

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y
MATERIALES

“SINTESIS DE COMPÓSITOS POLÍMERO-CERÁMICOS PARA AISLAMIENTO EN ALTA TENSIÓN”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
P R E S E N T A
M. en C. MYRIAM PAREDES OLGUÍN

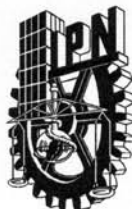
DIRECTORES DE TESIS:

Dr. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ
Dr. FERMÍN P. ESPINO CORTÉS

ESIQIE-IPN
ESIME-IPN



MÉXICO D. F., DICIEMBRE 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 26 del mes de Noviembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“Síntesis de compósitos polímero-cerámicos para aislamiento en alta tensión.”

Presentada por el alumno:

PAREDES

Apellido paterno

OLGUÍN

Apellido materno

MYRIAM

Nombre(s)

Con registro:

A	0	9	0	2	1	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES


Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ


DR. FERMÍN PASCUAL ESPINO CORTÉS


DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

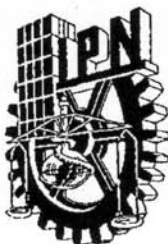

DR. FRANCISCO CALEYO CEREIJO


DR. SAÍAS RAMÍREZ VÁZQUEZ


DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 15 del mes de noviembre del año 2012, el (la) que suscribe Myriam Paredes Olguín alumno(a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales, con número de registro A090215, adscrito(a) al Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Carlos Gómez Yáñez y Dr. Fermín P. Espino Cortés y cede los derechos del trabajo titulado “Síntesis de compósitos polímero-cerámicos para aislamiento en alta tensión” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones myriampaol@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma del alumno(a)

Myriam Paredes Olguín

RESUMEN

Durante este trabajo se pretende hacer un estudio sobre la influencia del titanato de bario BaTiO_3 cuando se utiliza como relleno para elaborar compósitos de hule silicón (RTV-615) para aplicaciones en aislamiento para alta tensión, debido a que la elevada permitividad de este cerámico ($k=154$) puede modificar la constante dieléctrica del compósito y con ello conseguir una mejor distribución del campo eléctrico a través del material, evitando con ello esfuerzos eléctricos que lo envejecen prematuramente. Para ello se elaboraron compósitos con diferentes concentraciones de polvo de BaTiO_3 , yendo desde el silicón puro hasta 50 %vol. de polvo mezclado en el silicón. Los resultados preliminares que se han obtenido es que se logró incorporar uniformemente el polvo (tamaño de partícula=450nm) a la matriz de silicón sin necesidad de algún dispersante. Sin embargo, a concentraciones de 40 %vol. y 50 %vol. la porosidad de la muestra ya no hace a los compósitos óptimos para aplicaciones en exteriores ya que podría retener humedad y contaminantes que originarían una eventual falla por arco eléctrico superficial, sin embargo, a más bajas concentraciones de polvo los compósitos presentan las propiedades ventajosas del hule silicón, logrando obtenerse valores de la constante dieléctrica de hasta $k=11.20$ lo cual concuerda y rebasa sutilmente a algunos otros trabajos previos hechos en las mismas condiciones.

El factor de innovación del trabajo es introducir este polvo de BaTiO_3 dopado con átomos de Y que sustituyen a los átomos de Ti, mediante un tratamiento térmico a 1500°C . Se obtuvo este polvo y se encontró que su constante dieléctrica se elevó casi cinco veces hasta un valor de $k=692$, posteriormente este polvo fue incorporado a la matriz de silicón en un 40 %vol. Aunque su tamaño de partícula ($\approx 358\text{nm}$) es mucho más fino que el del BaTiO_3 puro, y su dispersión también fue muy buena con baja porosidad, la constante dieléctrica no se elevó grandemente ($k=10.61$). No obstante la conductividad eléctrica disminuyó respecto al compósito elaborado con BaTiO_3 puro en las mismas condiciones. Se hizo también el estudio de la aplicación de un ácido carboxílico como surfactante para mejorar la dispersión y propiedades eléctricas del compósito final.

Se pretende estudiar este fenómeno y hacer más experimentación respecto al dopaje del BaTiO_3 y realizar con ellos simulaciones de su desempeño bajos campos eléctricos intensos a fin de elaborar compósitos con mucha mayor permitividad, baja conductividad eléctrica, y propiedades mecánicas semejantes a las del hule de silicón.

ABSTRACT

During this work we have done a study on the influence of barium titanate BaTiO_3 when it is used as filler to make composites of silicone rubber (RTV-615) for applications in high voltage insulation. Because the high permittivity of the ceramic ($k=154$) we can modify the dielectric constant of the composite in order to achieve a better distribution of the electric field through the material thereby avoiding electrical stress that age it prematurely. For this purpose, composites were prepared with different concentrations of BaTiO_3 powder, ranging from pure silicon to 50 vol.% of powder mixed in the silicon. Preliminary results obtained show that it has been possible to incorporate powder (particle size=450nm) as filler to the silicone matrix without any dispersant. The composite's porosity of concentrations of 40 vol.% and 50 vol.% is no longer the optimal for outdoor applications as it may retain moisture and contaminants that give rise to a possible electrical fault surface by electric arcing. However, at lower concentrations of powder as filler, composites have the advantageous properties of silicone rubber, achieving dielectric constant values up to $k=11$ which agrees with some previous works made in the same conditions.

The innovation factor introduced in this work was the addition of BaTiO_3 powder with semiconducting properties through doping of Y atoms replacing Ti atoms at a rate of 0.4 at%, by heat treatment at 1300° . This powder was obtained and it was found that the dielectric constant increased almost fivefold, to a value of $k=692$. The powder was subsequently incorporated into the silicone matrix by 40 vol% and, although particle size ($\approx 358\text{nm}$) is much finer than that of pure BaTiO_3 and dispersion was also very good with low porosity, the dielectric constant was not greatly increased ($k=10.61$), but the electrical conductivity decreased with respect to composite made with pure BaTiO_3 same conditions.

We intend to study this phenomenon and do more experimentation towards doping of BaTiO_3 and make with them simulations of its performance under intense electric fields to develop composites with much higher permittivity, low electrical conductivity, and mechanical properties similar to those of silicone rubber.

AGRADECIMIENTOS

A mis papás Rubén y Josefina porque gracias a su educación, cariño y ejemplo he alcanzado esta y muchas otras metas. Porque siempre han creído en mi y han apoyado todos mis proyectos.

A mis hermanos Gaby, Eva y Rubén porque sé bien que su apoyo es incondicional y porque si no fuera por ustedes, hoy no sería quien soy. Saben que los quiero mucho.

A Camila y Regina que son las mejores sobrinas.

A la familia que estuvo pendiente de mí: tía Esperanza y familia, los quiero y les debo mucho.

A mi asesor el Dr. Carlos Gómez Yáñez por aceptarme a trabajar en este proyecto y por su apoyo durante todo el doctorado. Gracias por la oportunidad, fue un gusto trabajar en su grupo.

Al Dr. Fermín P. Espino Cortés por su asesoría, su tiempo y por su trato siempre amable, eso lo valoro mucho, y al Dr. Isaías Ramírez Vázquez por su interés en mi investigación y por su disposición entusiasta de participar en las revisiones de mi trabajo. Ha sido un placer aprender de ustedes.

A mis sinodales el Dr. Francisco Caleyó Cereijo por dedicar parte de su valioso tiempo en la revisión de mi trabajo y a la Dra. Lucía Téllez Jurado por su asesoría y amistad, también al Dr. José Antonio Romero Serrano. Mil gracias.

A mis amigos cercanos que vivieron conmigo toda esta etapa, me ayudaron a crecer e hicieron de estos años del doctorado una etapa muy importante: *Verónica Pérez, Judith Ramírez, Lucio Vázquez, Samuel Oropeza, Víctor Camargo, Esther Torres y Jorge Osorio* por ser mis amigos.

A mis amigos lejanos, sin cuyo cariño y compañía no hubiera sido tan feliz y no hubiera estado motivada todos estos años: *Roberto Delellis, Víctor Sillero, Gabriel Martiarena, Ángel Lago y Alicia Pérez*. Saben que los quiero mucho y que somos casi familia.

Al personal de la ESIQIE, SIP y DIMM por su apoyo para la realización de este trabajo, especialmente a quienes hicieron mi etapa de estudiante mucho más sencilla y además me honraron con su amistad: Lic. Villarreal, Lic. Arizbeth, Sra. María Daniel, Lic. Guillermo Reyes, Lic. Lourdes Garfias y M. en C. Daniel Mendoza.

A mis profesores, compañeros y amigos de San Luis Potosí de quienes recibí experiencias muy buenas durante mi formación en la Facultad de Ciencias, el Instituto de Física y el Instituto de Metalurgia de la UASLP.

Al Sr. Valencia y Abel del taller de Máquinas y Herramientas de la ESIME-Zacatenco por su apoyo en la elaboración de los dispositivos metálicos empleados durante el trabajo de investigación.

Gracias al Instituto Politécnico Nacional y al CONACYT por las becas otorgadas.

ÍNDICE

Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xiv
1. Introducción	1
1.1 Objetivo.....	3
1.1.1 Objetivos particulares.....	3
2. Antecedentes	4
2.1 Aislamiento eléctrico para alta tensión.....	4
2.1.1 Aisladores no cerámicos (ANC).....	5
2.1.2 Construcción de los ANC.....	5
2.1.3 Ventajas de los ANC.....	7
2.1.4 Tipos de polímeros utilizados en aislamiento exterior.....	9
2.2 Propiedades de los dieléctricos.....	10
2.3 Aisladores compósitos para alto voltaje.....	12
2.3.1 Condiciones en las que se desempeñan los aisladores de alta tensión.....	13
2.3.2 Propiedades del hule silicón.....	14
2.3.3 Propiedades dieléctricas del hule silicón.....	16
2.4 El papel de los rellenos en aisladores de silicón.....	18
2.4.1 Uso de nanorellenos y microrellenos en aplicaciones de aislamiento para alta tensión....	18
2.4.2 Constante dieléctrica en compósitos de silicón.....	20
2.5 Propiedades del titanato de bario (BaTiO ₃).....	21
2.5.1 Características estructurales.....	21
2.5.2 Propiedades eléctricas del BaTiO ₃	23
2.5.3 Modificación de las propiedades del BaTiO ₃ por la introducción de dopantes.....	25

2.6	Distribución del campo eléctrico en los ANC.....	26
2.6.1	Factores que determinan la distribución del campo eléctrico.....	26
2.6.2	Tipos de descargas superficiales.....	27
2.6.3	Valores críticos de campo eléctrico.....	29
2.7	Efecto de rellenos cerámicos de BaTiO ₃ en la distribución del campo eléctrico superficial.....	30
2.8	Mezclado.....	30
2.8.1	Dispersión de las partículas de relleno en la matriz polimérica.....	30
2.8.2	Tratamiento superficial del relleno cerámico.....	31
3.	Materiales y Diseño Experimental.....	34
3.1	Materiales.....	34
3.2	Procedimiento experimental.....	35
3.2.1	Elaboración de BaTiO ₃ puro y dopado con Y.....	35
3.2.2	Preparación de los compósitos de silicón.....	36
3.2.3	Escalamiento del efecto surfactante sobre el cerámico.....	37
3.2.4	Elaboración de compósitos con relleno de BaTiO ₃ funcionalizado.....	39
3.3	Caracterización.....	40
3.3.1	Caracterización estructural.....	40
3.3.2	Caracterización eléctrica.....	40
3.4	Simulación de los compósitos aplicados en aislamiento de alta tensión.....	42
3.4.1	Ecuaciones gobernantes para la simulación.....	42
3.4.2	Sistemas considerados para la simulación.....	44
3.4.3	Simulación bajo tensión nominal.....	46
3.4.3	Simulación bajo impulso de rayo.....	47
4.	Resultados y Discusión.....	48
4.1	Contenido óptimo de relleno para elaborar los compósitos.....	48
4.2	Tratamiento térmico óptimo para elaborar BaTiO ₃ dopado con Y.....	53
4.3	Cantidad óptima de dopante.....	56
4.4	Ácidos carboxílicos como compatibilizadores de la interface cerámico/polímero.....	66
4.5	Elaboración de compósito con propiedades optimizadas.....	71

5. Simulación	73
5.1 Simulación bajo tensión nominal.....	73
5.2 Simulación bajo impulso de rayo.....	73
5.3 Control de esfuerzos eléctricos en boquillas de transformador.....	76
6. Conclusiones	79
Referencias	80
Apéndices	86

LISTA DE FIGURAS

Número	Descripción	Página
2.1	Diseño típico de un aislador ANC.	4
2.2	Aisladores no cerámicos (a) Tipo suspensión (b) Tipo tensión.	5
2.3	Partes principales de un ANC.	6
2.4	Unidad repetida del polidimetilsiloxano (silicón).	15
2.5	Cadena de polidimetilsiloxanos.	15
2.6	Variación de la constante dieléctrica respecto a la viscosidad para poli(dimetilsiloxanos).	17
2.7	Variación de la constante dieléctrica con la temperatura y la frecuencia para poli(dimetilsiloxanos).	17
2.8	Efecto de la frecuencia en el factor de potencia de los poli(dimetilsiloxanos).	18
2.9	Estructura perovskita del BaTiO ₃ .	22
2.10	Parámetros de red del BaTiO ₃ como función de la temperatura.	23
2.11	Constante dieléctrica del BaTiO ₃ como función de la temperatura.	24
2.12	Cambios cristalográficos del BaTiO ₃ .	24
2.13	Actividad eléctrica sobre un ANC: (a) descarga corona A 1 kV y (b) arco por banda seca.	28
2.14	Estructura básica de un ácido carboxílico.	32
2.15	Monocapa AB de ácido sobre la superficie de las partículas del óxido metálico A embebidas en una matriz de polímero B.	32
3.1	Muestras finales de compósitos de silicón RTV-615.	37
3.2	Estructura química del ácido esteárico.	38
3.3	Estructura química del ácido láurico.	38

