 8 y con los valores de cada una de las variables calculamos los kilogramos de cada uno de los reactivos para calcular el costo de producción del recubrimiento tomando en cuenta una tonelada en total de producto.

- ✓ **Balance de materia para el TEOS.**

Kg de TEOS = [(0.4972) (50 Kg) / 0.98] = 25.37 Kg TEOS

- ✓ **Balance de materia para el Etanol.**

Kg de ETANOL = [(0.4318) (50 Kg) / 0.998] = 21.63 Kg Etanol

- ✓ **Balance de materia para el HNO_3.**

Kg de HNO_3. = [(0.0002) (50 Kg) / 0.67] = 0.015 Kg HNO_3

- ✓ **Balance de materia para el Agua destilada.**

Kg de Agua destilada = [(0.0708) (50 Kg) / 0.99] = 3.57 Kg Agua destilada.

Ya obtenidos los balances de materia, se procederá a realizar el análisis económico de la Sílice.

(25.37 Kg TEOS)($ 135.43 / Kg TEOS) = $ 3435.86

(21.63 Kg Etanol) ($ 188.71 / Kg Etanol) = $ 4081.79

(0.015 Kg HNO_3)($ 157.46 / Kg HNO_3) = $ 2.36

(3.57 Kg H_2O destilada.) ($ 6.315 / Kg H_2O Destilada.) = $ 22.54

REACTIVOS	**COSTO ($)**
TEOS	3435.86
Etanol	4081.79
Ácido Nítrico	2.36
Agua destilada	22.54
TOTAL	**7542.55**

Tabla No. 9

Costo total de la materia prima.

Ref	altura en cm	peso en Kg	precio
PAK7110ES	110	25.7	70.78 €
Ref	**altura en cm**	**peso en Kg**	**precio**
PAK7110ES	110	25.7	$ 889.70

Tabla No. 10

Listado de precios para el papel Kraft.

Los precios que se mostramos en la tabla número 10 son tomados de internet y están en euros por lo que hicimos la conversión a pesos usando la siguiente equivalencia **1 € = $ 12.57** [27]**.**

Longitud del rollo = 300 m.
Área cubierta por un rollo = 1.10 m x 300 m = **330 m^2**

Cálculo del costo por unidad de área:

Para el papel kraft:

Costo = $ 889.70 / 330 m^2 **= $2.70 / m^2**

Para el híbrido producido:

Con 30 g de híbrido recubrimos 0.5 m^2 de superficie conductora; por lo tanto, se requieren 60 g para recubrir 1 m^2. De la tabla 9 tenemos que el costo para este híbrido es $7542.55, no incluye el precio del esmalte ya que la empresa no gastará en su adquisición.

Entonces, con una inversión de $7542.55 producimos 1000 Kg de híbrido, con 0.60 Kg recubrimos 1 m^2, lo cual le costaría a la empresa aproximadamente $0.50/m^2.

Este precio indica la factibilidad económica del proceso.

XII. CONCLUSIONES.

1) Se obtuvo el recubrimiento híbrido SiO_2-polímero por el proceso sol-gel para utilizarse como aislante eléctrico sobre láminas de cobre.

2) Los mejores recubrimientos SiO_2–polímero por el proceso sol-gel se encontraron con 20 y 25 % SiO_2 de al 25% mol H_2O.

3) Se observó que mientras más porcentaje molar de agua contenían los recubrimientos menos resistentes eran y también más opacos después de ser sometidos al tratamiento térmico.

4) La adherencia del recubrimiento híbrido obtenido sobre el substrato de cobre es aceptable, ya que al doblar las laminillas 90º el recubrimiento no se desprende, lo que garantiza que pueda sustituirse el material de celulosa empleado en la actualidad por este nuevo material.

5) El envejecimiento de la suspensión por 3 días dio los mejores resultados.

6) La temperatura adecuada de tratamiento térmico fue de 230ºC y el tiempo de tratamiento es 6 minutos.

XIII. SUGERENCIAS.

1. Utilizar el proceso sol-gel inorgánico (sílice coloidal) cuyos espesores de película según la literatura son mayores y comparar las características obtenidas.

2. Incorporación de algunos iones orgánicos e inorgánicos que pudieran aportar mayor resistencia térmica de la película.

3. Incorporar tensoactivos a la formulación para obtener mejores propiedades mecánicas: mejor ductilidad, mayor adherencia, etc.

4. Optimización en la aplicación del recubrimiento debido a la viscosidad que presenta la formulación.

5. Optimizar el porcentaje de SiO_2 y obtener así la Temperatura y tiempo adecuado, ya que al variar el de SiO_2 pueden cambiar estas variables.

XIV. BIBLIOGRAFÍA.

[1] S.S. Kistler, J. Phys. Chem. pp. **34, 52**, (1932).

[2] J.A. Creighton and D.G. Eadon, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **87**, 3881 1991).

[3] R.C. Mehrotra, Adv. Inorg. Chem. Rev., **90**, 33(1990).

[4] R.W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, Institute of Metals, (London, 1989).

[5] D. Brusilowsky, M. Eyal and R. Reisfeld, Chem. Phys. Lett., **153**, 203(1998).

[6] A. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, J. Phys. Chem., **88**, 5956(1984).

[7] R.K. Iler, The Chemestry of Silica, (Wiley, New York, 1979)

[8] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, **82**, 51(1988).

[9] R.J. Bell and D.C. Hibbins-Butler, J. Phys. C 9, 1171 (1976).

[10] C.T. Kirk, Phys. Rev. B **38**, 1255(1988).

[11] http://www.pslc.ws/spanish/imide.htm POLIIMIDAS por Gregory Brust**.**

[12] Herbert Nessler & Friedrich Stadelmeier, Constitución y Funcionamiento del Transformador, Siemens Aktiengesellschaft, Berlín (1988).

[13] M.I.T., Circuitos Magnéticos y Transformadores, Reverté, Buenos Aires 1981.

[14] Francisco L. Singer, Transformadores Industriales, Neotécnica, Buenos Aires (1976).

[15] Manual práctico de electricidad para ingenieros, Fink, Donald G.

[16] C.T. Kirk, Phys. Rev. B **38**, 1255(1988).

[17] P. Lange, J. Appl. Phys. Lett. 51, 418 (1987).

[18] G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, (1945).

[19] K. Suzuki, et al.: “Ceramic Magnet Wires and Coil-Impregnating Varnishes with Super Heat Resistance and Excellent Windability”, Hitachi Cable Review No. 16, pp. 67 – 74 (1997).

[20] A. Morikawa, et.: “Preparation of a New Class of Polyimide-Silica Hybrid Films by Sol – Gel Process” , Polymer Journal. Vol. 24, No. 1, pp. 107 – 113 (1992).

[21] M. Kakimoto: “Polyimide-Silica Composite Material by Sol-Gel Process”, Industrial Materials Vol.46, No. 8, pp. 32 – 36 (1998).

[22] J. C. de Paula, http://www.haverford.edu/chem/302/Raman.pdf.

[23] G. Shalhoub, Raman Spectroscopy, La Salle Univ.

[24] J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, and J. Gonzáles-Hernández. J. Chem. Phys, **109**, 7511. (1998).

[25] http://www.memo.com.co/fenonino/aprenda/fisica/fisic4.html

[26] http://rsta.pucmm.edu.do/profesor/nestorc/ondas/refraccion/refraccion.html

[27] http://www.rajapack.es/webapp/wcs/stores/servlet/ProductDisplay?langId=-5&storeId=10601&catalogId=10301&productId=1436250