3.4	Estructura química del ácido oleico.	38
3.5	Estructura química del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).	38
3.6	Esquema del recubrimiento de pastillas con AC y silicón.	38
3.7	Etapas de elaboración de las pastillas capacitores de BaTiO ₃ para su caracterización eléctrica	41
3.8	a) Boquilla de transformador utilizado como modelo para las simulaciones, b) Representación de la geometría y cada una de las secciones de la boquilla	44
3.9	Discretización de los subdominios que representan las diferentes materiales que componen al aislador para resolver mediante el método del elemento finito.	45
3.10	a) Barra aisladora de suspensión utilizada como modelo para las simulaciones, b) representación de la geometría y las secciones de la barra.	46
3.11	Tensión de impulso de rayo considerada para las simulaciones.	47
4.1	Micrografías de MEB a x1500 de los compósitos elaborados con diferentes porcentajes en volumen de BaTiO ₃ (grado reactivo) empleado como relleno.	49
4.2	Constante dieléctrica de los compósitos BT/RTV a diferentes frecuencias.	50
4.3	Gráfico logarítmico de la k de los compósitos BT-RTV como función de la fracción volumétrica de relleno. La línea continua es el ajuste de Lichtenecker. Medido a 1 kHz y 1 V.	51
4.4	Conductividad eléctrica de los compósitos BT/RTV. Medido 1 kHz, 1 V.	52
4.5	Factor de disipación de los compósitos BT/RTV. Medido a 1 kHz y 1 V.	53
4.6	Volumen de la celda unitaria del (Ba _{0,996} Y _{0,004})TiO ₃ sinterizado a 1200, 1300 y 1500 °C, durante 1, 3, 5 y 7 h.	55
4.7	Aspecto granular de las pastillas de cerámico de BaTiO ₃ dopado con Y a diferentes concentraciones de dopante de Y: a) 0.1 %at., b) 0.25 %at., c) 0.5 %at., d) 0.75 %at., e) 1.0 %at., f) 1.5 %at. y g) 2 %at. (muestras <i>U</i>). Se elaboraron a 1500 °C durante 1 h.	57
4.8	Patrones de DRX de las muestras <i>U</i> (BaTiO ₃ dopado con diferentes concentraciones de itrio y con exceso de Ti en la reacción). Los picos correspondientes a la fase B6=Ba ₆ Ti ₁₇ O ₄₀ se indican con una flecha. Las	58

	muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.	
4.9	Aspecto granular de las pastillas de cerámico de BaTiO ₃ dopado con Y a diferentes concentraciones de dopante de Y: a) 0.5 %at., b) 1.0 %at., c) 1.5 %at. y d) 2 %at. (muestras C). Se elaboraron a 1500 °C durante 1 h.	59
4.10	Patrones de DRX de las muestras C (BaTiO ₃ dopado con diferentes concentraciones de itrio y sin exceso de Ti en la reacción). Las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.	60
4.11	Tamaño promedio de grano del BaTiO ₃ dopado con itrio como una función de la concentración de Y para las muestras U y C.	61
4.12	Refinamiento Rietveld típico para el BaTiO ₃ . Este refinamiento corresponde a la muestra C dopada con 1.0 %at Y sinterizada a 1500 °C durante 1 h.	62
4.13	Parámetros de red del BaTiO ₃ dopado con Y como función de la concentración del Y para las muestras U y las muestras C. Todas las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h. Los valores de los parámetros de red del BaTiO ₃ puro ($a=3.9945 \text{ \AA}$, $c=4.0335 \text{ \AA}$) se representan con líneas punteadas como referencia.	62
4.14	Volumen de la celda unitaria del BaTiO ₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U y las muestras C. Todas las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h. El tamaño de la celda unitaria del BaTiO ₃ puro ($V=64.36 \text{ \AA}^2$) se representa con una línea punteada como referencia.	63
4.15	Conductividad eléctrica del BaTiO ₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U y las muestras C. Las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.	64
4.16	Constante dieléctrica del BaTiO ₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U y las muestras C. Las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.	65
4.17	Factor de disipación del BaTiO ₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U y las muestras C. Las muestras se sinterizaron a 1500 °C por 1 h.	65
4.18	Efecto de diferentes ácidos carboxílicos en la k de sistemas cerámico/surfactante/silicón a 1 kHz.	67
4.19	Modificación de la k de los compósitos a 30% vol. de relleno según la cantidad del AE que recubre la superficie del polvo de BT.	68
4.20	Aspecto de la dispersión superficial de un 30 %vol. de BT en la matriz de silicón. a) BT+RTV, b) BT+AE+RTV.	69

4.21	Aspecto de la dispersión de un 30 %vol. de BT y BTY en la matriz de silicón. <i>a)</i> BT+RTV, <i>b)</i> BT+AE+RTV, <i>c)</i> BTY+RTV y <i>d)</i> BTY+AE+RTV.	70
4.22	Aspecto de la dispersión de un 30 %vol. de BTY funcionalizado con AE en la matriz de silicón RTV-615. <i>a)</i> Imagen general de la dispersión a x5,000 y <i>b)</i> acercamiento a partícula funcionalizada a x70,000.	72
5.1	Campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie de la boquilla (y detalle del extremo a tierra) para silicón RTV-615 puro y para el compósito BT/RTV.	73
5.2	Campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie de la barra aisladora de suspensión (y detalle del extremo energizado) para silicón RTV-615 puro y para el compósito BTY/RTV.	74
5.3	Campo eléctrico tangencial a lo largo de la distancia de arco seco de la boquilla de transformador en la zona cercana al extremo a tierra a $t = 1.2 \mu\text{s}$ para silicón RTV-615 puro y el compósito BTY/RTV.	75
5.4	Campo eléctrico tangencial a lo largo de la distancia de arco seco de barra aisladora de suspensión empezando en la zona cercana al extremo energizado a $t = 1.2 \mu\text{s}$ para silicón RTV-615 puro y el compósito BTY/RTV. Detalle de líneas equipotenciales.	76
5.5	Sistema elaborado con una geometría simplificada del extremo a potencial de tierra en una boquilla de transformador de 115 kV _{RMS} . <i>a)</i> Diseño y dimensiones y <i>b)</i> sistema terminado.	77
5.6	Distribución de voltaje a lo largo de las capas de compósito y silicón puro del sistema de la Fig. 5.5. Se muestran las curvas experimentales y las simuladas aplicando una tensión de 10 kV.	78
B.1	Molécula de ácido esteárico.	88
B.2	Molécula de ácido láurico.	89
B.3	Molécula de ácido oleico.	89
B.4	Molécula de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).	90
C.1	Ley de refracción para campo eléctrico E , en una interfaz con $k_1 > k_2$.	91

LISTA DE TABLAS

Número	Descripción	Página
2.1	Efecto de diferentes grupos funcionales adjuntos a la cadena de polisiloxanos.	15
2.2	Esfuerzos sobre el aislamiento exterior de alta tensión.	16
2.3	Rellenos típicamente incorporados a materiales dieléctricos para elaborar materiales con aplicación en aislamiento eléctrico.	19
3.1	Propiedades del hule silicón RTV-615.	34
3.2	Condiciones de operación del molino SPEX.	36
3.3	Nombre, fórmula y estructura química de los ácidos carboxílicos empleados como surfactantes.	38
3.4	Condiciones de operación del difractor.	40
3.5	Constantes eléctricas utilizadas durante la simulación.	45
4.1	Constante dieléctrica, resistividad y factor de disipación de BaTiO ₃ dopado con Y elaborados por el aleado mecánico (AM) y activación térmica (AT).	54
4.2	Ocupación molecular de los ácidos carboxílicos empleados.	66
4.3	Propiedades del BT y BTY (1% at. Y, 1kHz).	68
4.4	Propiedades de compósitos elaborados con BT, BTY y AE (1% at. Y, 1kHz).	69
4.5	Propiedades eléctricas del compósito final.	72

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de una sociedad depende fuertemente de un abastecimiento confiable de energía eléctrica, por ello los fabricantes de equipo para generación, transmisión y distribución de energía se ven forzados a desarrollar componentes mejores y mucho más confiables. Particularmente, uno de los productos que posee un papel importante en esta industria son los aisladores para alta tensión y su buen desempeño a largo plazo es de una de las principales preocupaciones de esta industria. Durante más de 100 años la porcelana y el vidrio se han utilizado ampliamente como materiales aislantes para altas tensiones. Sin embargo, las propiedades superiores del hule silicón y de nuevos materiales poliméricos bajo condiciones de humedad y contaminación han popularizado su aplicación en sistemas de energía, reemplazando progresivamente a los aisladores de vidrio y porcelana ya instalados [1,2].

La historia de los aisladores se inició junto con el desarrollo de las comunicaciones eléctricas. Los materiales cerámicos han sido utilizados como aisladores a partir del año 1800. En 1850 se introdujeron los primeros aisladores de porcelana. Unos años más tarde, en 1858, aparecieron los aisladores tipo clavija manufacturados en vidrio. A principios del siglo XX ya estaban disponibles aisladores de suspensión y para 1910, los aisladores de cabeza y clavija ya tenían diseños geométricos muy similares a los que se observan hoy en día. Entre 1920 y 1950, se produjo un desarrollo casi explosivo de diferentes tipos de aislantes con el objetivo de aumentar su rendimiento en condiciones contaminadas. Los diseñadores han modificado la geometría de los aislantes para incrementar su distancia de fuga o para mejorar sus propiedades de auto-lavado. Otras propuestas en este sentido incluyen el baño en aceite aislante, aislantes impermeables, aislantes con disipadores de calor y esmaltes aislantes semi-conductores. Sin embargo, otros esfuerzos del interés de este trabajo se concentran en mejorar la calidad de diferentes materiales aislantes y la eficacia de las tecnologías con las que se fabrican [1]. Así pues, después de más de cien años de aplicación exitosa en la industria de la energía eléctrica, la tecnología de los aisladores de porcelana ha ido cediendo ante la mayor fiabilidad y rendimiento de los diseños manufacturados en polímero [3].

La exposición prolongada a la contaminación y a descargas eléctricas superficiales son dos de las causas principales del envejecimiento en los aisladores poliméricos. Particularmente las descargas eléctricas son provocadas por una distribución no uniforme del campo eléctrico a lo largo del aislador, o bien, por un campo eléctrico local intenso en presencia de contaminante húmedo [4]. En el caso de los aisladores no cerámicos, la baja permitividad del material y su geometría continua resultan en un cambio muy grande de los gradientes de tensión sobre todo en los extremos del aislador, alcanzando en ocasiones valores por arriba del umbral de generación de descargas eléctricas parciales (30 kV/cm) que dañan progresivamente la superficie del material. El daño es mayor en las zonas del aislador cercanas a los electrodos. Los cambios tanto estructurales como en propiedades que ocurren en el material debido a la exposición constante a un campo eléctrico se engloban dentro del concepto de “fatiga dieléctrica”.

Para que los problemas ocasionados por descargas superficiales sean menos frecuentes puede reducirse el gradiente de campo eléctrico en la superficie del aislador modificando las propiedades dieléctricas y de conductividad térmica de los materiales mediante la adición de rellenos inorgánicos o bien, modificando la geometría del aislador a fin de prevenir y resistir un posible daño debido a las descargas superficiales. Algunos rellenos como el BaTiO_3 pueden incorporarse a los materiales dieléctricos para incrementar su permitividad relativa, reduciendo de esta manera los esfuerzos eléctricos y minimizando los efectos de arqueo sobre la superficie del aislador [4]. El BaTiO_3 es un material ferroeléctrico por lo que presenta una constante dieléctrica alta y gran factor de disipación a temperaturas cercanas al punto de Curie (130°C), además de que presenta una notable dependencia de la permitividad según la frecuencia de la corriente aplicada [5]. La constante dieléctrica del BaTiO_3 puede incrementarse aún más si es dopado convenientemente. Por ejemplo, incrementos notables en la constante dieléctrica han sido observados en piezas de BaTiO_3 dopadas con itrio o con niobio.

La incorporación de ANC en las redes y dispositivos de alta tensión decrementará los costos puesto que el procesamiento de materiales poliméricos se realiza a temperatura ambiente o a muy bajas temperaturas mientras que las porcelanas y vidrios, usados actualmente, requieren típicamente, temperaturas de procesamiento que exceden los 1200 °C. Por otro lado, el desarrollo de ANC con altos valores de constante dieléctrica permitirá alargar la vida útil de los aisladores.

1.1 Objetivo:

Fabricar un material compuesto silicón-BaTiO₃ que presente una constante dieléctrica muy por arriba de la constante dieléctrica del silicón (~ 3).

1.1.1 Objetivos particulares.

- 1) Desarrollar polvo de BaTiO₃ dopado con Y el cual presente una constante dieléctrica mucho mayor que la del BaTiO₃ puro (~130) y una pérdida dieléctrica razonablemente pequeña (>0.1) además de conductividades bajas (>10⁻⁶ S/cm).
- 2) Encontrar un surfactante que mejore el enlace entre la superficie de las partículas de BaTiO₃ y las cadenas poliméricas del silicón con el propósito de mejorar la constante dieléctrica del compuesto.

2. ANTECEDENTES

2.1 Aislamiento eléctrico para alta tensión

Las líneas de transmisión utilizadas en la transmisión y distribución de electricidad se extienden por cientos de kilómetros y operan a altos (115/ 230 kV) y extra altos voltajes (230/765 kV). Estas líneas de transmisión y distribución de energía eléctrica, así como las subestaciones desde donde se operan, constan de varios miles de unidades aisladoras cuya función principal es soportar mecánicamente los conductores y aislarlos eléctricamente de las torres y transformadores que se encuentran a potencial de tierra [6].

Las dos grandes categorías de aisladores son los de tipo cerámico y los de tipo polimérico. Los aisladores cerámicos incluyen aquellos construidos con porcelana y vidrio, y los aisladores poliméricos, también llamados aisladores no cerámicos (ANC), están hechos en varios diseños, generalmente incorporando un núcleo de fibra de vidrio encapsulado por una cubierta de hule la cual provee protección al núcleo ante el polvo y los esfuerzos eléctricos (Fig. 2.1). Los aisladores poliméricos presentan varias ventajas en su desempeño en comparación al de los aisladores cerámicos, las cuales serán mencionadas más adelante, esto los ha hecho populares alrededor del mundo consiguiendo reemplazar paulatinamente a los aisladores ya instalados elaborados con porcelana y vidrio [7].



Figura 2.1 Diseño típico de un aislador ANC [*National Switchgears, India*].

2.1.1 Aisladores no cerámicos (ANC)

Los aisladores elaborados con compósitos poliméricos, tanto de suspensión de tensión mostrados en las Fig. 2.2 (a) y (b), están desplazando a los antiguos aisladores cerámicos, especialmente a bajos voltajes (110/220 V, 13.8/34.5/115 kV). Los materiales básicos con los que se elaboran los ANC son polímeros o compósitos poliméricos a los cuales se les adjuntan terminales conductoras en los extremos. La parte interna consta de una barra de resina reforzada con fibra de vidrio que proporciona la fortaleza mecánica al aislador. Los faldones externos están elaborados con material polimérico el cual puede ser de hule sintético como el etileno propileno dieno monómero (*EPDM*) o hule de silicón. Otros materiales epóxicos también fueron empleados en el pasado pero su uso se limita a aplicaciones en interiores debido a su acelerado deterioro bajo condiciones húmedas y contaminadas [7].

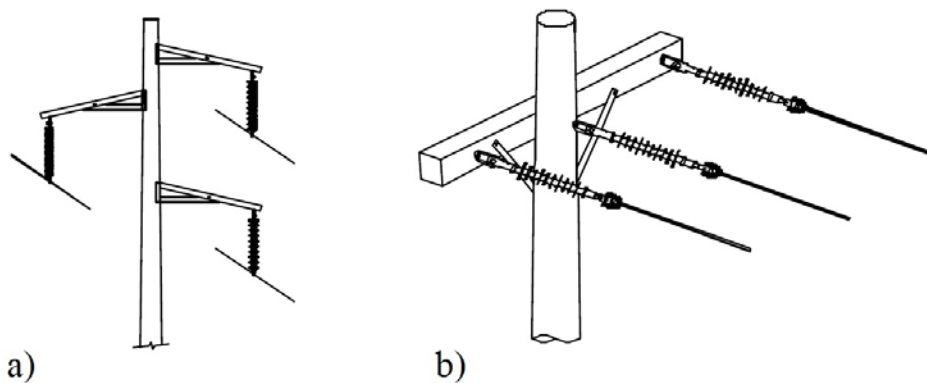


Figura 2.2 Aisladores no cerámicos (a) Tipo suspensión (b) Tipo tensión [8].

2.1.2 Construcción de los ANC

Las partes básicas que componen a los ANC se muestran en la Fig. 2.3 y se describen a continuación:

Núcleo: Es la parte interna de un aislador, soporta la carga mecánica y consiste principalmente de un 70 a 75% en peso de fibras de vidrio colocadas de manera axial en una matriz de resina epóxica o de poliéster de tal manera que obtenga la máxima resistencia a la tensión. El núcleo por sí sólo no es adecuado para aplicaciones de alto voltaje en exteriores ya que la humedad, los rayos ultravioleta, la contaminación, la lluvia ácida y el ozono llevan a su degradación y dan lugar a fallas eléctricas y mecánicas [7].

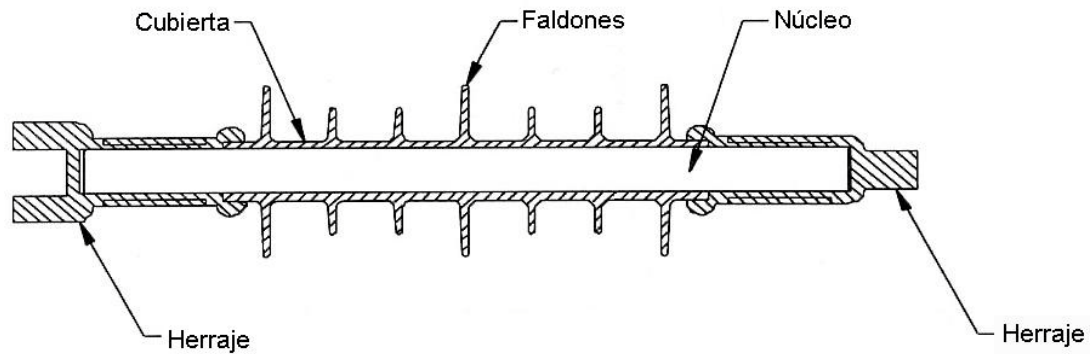


Figura 2.3 Partes principales de un ANC [8].

Cubierta: Está elaborada de material polimérico y se encuentra alrededor del núcleo. Su función es proteger a la barra de fibra de vidrio de la intemperie pero además proporciona una mayor distancia de fuga e incrementa la rigidez dieléctrica bajo condiciones ambientales adversas como humedad, lluvia, contaminación, etc. Ya que más que los esfuerzos mecánicos o medioambientales, son los esfuerzos eléctricos superficiales los que deterioran primordialmente los recubrimientos dieléctricos de hule de silicón en exteriores [9].

Faldones: Son partes aislantes que protegen al núcleo y la cubierta. Su objetivo principal es incrementar la distancia de fuga y proveer una trayectoria interrumpida para el drenaje de agua. Actualmente los faldones de los ANC se manufacturan con hidrocarburos y elastómeros de silicón. Los elastómeros hidrocarburos incluyen los hules de etileno-propileno tales como el monómero de etileno-propileno (EPM), el dieno monómero de etileno-propileno (EPDM), y un copolímero de etileno-propileno y silicón (ESP). Los elastómeros de silicón incluyen a los silicones que se vulcanizan a alta temperatura (HTV) y los silicones vulcanizables a temperatura ambiente (RTV). Los materiales de etileno-propileno han mostrado buen comportamiento en medio ambientes limpios, mientras que los materiales basados en silicón funcionan bien tanto en aplicaciones bajo condiciones limpias como contaminadas. Para obtener las propiedades mecánicas y eléctricas deseadas, estos materiales básicos se combinan con varios rellenos, como por ejemplo alúmina, óxido de zinc o carburo de silicio [4,7,9]. La función de los rellenos se tratará más adelante.

Herrajes: Los herrajes colocados en los extremos de los ANC cumplen la función de soportar y transmitir la carga mecánica sobre el aislador sin deslizamientos y también, con un diseño

adecuado en la interfaz donde los herrajes se unen con el aislador, aseguran que la contaminación no alcance al núcleo de fibra de vidrio. Muchos de los herrajes usados hoy en día están hechos de metales tal como aluminio o acero y son remachados o atornillados al núcleo, o bien se insertan al núcleo mediante compresión y se unen con pegamentos especiales [7,8].

2.1.3 Ventajas de los ANC

En ciertos casos los polímeros son preferibles a la porcelana o el vidrio debido a su menor peso, mayor resistencia al vandalismo y mejor desempeño en condiciones contaminadas debido a sus propiedades hidrofóbicas. Uno de los temas de discusión más importantes sobre los aisladores poliméricos es la calidad de su desempeño a largo plazo. El aislamiento al aire libre es sometido simultáneamente a una gran variedad de factores estresantes, por ejemplo, esfuerzos eléctricos, térmicos, mecánicos, radiación UV, ambientes salinos, etc. Todos ellos tienen un efecto sinérgico en el envejecimiento del aislador polimérico y en su rendimiento general incluyendo una pérdida gradual de su fortaleza eléctrica y mecánica. En el pasado se han expresado ciertas reservas respecto del uso de aisladores poliméricos debido a su naturaleza orgánica ya que a diferencia de los cerámicos y los vidrios, los polímeros son materiales orgánicos que pueden degradarse o envejecer más pronto bajo estos esfuerzos [10].

Los aisladores elaborados con polímeros y compósitos poliméricos ofrecen numerosas ventajas sobre los elaborados con cerámica. Algunas de estas cualidades se listan a continuación:

Peso ligero: La densidad de los materiales poliméricos es muy inferior a los cerámicos, esto se traduce en una reducción significativa del peso del producto. El peso de un aislador polimérico es normalmente de sólo alrededor del 10% de su equivalente cerámico por lo cual durante su instalación no requiere de grúas u otros dispositivos de elevación además de que permite el uso de estructuras más ligeras y menos costosas para su montaje y transporte. Los aisladores de polímero son ventajosos para su uso en zonas urbanas ya que ofrecen una excelente relación entre una alta resistencia mecánica y un bajo peso que le permite tener una vida útil más larga y una estética visual mejorada. Los aisladores poliméricos facilitan el diseño de nuevas líneas de transmisión más compactas con reducción de efectos producidos por campos electromagnéticos, sin embargo requieren de un soporte mecánico y de terminales en los extremos para sujetarse a estructuras o cables vivos [1,6, 11].

Buen desempeño en ambientes contaminados: Los materiales de polímero que suelen utilizarse en aplicaciones para aislamiento al aire libre poseen una energía superficial baja, resisten la humedad pues son inherentemente hidrófobos. La retención de estas propiedades hidrofóbicas a pesar de la exposición a condiciones extremas es un atributo muy apreciado en los ANC. Hoy en día el hule de silicón que se vulcaniza a alta temperatura (HTV) es el material preferido para recubrir aisladores, sobre todo en ambientes altamente contaminados. Esto se debe a sus excelentes características hidrofóbicas originadas por su bajo peso molecular. Sus moléculas son muy pequeñas y ligeras comparadas con otras moléculas en la matriz polimérica y por ello se pueden mover fácilmente a la superficie del aislador. Ya en la superficie, las moléculas de bajo peso molecular se difunden en la capa contaminada, encapsulan las partículas nocivas y le permiten a la superficie recuperar su hidrofobicidad. Esto se consigue dejando reposar al aislador de 10 a 12 horas en un ambiente limpio [6].

Geometría compleja: La cobertura del núcleo y los faldones de los aisladores poliméricos generalmente son moldeados para obtener una distancia de fuga más alta por unidad de longitud que en el caso de los aisladores de porcelana. Esto resulta ser relativamente sencillo y rentable ya que los polímeros pueden ser moldeados con geometrías complejas sin grandes problemas en su proceso de producción y rentabilidad económica. Alternando el diámetro de los faldones (grande-pequeño) se previenen las descargas debidas a puente eléctrico durante condiciones de alta humedad. El agua en la superficie de los materiales hidrofóbicos forma gotas que suelen contener material conductor disuelto, cuando estas gotas se secan, la contaminación conductiva disuelta genera trayectorias o bandas conductoras discontinuas en la superficie del aislador que eventualmente originan corrientes de fuga menores y una más alta probabilidad de descargas eléctricas superficiales a tensiones eléctricas menores.

Manufactura: El proceso de manufactura de productos poliméricos es mucho más corto en comparación al requerido para elaborar productos de porcelana. El tiempo de moldeo de los ANCs toma típicamente del orden de minutos y esto hace que su tiempo de entrega sea considerablemente menor que el empleado para elaborar dispositivos cerámicos [11].

Informes recientes muestran que varios miles de aisladores poliméricos están actualmente en uso en todo el mundo. Los problemas se han registrado con la primera generación de los aisladores poliméricos, pero recientemente un estudio del Instituto de Investigación en Energía Eléctrica (EPRI) en Palo Alto, California, ha informado de que el 78% de las empresas de servicios públicos se

mostraron satisfechos con el rendimiento de los aisladores poliméricos, mientras que sólo el 4% reportó un mal desempeño. Esto indica que los aisladores poliméricos están compitiendo seriamente con los materiales tradicionales de cerámica y vidrio [12].

2.1.4 Tipos de polímeros utilizados en aislamiento exterior

Las propiedades requeridas por los materiales cerámicos utilizados como aisladores de alta tensión al aire libre se han especificado desde hace mucho tiempo (IEC 60672), sin embargo, la situación con respecto a los requisitos para los materiales poliméricos ha sido completamente diferente. A pesar de la larga experiencia en su uso, no existe hasta ahora un estándar adecuado que regule sus características. Algunos fabricantes serios han utilizado sus propios criterios de selección para elegir los mejores materiales y han elaborado especificaciones de las propiedades del material que producen. Esta situación a veces ha dado lugar a complicaciones ya que los fabricantes y los usuarios de aisladores pueden tener diferentes opiniones sobre el significado de los parámetros de calidad de diversos materiales. La estandarización de normas internacionales de ensayo para abordar este problema constituye un reto adicional en el futuro de los aisladores poliméricos. Como resultado de ello, en los últimos años un grupo de trabajo especial del *Conseil International des Grands Réseaux Électriques* (CIGRE) se ha centrado en la definición de los parámetros físicos importantes para el uso de materiales poliméricos de aislamiento al aire libre y en el desarrollo de métodos de ensayo estandarizados para calificarlos. El grupo ha identificado doce propiedades relevantes y ha definido ocho métodos normalizados de prueba [13,14].

Cabe mencionar que el envejecimiento de los materiales poliméricos, es decir, la pérdida gradual de sus propiedades, sigue siendo un problema que ha limitado el reemplazo total de los aisladores cerámicos por aisladores poliméricos, sin embargo los fabricantes e investigadores en el área apoyan la idea de que este problema puede ser eliminado a través del desarrollo de técnicas de diagnóstico y medición avanzadas sobre la degradación de las superficies poliméricas [1].

Los primeros polímeros utilizados para fabricar aisladores eléctricos en la primera mitad del siglo XX fueron el bisfenol y la resina epóxica cicloalifáticas (*REC*). El bisfenol fue introducido comercialmente alrededor de 1945 y aún sigue siendo usado como aislador eléctrico para aplicaciones en interiores y exteriores. Por otra parte, las *REC* fueron introducidas en 1957 debido a su superioridad

respecto al bisfenol ante la formación de carbón. A principios de la década de los 60's, los primeros aisladores elaborados con REC fueron vendidos en los Estados Unidos bajo el nombre de GEPOL, sin embargo reportaron fallas prematuras debido a daño superficial y picaduras después de su instalación en exteriores. A partir de ese suceso se elaboraron nuevas formulaciones de REC con un desempeño eléctrico mejorado que más tarde fueron aplicadas experimentalmente en sistemas que manejaban tensiones de hasta 500 kV. Ya para la década de los 70's, se desarrollaban aisladores poliméricos para líneas de transmisión en Inglaterra, Alemania, Francia, Italia y Estados Unidos [8].

La primera generación de ANC elaborados con EPDM y hule silicón, no tuvieron la vida de servicio esperada debido a una inadecuada resistencia a la radiación ultravioleta y a la humedad, además de presentar un pobre desempeño a bajas temperaturas. Esto originó que los usuarios dudaran sobre las ventajas del uso de los materiales poliméricos como aisladores [11]. A pesar de estas dificultades, durante los últimos 30 años el uso de aisladores poliméricos ha crecido continuamente y los polímeros empezaron a ser el material preferido para aislamiento exterior.

Una limitante al usar aisladores poliméricos es la dificultad de detectar daños internos, especialmente antes de llevar a cabo trabajos de mantenimiento en la línea viva, así como también justo después de su fabricación. Los avances tecnológicos pueden ayudar a detectar este tipo de defectos mediante la utilización de cámaras de infrarrojo y la nueva generación de cámaras ultravioletas de alta resolución. También es interesante el campo de exploración de los aisladores que mantienen una función de auto-diagnóstico de defectos durante una vida útil prolongada [3].

2.2 Propiedades de los dieléctricos

Los dieléctricos y aisladores pueden definirse como materiales con altas resistividades eléctricas. Un buen dieléctrico es por supuesto un buen aislador, pero un buen aislador no necesariamente es un buen dieléctrico. Las propiedades dieléctricas de estos materiales tales como la constante dieléctrica, el factor de pérdida dieléctrica y la fortaleza dieléctrica se interpretarán a continuación.

Capacitancia (C):

La principal característica de un capacitor es que puede almacenar una cierta carga eléctrica Q . La carga almacenada por un capacitor de placas paralelas está dada por la Ecuación 1:

$$Q = CV \quad (1)$$

donde V es el voltaje aplicado y C es la capacitancia. La capacitancia C contiene información tanto de los factores geométricos como del material que hay entre el sistema capacitor. Para una gran placa capacitadora de área A y espesor d , la capacitancia geométrica en el vacío está dada por la Ecuación 2:

$$C_0 = \left(\frac{A}{d}\right) \varepsilon_0 \quad (2)$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío. Si un material dieléctrico de permitividad ε se inserta entre las placas de un capacitor, la capacitancia C del sistema sería la que indica la Ecuación 3:

$$C = \left(\frac{A}{d}\right) \varepsilon = \left(\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right) \varepsilon = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) C_0 = kC_0 \quad (3)$$

donde k es la constante dieléctrica (o permitividad dieléctrica relativa) del material dieléctrico que se encuentra entre las placas (ε , μ según diferentes autores). Así entonces, la capacitancia de un elemento en un circuito depende de las propiedades del material que se encuentre entre las placas.

Factor de disipación ($\tan \theta$):

El factor de disipación FD (o tangente del ángulo de pérdida θ) es una de las características principales de un capacitor. Es una medida que representa la desviación de la idealidad o la pérdida en el dieléctrico. La relación se incluye en la siguiente fórmula:

$$FD = \tan \theta \quad (4)$$

Donde f es la frecuencia y C es la capacitancia. El factor de calidad (o factor de mérito) Q está definido por:

$$Q = \frac{1}{\tan \theta} = \frac{\text{energía promedio almacenada por ciclo}}{\text{energía disipada por ciclo}} \quad (5)$$

Se usa frecuentemente como un parámetro de diseño para uso dieléctrico.

Factor de pérdida dieléctrica ($k \tan \theta$):

El factor de pérdida dieléctrica FP , como se muestra en la Ecuación 6, es el criterio primario para determinar la utilidad de un dieléctrico como material aislador. Es el producto de los parámetros del material k y $\tan \theta$.

$$FP = k \tan \theta \quad (6)$$

Para este propósito es deseable tener una alta constante dieléctrica y un ángulo de pérdida pequeño.

Resistividad eléctrica (ρ):

Es la medida de la resistencia que una unidad cúbica de material ofrece al flujo de corriente en un campo eléctrico (dc) dado. En un campo ac , la resistividad eléctrica y la constante dieléctrica están relacionadas por el factor de disipación el cual mide la pérdida de energía por ciclo (usualmente en forma de calor) del material. La relación está dada por:

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 k \tan \theta \quad (7)$$

donde σ es la conductividad dada en $(\Omega \cdot m)^{-1}$, $\omega=2\pi f$ (f =frecuencia) y $\tan \theta$ es el factor de disipación.

2.3 Aisladores compósitos para alto voltaje

Los silicones poseen una combinación inusual de propiedades que permanecen prácticamente constantes durante un amplio intervalo de temperatura (-100 a 250°C), son muy estables a altas temperaturas, a la oxidación, a ambientes química y biológicamente adversos, a la intemperie y además poseen buena resistencia dieléctrica y repelencia al agua. Sin embargo, ningún material polimérico posee todas las propiedades necesarias para hacerlo óptimo como material para aislamiento eléctrico exterior, por lo tanto los elastómeros de silicón usualmente contienen partículas de materiales cerámicos para reforzar sus propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la erosión. Estos rellenos se utilizan ampliamente en la fabricación de compósitos poliméricos para aplicaciones en aislamiento eléctrico. Gracias a ellos no sólo se mejora el rendimiento mecánico, sino también otras propiedades ventajosas de tipo eléctrico y térmico.

Se han requerido algunas décadas para que los aisladores elaborados de compósitos poliméricos sean ampliamente aceptados en el mercado como una solución alternativa a los aisladores tradicionales fabricados de porcelana y homólogos de vidrio. Durante el desarrollo de este moderno tipo de aisladores se han puesto a prueba numerosas ideas de investigadores e ingenieros enfocados en el diseño y selección de materiales compósitos que, en combinación, dan lugar a la fabricación de sistemas aisladores capaces de desempeñarse óptimamente bajo condiciones severas de trabajo asegurando así un rendimiento fiable a largo plazo [13].

Numerosas investigaciones han explorado la adición de rellenos nano y micrométricos a materiales dieléctricos sólidos para formar compósitos para uso en aislamiento eléctrico en aplicaciones de alta tensión. Aunque la primera aplicación comercial de estos materiales de relleno fue mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, con ellos también es posible mejorar las propiedades térmicas, eléctricas y de resistencia a la erosión del material compósito. Una de las ventajas de incorporar este tipo de rellenos a la matriz polimérica es que se origina una gran área específica la cual provoca que los efectos interfaciales dominen sobre los efectos de volumen cuando las partículas están bien dispersas. [15,16].

En la actualidad, no hay disponible comercialmente ningún material aislante para el control del campo eléctrico en la tecnología de alta tensión por lo cual es de gran interés para las empresas de servicios públicos y fabricantes, saber cómo se distribuyen las tensiones eléctricas en los sistemas de aislamiento en alta tensión cuando se exponen a determinadas frecuencia y sobretensiones transitorias voltajes [17]. Si las tensiones exceden el valor umbral de fortaleza dieléctrica del aislamiento, el material presentará envejecimiento prematuro por lo cual resulta de interés en este trabajo la elaboración y análisis del rendimiento dieléctrico de compósitos poliméricos de hule silicón con diferentes concentraciones de relleno cerámico ferroeléctrico de titanato de bario.

2.3.1 Condiciones en las que se desempeñan los aisladores de alta tensión

Los sistemas de transmisión y distribución de energía eléctrica en ocasiones suelen extenderse a lo largo de cientos de kilómetros soportando tensiones altas y extra altas. Una torre de línea aérea o un transformador consta de componentes conductoras y una gran cantidad de unidades aislantes. La función principal de los aisladores en estos sistemas es proporcionar sostén mecánico y eléctrico a los

conductores y aislarlos de las componentes que se encuentran a potencial de tierra. Sin embargo, el desempeño de las unidades aisladoras que operan en exteriores se ven afectados por contaminantes atmosféricos y factores ambientales. Algunos de estos factores son bajas o altas temperaturas de operación, formación de hielo, entrada de humedad que eventualmente origina fragilidad y rotura. Estos factores hacen que los aisladores pierdan progresivamente su funcionalidad poniendo con ello en peligro la integridad de la línea de transmisión [6].

El aislamiento exterior es afectado por contaminación natural o industrial (sal del mar, arenas de sal, polvo industrial). Otras fuentes de contaminación son la lluvia (por ejemplo, la lluvia ácida) y los gases, especialmente el óxido sulfúrico y óxido nítrico (SO_x , NO_x). En zonas altamente contaminadas, la conductividad de la superficie de los aisladores puede exceder los $100 \mu\text{S}$, originando el desarrollo de arcos eléctricos y eventualmente corto circuito a voltajes continuos de operación. [6,18].

Las fallas eléctricas de los aislantes como resultado de envejecimiento o contaminación es la causa principal de cortes de línea. Cuando un contaminante en la superficie de un aislador es húmedo, la capa conductora generada provoca que fluya una corriente de fuga cuya magnitud depende de la resistencia electrolítica de la capa. Altas densidades de corriente van a aparecer en la superficie del aislador donde su diámetro sea más pequeño. Puesto que el electrolito tiene un coeficiente térmico negativo, la resistencia disminuirá constantemente debido al calentamiento hasta que la capa se seque y la pérdida de humedad comience. Como resultado de la evaporación, se forman bandas secas. Posteriormente, la resistencia de la capa comenzará a aumentar y la magnitud de la corriente disminuirá. Las corrientes de fuga y el arco de banda seca son las causas principales del envejecimiento y falla de aisladores de alta tensión [6].

2.3.2 Propiedades del hule silicón

El término silicón se refiere a un polímero compuesto de una columna vertebral de siloxano inorgánico. Uno de los silicones más comunes es el polidimetilsiloxano (PDMS) el cual tiene una columna vertebral de silicio y oxígeno pero también contiene dos grupos metil (CH_3) para cada silicio como se muestra en las Fig. 2.4 y 2.5.

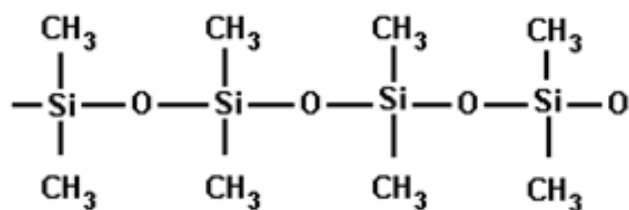


Figura 2.4. Unidad repetida del polidimetilsiloxano (silicón).

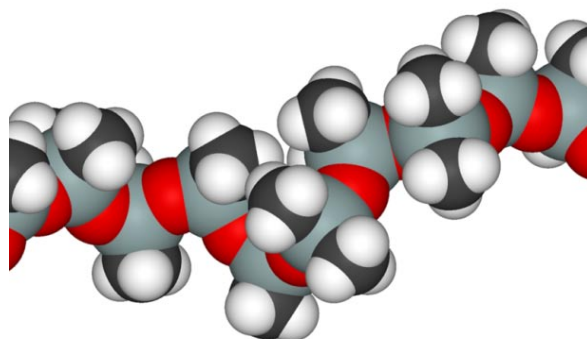


Figura 2.5. Cadena de polidimetilsiloxano.

También es común ver otros grupos hidrocarbonados adjuntos a la cadena de polisiloxano tales como los grupos etil, fenil, vinil o fluorino. Estos constituyentes químicos y su ubicación a lo largo de la cadena de siloxano determinarán muchas de las propiedades del material de un cierto tipo de silicón además de que la longitud y la distribución de sus moléculas contribuirán adicionalmente a sus propiedades generales [19]. Algunos de los efectos que producen ciertos grupos funcionales adjuntos a la cadena de siloxano se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Efecto de diferentes grupos funcionales adjuntos a la cadena de polisiloxanos [4].

Grupo	Fórmula	Efecto
Metil	(-CH ₃)	Contribuye a la estabilidad de los enlaces cruzados.
Fenil	(-C ₆ H ₅)	Mejora propiedades a bajas temperaturas (< 173 K).
Vinil	(-CH=CH ₂)	Modifica las características de vulcanización.
Nitrilo	(-CN)	Resistencia a grasas y solventes.

2.3.3 Propiedades dieléctricas del hule silicón

Los elastómeros de silicón de todos los tipos son conocidos por ser excelentes dieléctricos ya que poseen muchas propiedades que los hacen exitosos en aplicaciones de aislamiento eléctrico. En el aislamiento exterior de alto voltaje, los aisladores a menudo experimentan esfuerzos que pueden ser soportados sólo por algunos cuantos materiales. Estos esfuerzos se listan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Esfuerzos sobre el aislamiento exterior de alta tensión [4].

Clasificación	Tipo de esfuerzos
Medioambiental	UV, humedad, temperaturas extremas, ataque químico.
Eléctrico	Arco eléctrico por banda seca, descargas parciales, descarga corona.
Mecánico	Cargas cíclicas.

Los elastómeros de silicón normalmente son capaces de soportar todos los esfuerzos listados anteriormente cuando se usan como material para aislamiento exterior para altos voltajes, sin embargo, todos los esfuerzos que dan lugar a descargas eléctricas sobre la superficie del aislador, originan la erosión física del material y finalmente su falla. De todas las descargas, el arco por banda seca es el más dañino.

Los polímeros orgánicos tienen valores de k relativamente bajos, normalmente dentro del intervalo de 2-10 [20,21]. En casos excepcionales, la k de un polímero puro excede un valor de 10 (por ejemplo, para el poli(fluoruro de vinilideno) $k = 12$, mientras que para la cianoetilada O-(2,3-dihidroxipropil) celulosa $k = 30$ ambas a 1 kHz, aunque siempre permaneciendo muy por debajo de la k de las cerámicas ferroeléctricas. [22]. Sin embargo estos polímeros presentan valores de pérdida dieléctrica muy altos, por lo que no son recomendables.

Las propiedades de los polidimetilsiloxanos (*PDS*) junto con otras propiedades deseables han sido la causa de que el silicón esté siendo usado ampliamente en aplicaciones de aislamiento eléctrico. Su constante dieléctrica k es una medida de la energía recuperable almacenada dentro del polímero, y su factor de potencia es una medida de la energía tanto almacenada como disipada en forma de calor. La k de los PDS lineales es función de los pesos moleculares y temperatura, por lo tanto, incrementan

proporcionalmente según el incremento en la viscosidad así como se muestra en la Fig. 2.6 y sólo dependen sutilmente de la frecuencia. Por otra parte, la k decrece cuando se incrementa la temperatura, probablemente debido a ligeros cambios en la densidad y viscosidad y permanece prácticamente constante cuando los cambios en la frecuencia no rebasan los 10^8 Hz como se muestra en la Fig. 2.7.

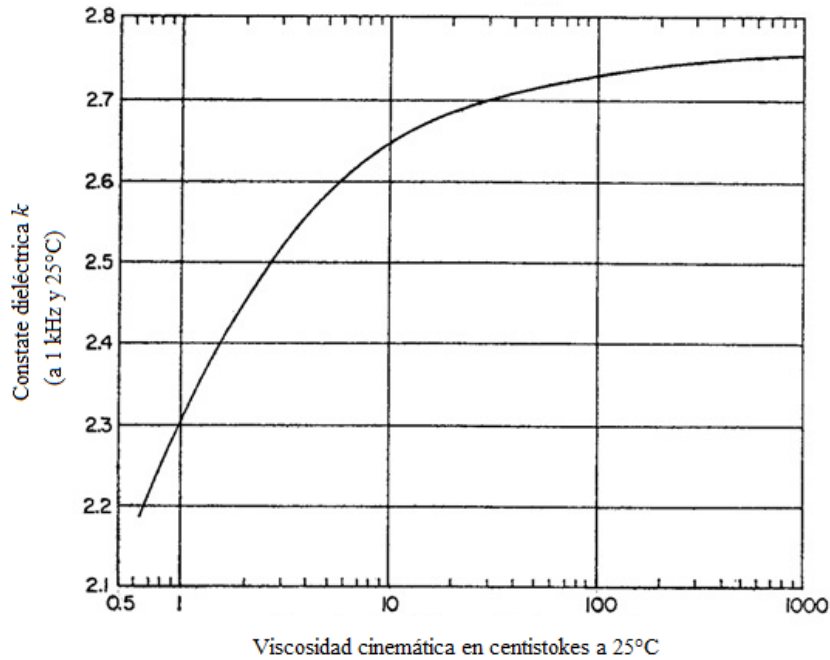


Fig. 2.6 Variación de la constante dieléctrica respecto a la viscosidad para poli(dimetilsiloxanos) [23].

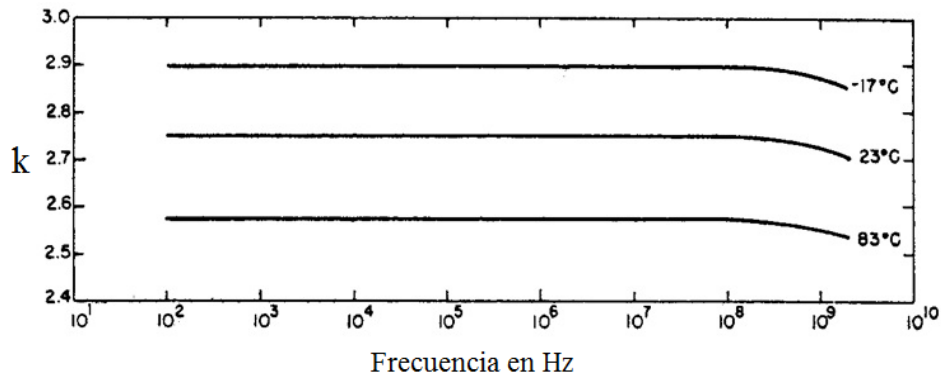


Figura 2.7 Variación de la constante dieléctrica con la temperatura y la frecuencia para poli(dimetilsiloxanos) [23].

Los factores de potencia de los PDS son bajos y muy parecidos a los de los aceites para aislamiento en transformadores. A frecuencias de 10^3 a 10^7 Hz y de -35° a 150°C los factores de potencia son básicamente cero ($<10^{-4}$), a frecuencias mayores de 10^7 a 10^8 Hz hay un incremento considerable en

los factores de potencia observados debido a una fuerte absorción en la región de las frecuencias de las microondas característica de los sistemas siloxanos lineales. El pico aparece entre 10^{10} y 10^{11} Hz como se puede ver en la Fig. 2.8. Los factores de potencia varían con la temperatura y con la longitud de la cadena polimérica, pero estos cambios son insignificantes comparados con aquellos producidos por cambios en la frecuencia [23].

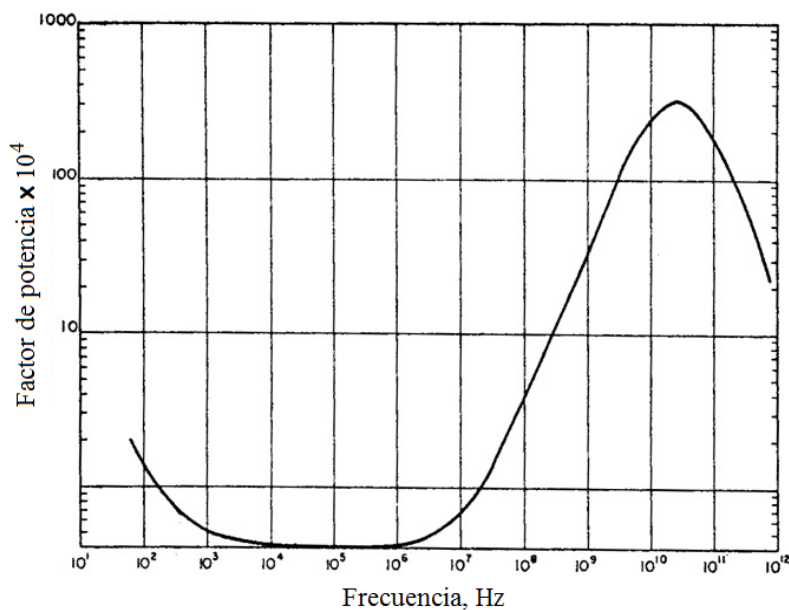


Figura 2.8. Efecto de la frecuencia en el factor de potencia de los poli(dimetilsiloxanos) [23].

2.4 El papel de los rellenos en aisladores de silicón

2.4.1 Uso de nanorellenos y microrellenos en aplicaciones de aislamiento para alta tensión

La mejora mecánica de los compósitos poliméricos se debe a las dimensiones nanoscópicas de los rellenos y a la fuerte interacción relleno-polímero. Las propiedades eléctricas y termofísicas de los materiales compósitos quedan determinados principalmente por las propiedades inherentes de los diferentes componentes que constituyen al material [24].

El objetivo de utilizar elastómeros de silicón en aplicaciones en alta tensión al aire libre es reducir los esfuerzos eléctricos en la superficie a un nivel en el que la descarga parcial, la descarga corona o el

arco de banda seca no se produzca. Para impartir resistencia a los efectos de las descargas se puede modificar el material a través de la adición de rellenos inorgánicos adecuados. La Tabla 2.3 enumera algunos de los materiales más comúnmente empleados como rellenos inorgánicos que se incorporan en dieléctricos para conseguir materiales avanzados para aplicaciones de aislamiento eléctrico [4].

Tabla 2.3 Rellenos típicamente incorporados a materiales dieléctricos para elaborar materiales con aplicación en aislamiento eléctrico [4].

Tipo de Relleno	Propiedad Modificada	Mejora en aislamiento
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ SiO_2	Conductividad térmica	Resistencia al arco de banda seca, descargas parciales y descarga corona.
BaTiO_3 $\text{BaTiO}_3 + \text{Al}$	Permitividad relativa	Modulación del campo eléctrico.
SiC Varistor (ZnO) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}$	Conductividad eléctrica	Mejor desempeño en ambiente contaminado, modulación del campo eléctrico.

El calor generado por las corrientes de fuga es la fuente principal de la degradación de los materiales poliméricos. La incorporación de rellenos constituye una segunda línea de defensa para prevenir su erosión y la generación de dichas corrientes de fuga en su superficie. Para estudiar el efecto de estos fenómenos en el desempeño de los compósitos a largo plazo, los investigadores se basan en diferentes pruebas, tales como la del plano inclinado, la cámara de niebla salina y la rueda de tracking. Todos estos ensayos intentan simular las condiciones exteriores de humedecimiento y contaminación de los materiales aisladores requeridos para iniciar un arco de banda seca [25].

Dependiendo del tipo de relleno agregado al silicón, el compósito puede adquirir una mayor resistencia a la erosión o una mejor conductividad térmica. Particularmente, para prevenir el arco eléctrico superficial (tracking) y la resistencia a la erosión de los compósitos de hule silicón en aplicaciones al aire libre, se añaden rellenos de alúmina tri-hidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (ATH) y de sílice a la matriz polimérica. Agregados en cantidad suficiente pueden impedir el arco eléctrico superficial (tracking) pero aún así se produce erosión según se ha determinado con pruebas como la ASTM D2303 del plano inclinado. Aunque diversas investigaciones han informado sobre los beneficios del uso de alguno de estos dos rellenos, se ha destacado más bien la importancia del tamaño de partícula de relleno y su concentración en las características del material compósito final [25].

Otros rellenos tales como el BaTiO_3 se incorporan en materiales dieléctricos modificando con ello la permitividad relativa y el factor de pérdida dieléctrica de los compósitos para aplicaciones que implican el alivio de tensión en los sistemas de aislamiento. Valores más altos de permitividad relativa se obtienen a través de diversas mezclas binarias de rellenos de cerámica y metal. Este es un método para reducir la tensión eléctrica en la superficie del aislamiento minimizando así los efectos del arco en la superficie. Algunos estudios han reportado que valores de permitividad relativa mayor se obtienen como función del tipo de material de relleno y la concentración en que es agregado a la matriz de silicón. Sin embargo, hasta este momento no se conocen demasiadas aplicaciones comerciales de estos materiales para aliviar significativamente los esfuerzos superficiales sobre la superficie de aisladores poliméricos [4].

Por otra parte, también se pueden incorporar rellenos conductores dentro de los materiales dieléctricos para producir compósitos que exhiban conductividad eléctrica. En este caso también se puede reducir la tensión eléctrica en la superficie del aislamiento para minimizar los efectos del arco eléctrico. Existen en la literatura numerosos estudios sobre las propiedades de estos sistemas donde las partículas conductoras están casi en contacto una con otra y la conducción se limita a pocas vías conductoras hasta el límite de percolación. Sin embargo, por encima del límite de percolación, el comportamiento del material cambia a un estado muy conductor y en la mayoría de los sistemas, la conductividad es demasiado grande para aplicaciones de aislamiento. Sin embargo, la conductividad puede ser controlada mediante la incorporación de rellenos semiconductores, cuya conductividad puede ser controlado por el dopaje. En cuanto a los materiales de alta permitividad, no hay aplicaciones comerciales de este concepto hasta ahora [4].

2.4.2 Constante dieléctrica en compósitos de silicón

A fin de aumentar la constante dieléctrica de los polímeros, se pueden añadir polvos cerámicos con alta constante dieléctrica, tales como titanato de bario (BaTiO_3), niobato de plomo-magnesio - titanato de plomo (PMN-PT) o de otro tipo. Sin embargo, incluso conteniendo una carga máxima de relleno, la constante dieléctrica de los compósitos polímero/cerámico-ferroeléctrico rara vez supera un valor de 100, debido a que este tipo de compósitos con conectividad tipo 0-3 tipo (es decir, compósitos donde las partículas de relleno se distribuyen al azar en el polímero matriz) siguen una relación exponencial entre la constante dieléctrica y la fracción de volumen de la carga [22]. El logaritmo de la constante dieléctrica de los materiales compósitos obtenidos (k_c) es linealmente proporcional a la

fracción volumétrica del relleno (v_r) con la pendiente dependiente de las propiedades dieléctricas de ambas fases (Ec. (7)) [26].

$$\log k_c = \log k_p + v_r \log \left(\frac{k_r}{k_p} \right) \quad (7)$$

Donde k_p y k_r son las constantes dieléctricas de la matriz polimérica y del relleno cerámico respectivamente.

Como el contenido de polvo cerámico en la matriz de polímero es limitado, usualmente el contenido del relleno no puede exceder una fracción volumétrica de 0.40 o menos, dependiendo de la distribución del tamaño de grano. Los compósitos con cargas de relleno mayor al 40% vol. son difíciles de procesar en forma de películas delgadas requeridas para que se comporten como capacitores de alta densidad. Además, tales compósitos exhiben propiedades mecánicas extremadamente pobres lo cual los descalifica para aplicaciones como dieléctricos con propiedades capacitivas incorporadas. Como un ejemplo, para obtener compósitos poliméricos fácilmente procesables con una constante dieléctrica mayor que 100 a base de polímeros típicos con una constante dieléctrica del orden de 5, la constante dieléctrica del material de relleno debe ser mayor que 9000. Por otra parte, si se quisiera igualar la magnitud de la constante dieléctrica del cerámico policristalino de BaTiO_3 , que es típicamente 1500-2000, la constante dieléctrica efectiva de la carga tendría que ser del orden de 10^6 con un contenido de relleno del 40% (en volumen). Hasta la fecha, no se conocen tales súper-dieléctricos [22].

2.5 Propiedades del titanato de bario (BaTiO_3)

2.5.1 Características estructurales

El titanato de bario (BaTiO_3) es un importante material electro-cerámico que se utiliza ampliamente en la fabricación de capacitores cerámicos multicapa (MLCCs), filtros de comunicación, termistores, sensores, transductores piezoeléctricos y en una gran variedad de aparatos opto-electrónicos. Los métodos convencionales de síntesis para BaTiO_3 principalmente son la reacción en estado sólido, la técnica sol-gel, la co-precipitación y el calentamiento por microondas.

El BaTiO_3 existe en diferentes estructuras cristalinas de las cuales las más estudiadas son los polimorfos cúbico y tetragonal. Se ha reportado que la transición del polimorfo tetragonal ferroeléctrico al cúbico paraeléctrico ocurre en el punto de Curie a los 130°C , sin embargo esta temperatura puede variar considerablemente dependiendo del tamaño de partícula, especialmente si es este es muy pequeño debido a tensiones internas en el grano. Las temperaturas de síntesis pueden afectar también la estructura del cristal. También se ha reportado que los materiales precursores tienen influencia sobre la estructura cristalina del BaTiO_3 [27].

La estructura tipo perovskita, llamada así en alusión a la estructura cristalográfica del mineral perovskita (CaTiO_3), es un compuesto ternario con fórmula ABO_3 donde los cationes A y B difieren fuertemente en tamaño. Se considera que es una estructura FCC en la cual el catión más grande A y el oxígeno juntos forman una red FCC, mientras que los cationes B más pequeños ocupan los sitios octaédricos intersticiales en el arreglo FCC.

La estructura es una red de un octaedro de oxígenos enlazados en las esquinas con el catión pequeño llenando los huecos octaédricos y los cationes grandes llenando los huecos dodecaédricos [28]. La celda unidad de la estructura cúbica perovskita se muestra en la Fig. 2.9. En esta figura podemos ver que el número de coordinación de A (Ba^{2+}) es 12, mientras que el número de coordinación de B (Ti^{4+}) es 6. En muchos casos la figura anterior se considera un poco idealizada. Ya que la variación del tamaño iónico (1.4 \AA para Ba^{2+} y 0.6 \AA para Ti^{4+}) y los pequeños desplazamientos de los átomos que dan lugar a la distorsión de la estructura y la reducción de la simetría tienen un efecto profundo en sus propiedades físicas, los materiales con estructura perovskita juegan un papel importante en las cerámicas dieléctricas [28].

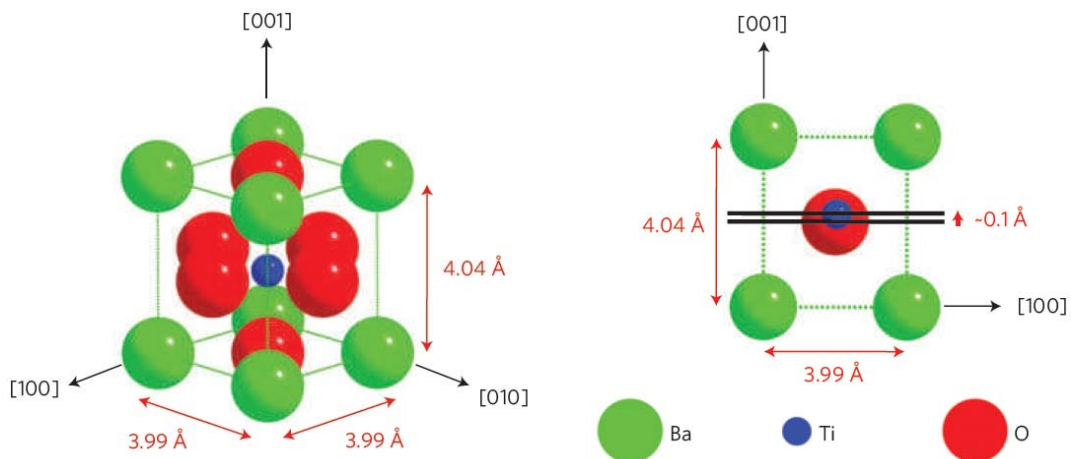


Figura 2.9. Estructura perovskita del BaTiO_3 [29].

2.5.2 Propiedades eléctricas del BaTiO₃

Las dimensiones cristalográficas de la red de titanato de bario cambian con la temperatura así como se muestra en la Fig. 2.10, debido a la distorsión del octaedro de TiO₆ cuando la temperatura se baja desde la forma cúbica de alta temperatura.

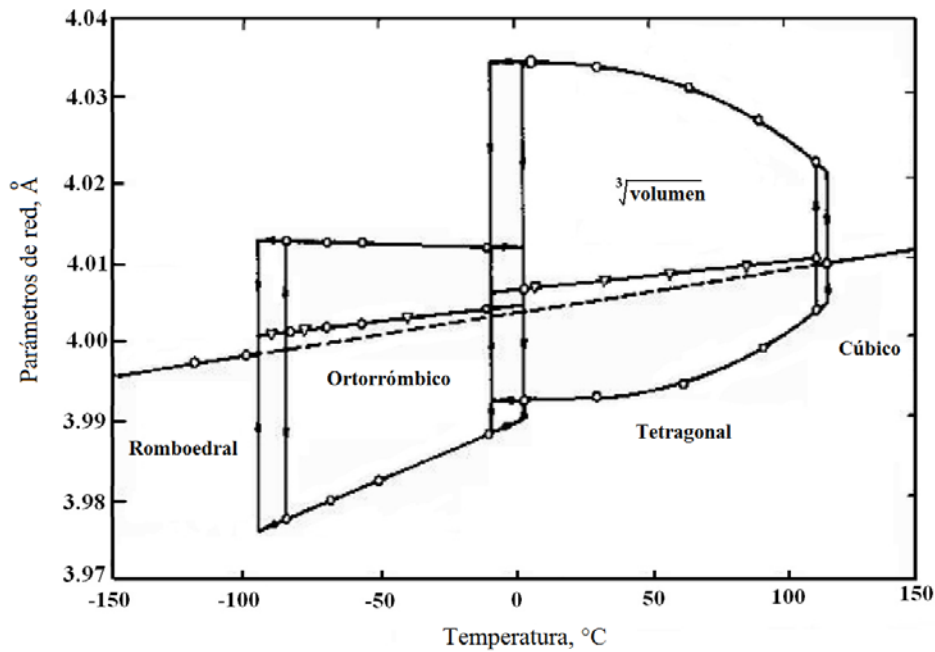


Figura 2.10 Parámetros de red del BaTiO₃ como función de la temperatura [28].

Ya que los octaedros distorsionados están acoplados unos con otros, se produce una gran polarización espontánea que da lugar a un valor grande de *k* y una gran dependencia de ésta con la temperatura en la dirección del vector *a* o el *c*. Esto se puede apreciar en la Fig. 2.11 donde también se observa que arriba de los 130°C (*T_C*) la cerámica de BaTiO₃ posee una estructura cúbica que lo hace isotrópico. Los átomos de Ti se encuentran en posiciones de equilibrio en el centro del octaedro. El desplazamiento del átomo de Ti debido a campos eléctricos aplicados puede causar que la estructura se vea alterada, creando de esta manera dipolos eléctricos. Por ejemplo, cuando la temperatura está por debajo de la *T_C*, la estructura octaédrica cambia de la cúbica a la tetraédrica, y la posición del Ti se ubica fuera del centro generando de esta manera un dipolo eléctrico permanente. Como la temperatura cambia, las dimensiones cristalográficas cambian debido a la distorsión del octaedro resultando en que los octaedros se acoplan unos con otros y presentan una gran polarización espontánea que da lugar a una gran constante dieléctrica. Estas sensitivas fluctuaciones cristalográficas con la temperatura se muestran en la Fig. 2.12.

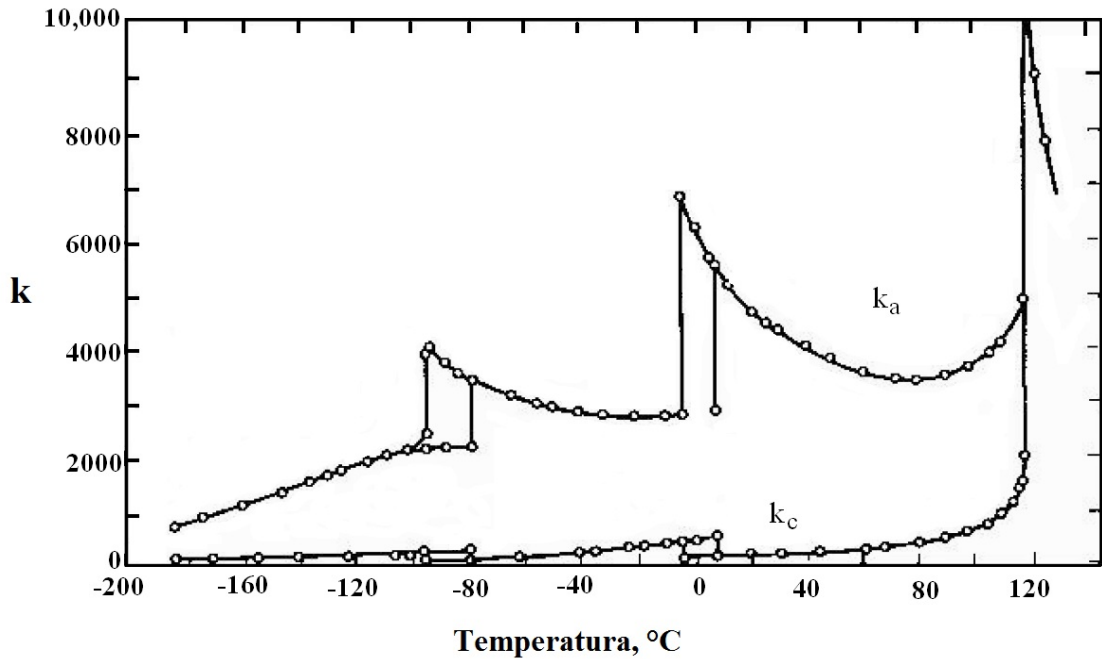


Figura 2.11 Constante dieléctrica del BaTiO₃ como función de la temperatura [28].

Las características dieléctricas del cerámico de titanato de bario con respecto a la temperatura, intensidad del campo eléctrico, frecuencia y tiempo (envejecido) también son muy dependientes de la sustitución de menores cantidades de otros iones, de la microestructura del material y, en particular, del tamaño de grano.

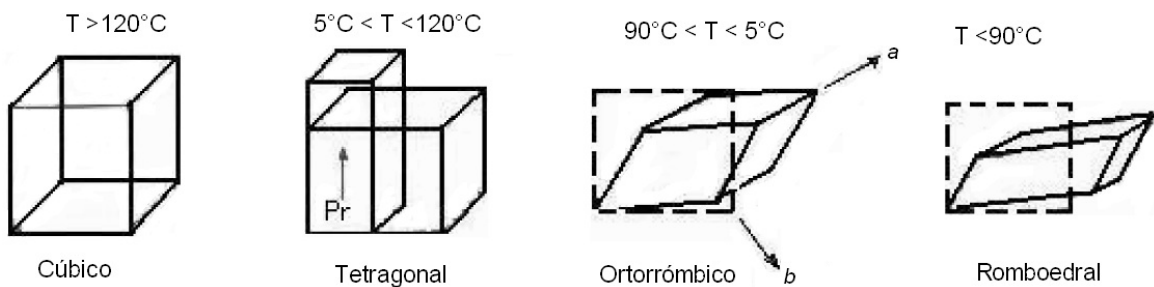


Figura 2.12. Cambios cristalográficos del BaTiO₃ [28].

2.5.3 Modificación de las propiedades del BaTiO₃ por la introducción de dopantes

En general, los materiales usados en dispositivos electrónicos son soluciones sólidas sustitucionales donde la concentración de soluto es pequeña y por esta razón a los solutos se les conoce como dopantes. La estructura cristalina, la estructura de defectos y las propiedades eléctricas del BaTiO₃ pueden ser modificadas convenientemente mediante la formación de este tipo de soluciones sólidas con varios iones dopantes donadores o aceptores. Esto los hace útiles en una gran variedad de aplicaciones en dispositivos eléctricos y electrónicos -capacitores multicapa, sensores a base de resistores con coeficiente de temperatura positiva (PTCRs), transductores piezoeléctricos, memorias ferroeléctricas delgadas, etc.

Debido a la capacidad intrínseca de la estructura perovskita para alojar iones de diferente tamaño, un gran número de diferentes dopantes pueden acomodarse en la red del BaTiO₃, entre ellos, cationes trivalentes de tierras raras tales como Y, La, Nb y Dy son especialmente interesantes debido a que ellos pueden comportarse como aceptores o donadores dependiendo del sitio de red que ocupen. Los iones de Y³⁺ pueden sustituir tanto a los iones de Ba²⁺ como a los de Ti⁴⁺ en la red cristalina de BaTiO₃. Debido a la diferencia en valencia, el sistema compensa su desbalance en carga por varios mecanismos que se explican más detalladamente en el Apéndice A. [30]. La eficiencia en la formación de estas soluciones sólidas dependerá de: (i) el sitio donde el ion dopante se incorpore en la estructura huésped, (ii) el mecanismo de compensación para la carga extra introducida en la estructura huésped mediante la incorporación de iones dopantes aliovalentes y, (iii) el límite de solubilidad iónica [31,32,33].

En la estructura perovskita ABO_3 , los cationes dopantes pueden entrar sustitucionalmente en dos diferentes sitios de la red – en los sitios *B* que son más pequeños y están coordinados octaédricamente, o en los sitios *A* que son más grandes y están coordinados dodecaédricamente - dependiendo principalmente de su radio iónico.

Los sitios de red de la estructura de BaTiO₃ donde se incorporarán los iones dopantes han sido calculados a través de cálculos atómicos y estudios experimentales sistemáticos. Aunque usualmente la cantidad del dopante adicionado es pequeña, la modificación en las propiedades del BaTiO₃ puede ser muy evidente, por tanto, para obtener las propiedades eléctricas deseadas hay que prestar atención a la correlación entre el método de síntesis y los demás parámetros de procesamiento [34,31].

2.6 Distribución del campo eléctrico en los ANC

Para diseñar y aplicar de manera eficiente los aisladores compósitos se requiere de un entendimiento amplio de la distribución del campo eléctrico sobre ellos ya que esto afecta su desempeño tanto a corto como a largo plazo. La distribución del campo eléctrico a través del aislador compósito y sobre su superficie es una función de numerosos parámetros que incluyen el voltaje aplicado, el diseño del aislador, la configuración de la torre o subestación eléctrica en la cual se instalará y/o algún otro sistema mecánico o eléctrico que intervenga en la instalación y desempeño del aislador.

En general, las magnitudes del campo eléctrico en un aislador compósito son mayores cerca de los extremos, tanto en las proximidades del extremo energizado como en la cercanía del extremo a tierra. Típicamente el extremo energizado está sujeto a magnitudes de campo eléctrico mucho más altas lo cual resulta en un envejecimiento acelerado que puede degradar al material polimérico prematuramente [35].

2.6.1 Factores que determinan la distribución del campo eléctrico

Hay numerosos factores que determinan la distribución del campo eléctrico sobre un aislador. Las más importantes incluyen:

- 1) La geometría del aislador, la cual incluye el sistema de faldones, el núcleo de fibra de vidrio y los extremos conductores.
- 2) Las propiedades eléctricas del material polimérico con que se elaboren los faldones y el núcleo, así como las de algún posible relleno o *filler* semi-conductor que se adicione al polímero para modificar sus propiedades dieléctricas.
- 3) Las dimensiones y relación con otros sistemas adjuntos al aislador: anillos equipotenciales, cables conductores, tierras físicas y la estructura de la línea de transmisión.
- 4) La geometría de otros dispositivos eléctricos conectados tales como cables y estructuras aterrizadas.

- 5) El valor del voltaje de la línea energizada.
- 6) La presencia de fases cercanas y sus voltajes.

Cada uno de estos parámetros debe ser tomado en cuenta cuando se determina la distribución del campo eléctrico a través de técnicas de modelado o medición [35].

2.6.2 Tipos de descargas superficiales

Por otra parte, el efecto de la distribución del campo eléctrico sobre la actividad de descargas superficiales puede categorizarse en cuatro diferentes secciones:

- A. *Descarga Corona sobre la superficie o en contacto con el material polimérico de los faldones y/o en las uniones con los herrajes adjuntos en los extremos.*

Es un fenómeno eléctrico producido en los conductores de las líneas de alta tensión y se manifiesta en forma de halo luminoso a su alrededor. El efecto corona es causado por la ionización del aire circundante al conductor debido a niveles altos de tensión de la línea. Cuando las moléculas de aire se ionizan son capaces de conducir corriente eléctrica y parte de los electrones que circulan por la línea pasan a circular por el aire. Tal circulación produce un incremento de temperatura en el gas que se torna de un color rojizo para niveles bajos de temperatura, o azulado para niveles altos. La intensidad del efecto corona, por lo tanto, se puede cuantificar según el color del halo. Dado que los conductores suelen ser de sección circular, el halo adopta una forma de corona, de ahí su nombre (Fig. 2.13.(a)). Las descargas corona pertenecen al tipo de esfuerzos que influyen fuertemente el buen desempeño de las cubiertas poliméricas ya que causan una oxidación gradual de la superficie acelerando su envejecimiento y generando regiones “mojables”. El oxígeno se incorpora a la red del polímero formando puentes adicionales entre los átomos de silicón con lo cual se crean estructuras tipo sílica (SiO_x) en la superficie del aislador donde eventualmente se producirán quebraduras exponiendo el material del núcleo y generando rugosidades que atraparán humedad y contaminantes dando lugar a un mal desempeño general del aislador aunque este pudiera recobrar su hidrofobicidad superficial [1,35].

B. Arco eléctrico por Banda Seca bajo condiciones contaminadas.

Bajo condiciones de humedad intensa, los aisladores contaminados pueden presentar corrientes de fuga en sus superficies las cuales causan arqueo por banda seca dañando el material de los faldones aislador. En sistemas DC se generan grandes fuerzas electrostáticas que tienen a acumular contaminantes y humedad en la dirección del campo eléctrico, creando con ello regiones de gran campo eléctrico e incrementando la probabilidad de arqueo por banda seca, sin embargo en sistemas AC este efecto es de menor importancia (Fig. 2.13.(b)).

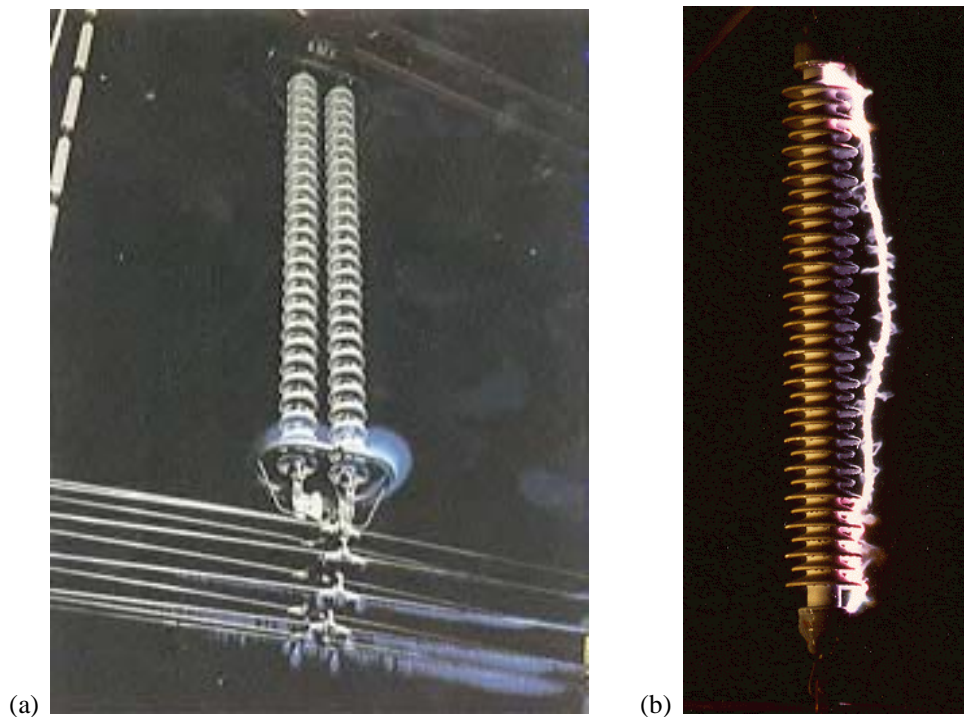


Figura 2.13 Actividad eléctrica sobre un ANC: *a)* descarga corona A 1 kV y *b)* arco por banda seca [Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata].

C. Descargas internas al núcleo de fibra de vidrio, a los faldones poliméricos o en la interfase entre el núcleo y el sistema de faldones.

Si el valor umbral del campo eléctrico se excede en ciertas áreas, defectos como huecos, inclusiones o rompimientos de enlaces pueden originar actividad interna de descargas. Esta actividad puede dañar los materiales del núcleo o de los faldones resultando en una falla eléctrica o mecánica.

D. Actividad Corona producida por los herrajes o anillos equipotenciales.

Magnitudes excesivas de campo eléctrico sobre la superficie del área que rodea los herrajes metálicos (energizados y a tierra) así como los anillos equipotenciales pueden originar actividad corona bajo condiciones secas. La actividad corona también ocurre cuando el campo eléctrico se ve fortalecido en zonas de la superficie del aislador donde hay gotas de agua. Esta actividad genera radio interferencia y ruido audible. Una actividad continua de descarga seca cerca del sistema de faldones de hule o en las uniones de los extremos puede causar la degradación del material [1,35].

2.6.3 Valores críticos de campo eléctrico

Para prevenir o reducir la actividad de descarga discutida en la sección previa, la magnitud máxima del campo eléctrico debe mantenerse por debajo de valores críticos. No existe un consenso general respecto a estos valores, sin embargo en la literatura se mencionan comúnmente estos valores para compósitos poliméricos secos y sin contaminantes [35]:

- Magnitud del campo eléctrico superficial en los faldones y en el material que rodea las uniones con los herrajes: 4.5 kV/cm (rms) medido 0.5 mm por encima de la superficie del faldón.
- Magnitud del campo eléctrico en la barra del núcleo de fibra de vidrio y en la parte interna del polímero de los faldones: 30 kV/cm (rms).
- Magnitud del campo eléctrico en los extremos metálicos y en los anillos equipotenciales: Debe ser controlado por los estándares marcados por la ANSI, CEA, IEC y la guía del IEEE. Un campo eléctrico superficial de 21 kV/cm se utiliza a menudo como valor de referencia para propósitos de diseño pero algunas aplicaciones manejan valores de 17 kV/cm para prevenir actividad corona producida por gotas de agua sobre las superficies metálicas del sistema.

Como la densidad del aire influye en los efectos de la actividad corona, se deben aplicar factores de corrección a las magnitudes del campo eléctrico que rodean a los herrajes metálicos y anillos equipotenciales para aplicaciones a elevaciones significativas respecto del nivel del mar [35].

2.7 Efecto de rellenos cerámicos de BaTiO₃ en la distribución del campo eléctrico superficial

Numerosas investigaciones han explorado la adición de rellenos nano y micrométricos a materiales dieléctricos sólidos para formar compósitos aplicados a aislamiento eléctrico de alta tensión. En especial, el rápido crecimiento de la industria electrónica demanda el desarrollo de materiales compósitos que combinen altos valores de k , intrínsecos de los cerámicos ferroeléctricos, con la facilidad del procesado de los polímeros [15,22].

2.8 Mezclado

2.8.1 Dispersión de las partículas de relleno en la matriz polimérica

El principal problema al incorporar rellenos de nanopartículas en materiales orgánicos (nanocompósitos) es la dispersión. La mayoría de los investigadores coinciden en que la mezcla y dispersión uniforme de las partículas es fundamental en el desarrollo de compósitos eficientes ya que las propiedades eléctricas de estos materiales pueden mejorar si las partículas están bien dispersas. Uno de los problemas al mezclar es que las nanopartículas se aglomeran fácilmente debido a que poseen una alta energía superficial y las técnicas de mezcla convencionales son incapaces de romper estos agregados de nanopartículas. Otro problema es la incompatibilidad del polímero hidrófobo con las partículas hidrófilas. Los polvos cerámicos comúnmente utilizados como rellenos usualmente son almacenados en cuartos de reactivos en laboratorios con condiciones ambientales no controladas por lo cual su superficie puede estar parcialmente bloqueada por especies adsorbidas, principalmente en forma de humedad, lo cual origina pobres interacciones interfaciales [15].

Para dispersar rellenos cerámicos en materiales poliméricos se utilizan varios tipos de mezcladores que incorporan una paleta de alto cizallamiento. En general, estos mezcladores no han dado buenos resultados en la dispersión de partículas de tamaño nano en materiales poliméricos, además, si las cargas de relleno de los compósitos tienden a exceder un 50% vol. su procesado se torna más difícil debido a su viscosidad extremadamente alta. Una técnica para solucionar este problema es modificar la superficie del relleno mediante un surfactante o agente compatibilizador.

2.8.2 Tratamiento superficial del relleno cerámico

La modificación de la superficie mediante métodos físicos puede llevarse a cabo con un agente tensoactivo de bajo peso molecular, debido a fuerzas secundarias (de Van der Waals, electrostáticas, o de hidrógeno) entre las partículas y el modificador.

Un tensoactivo o agente surfactante es una molécula que, cuando se añade a una mezcla heterogénea (como una dispersión de relleno cerámico) a una concentración baja, cambia las propiedades de la superficie o de la interfaz mediante la reducción de la energía superficial o la tensión interfacial. Un agente tensoactivo se caracteriza por su tendencia a adsorber preferentemente en las superficies e interfaces. Su adsorción está determinada por dos factores principales: la interacción del tensoactivo con la superficie y la hidrofobicidad del tensoactivo. Sin embargo, no hay tensoactivo universalmente eficaz para todos los usos, es decir, la elección depende de la aplicación. Mientras que los tensoactivos se aplican comúnmente a líquidos, su uso para dispersar nanopartículas sólidas en compósitos dieléctricos sólidos aún no ha sido ampliamente reportado. La ventaja principal del uso de un agente surfactante es que disminuye la energía superficial y la tensión interfacial de las partículas reduciendo la aglomeración y facilitando la separación de las partículas durante la mezcla. Esto permite una mejor dispersión de los rellenos que pueden ser combinaciones simultáneas de micro y nanopartículas. No obstante, esta modificación del relleno puede tener efectos indeseables en las propiedades dieléctricas y mecánicas de los compósitos [15,36].

En trabajos previos [37] se reporta que los compósitos con relleno de BT cuya superficie no ha sido funcionalizada por un compatibilizador tienden a presentar bajos valores de k . Esto puede deberse a una dispersión poco homogénea del relleno cerámico en el silicón y/o a que el BT captura humedad del medio ambiente originando un efecto despolarizador del relleno dentro de la matriz de silicón. También se ha reportado que la k del compósito se incrementa secando al vacío el relleno antes de integrarlo a la matriz [36].

En este trabajo se pretende mejorar el acoplamiento entre el relleno cerámico y la matriz polimérica creando algún enlace químico o físico entre ambos mediante la funcionalización del relleno de BT con agentes surfactantes que en este caso serán 4 diferentes ácidos carboxílicos (AC) cuya estructura básica se muestra en la Fig. 2.14.

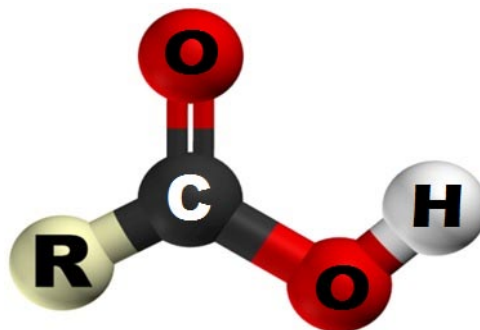


Figura 2.14 Estructura básica de un ácido carboxílico.

Este tipo de moléculas presentan en uno de sus extremos una cabeza polar constituida por un grupo carboxilo (CO_2H), que tiende a adsorberse al cerámico, y en el otro extremo una cadena hidrofóbica R de carbonos terminadas en un grupo metilo (CH_3). Estas cadenas poseen diferentes longitudes y baja polaridad (sobre todo si la cadena es larga) por lo cual son altamente afines a entrecruzarse en la red de siloxanos de la matriz de silicón [38]. Los ácidos de cadena larga favorecen la creación de monocapas altamente ordenadas que se auto-ensamblan sobre partículas metálicas y óxidos. La conveniencia de que se forme una película delgada de estos ácidos sobre una superficie (Fig. 2.15) es la estabilidad que origina entre las dos fases debido a fuertes enlaces físicos y químicos [39].

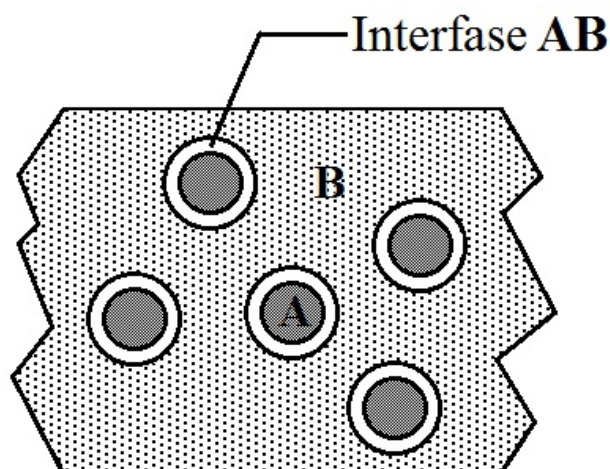


Figura 2.15. Monocapa AB de ácido sobre la superficie de las partículas del óxido metálico A embebidas en una matriz de polímero B .

Una amplia gama de agentes de acoplamiento se han utilizado para mejorar la adhesión entre rellenos inorgánicos y matrices orgánicas. Por ejemplo, algunos silanos se pueden utilizar para reducir el carácter hidrófilo de la superficie de la sílice. Sin embargo, es difícil lograr una cobertura uniforme de

las nanopartículas por el silano con simples medios físicos y mecánicos. Además, los resultados sobre la modificación de la superficie de las nanopartículas de SiO_2 con ácido oleico obtenidos por Zongwei et al [40] confirmaron que la aglomeración de nanopartículas disminuye porque los núcleos de nanopartículas están separados por la capa de modificación de la superficie, y las interacciones entre las partículas se debilitan. Otro modificador no reactivo sugerido es el ácido esteárico, que le permite a la superficie del relleno ser hidrófobo y reducir las interacciones entre las nanopartículas de sílice de modo que los aglomerados se pueden descomponer más fácilmente [15].

3. MATERIALES Y DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los compósitos se prepararon con hule silicón RTV-615 de dos partes (General Electric). La parte A (*RTV-A*) corresponde al monómero y la parte B (*RTV-B*) al agente entrecruzante. Algunas de sus propiedades se enlistan en la Tabla 3.1. Se utilizó n-hexano (C_6H_{14} A.C.S. Fermont, 95%) como solvente para retrasar la polimerización y lograr un mezclado óptimo. Los cerámicos precursores son $BaTiO_3$ (Merck, >99%, $k=1470$, tamaño promedio de grano= $0.45 \mu m$), $BaCO_3$ (Sigma, >99%), TiO_2 (Merck, >99%) e Y_2O_3 (Aldrich, 99.99%).

Tabla 3.1 Propiedades del hule silicón RTV-615.

Densidad volumétrica	0.0102 g/mm^3
Viscosidad	43 Poises
Conductividad eléctrica	$5.5 \times 10^{-16} \text{ S/m}$
Rigidez dieléctrica	19.7 kV/mm
Constante dieléctrica	2.7
Coef. de expansión térmica	$27 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

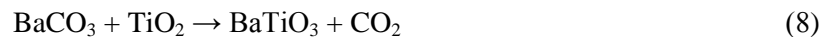
Como compatibilizadores se utilizaron cuatro diferentes ácidos carboxílicos (*AC*): ácido esteárico (*AE*) Sigma $\geq 98.5\%$, ácido láurico (*AL*) Aldrich $\geq 98\%$, ácido oléico (*AO*) Sigma-Aldrich $\geq 99\%$ y ácido etilendiaminotetraacético (*EDTA*) Sigma-Aldrich $\geq 99\%$.

3.2 Procedimiento experimental

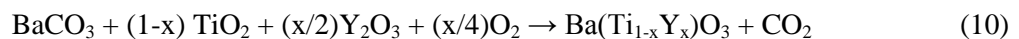
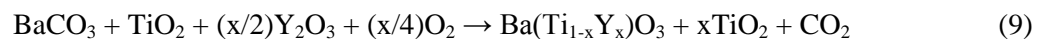
3.2.1. Elaboración de BaTiO₃ puro y dopado con Y

Para obtener BT y BTY de alta permitividad se sigue el procedimiento de reacción en el estado sólido empleando como precursores BaCO₃, TiO₂ e Y₂O₃. Los precursores ya pesados se colocan en recipientes de polietileno a los cuales se les agrega agua desionizada y balines de zirconia (ZrO₂). Cada una de estas mezclas se homogeniza durante 24 horas mediante rotación. Luego la mezcla se recupera y se seca en una estufa a 80°C durante 18 horas en una estufa. Una porción del polvo se compacta uniaxialmente en forma de pastillas de 1 cm de diámetro y espesor promedio de 1 mm. Pastillas y polvo se sinterizan durante 1 hora a 1500°C en un horno Carbolite RHF 17/3E con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Para obtener BT el método consiste en mezclar ambos precursores según la reacción:



Para fabricar BTY se agrega además Y₂O₃ con lo cual se consigue la sustitución de átomos de Ti por átomos de Y. Para determinar la concentración de los precursores en las muestras de BaTiO₃ dopado, se asume que los mecanismos (9) y (10) ocurren durante la sinterización. Así pues, dos series de muestras fueron preparadas. En un grupo, la concentración de reactantes corresponde a la estequiometría marcada por el mecanismo (9), y en el otro grupo, la estequiometría corresponde a la ecuación del mecanismo (10):



Donde x se encuentra entre 0.001 y 0.02. El BaTiO₃ es un cerámico tipo ABO₃, donde A y B son cationes donde el radio iónico de A es más grande que el radio iónico de B y la relación entre el peso atómico de los cationes puede expresarse como A/B=1. Como se observa en la Ec. (9), Ba/(Ti+Y)<1; esto es, hay un exceso de Ti en los productos de la reacción. En este grupo de muestras llamadas U (descompensadas), la cantidad de cationes del tipo B no han sido compensados para cumplir la

relación A/B=1. Debido a que Y^{3+} puede sustituir tanto al Ti^{4+} como al Ba^{2+} , la Ec. (9) se ha designado para permitir que el ión Y^{3+} ocupe el sitio de red más estable termodinámicamente. En el caso en el que Y^{3+} sustituye a Ba^{2+} en lugar del Ti^{4+} , una reacción alternativa para la Ec. (9) sería la siguiente:



En la Ec. (10), las cantidades de precursor fueron calculadas de tal manera que $Ba/(Ti+Y)=1$ y se asume que los iones Y^{3+} se localizan en los sitios Ti^{4+} de la red. Este grupo de muestras se han llamado C (compensadas) [30].

Durante la sinterización se forman aglomerados de polvo de hasta 20 μm , por lo que se utilizó un molino SPEX 8000 durante media hora para obtener polvo de tamaño de grano promedio de 450 nm utilizando balines de zirconia. Las condiciones de operación del molino SPEX se muestran en la Tabla 3.2. Este polvo se utilizará como relleno para los compósitos de silicón.

Tabla 3.2 Condiciones de operación del molino SPEX.

Tipo de atmósfera	Aire
Relación balines/polvo	5:1
Material de balines	ZrO ₂
Material contenedor	ZrO ₂
Diámetro de balines [mm]	9.3
Peso de las balines [g]	1.18
Tiempo de molienda [min]	30

3.2.2. Preparación de los compósitos de silicón

En este trabajo se fabricaron compósitos poliméricos de hule silicón RTV conteniendo diferentes cargas de relleno cerámico de BT con conectividad de tipo 0-3 (i.e. compósitos donde las partículas de relleno están distribuidas aleatoriamente en la matriz de polímero). Para elaborarlos se siguió el procedimiento descrito a continuación. En un frasco de vidrio ámbar de 50 mL se pesa la cantidad necesaria del polvo elaborado anteriormente (BT o BTY) y se vierten 15 mL de n-hexano. Se dispersan los aglomerados de polvo mediante agitación con una punta ultrasónica SONICS Vibra-Cell

VCX 500. Se vierte en el mismo frasco la cantidad adecuada de RTV-A para elaborar compósitos con determinado % vol. de relleno y se vuelve a agitar la mezcla por 20 minutos a fin homogenizarla. Posteriormente se vierte el RTV-B para iniciar el proceso de polimerización y se agita 20 minutos más. La mezcla se vierte en moldes de Teflón (diámetro 5 cm, profundidad 3 mm) y las muestras así obtenidas se desgasifican en una campana de vacío durante 25 min para extraerles el aire y el vapor de hexano el cual emerge en forma de burbujas que revientan al llegar a la superficie. Se inicia la polimerización a temperatura ambiente durante 18 h y luego se completa con 8 hrs de calentamiento a 50°C en una estufa, con esto se asegura que el silicón puede ser desmoldado fácilmente y se elimina por completo el hexano que se agregó para que la mezcla pudiera realizarse de forma adecuada. Finalmente los compósitos fabricados tienen forma de discos flexibles de 5 cm de diámetro y espesor de aproximadamente 1-2 mm como se muestra en la Fig. 3.1.



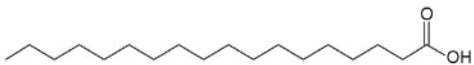
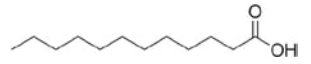
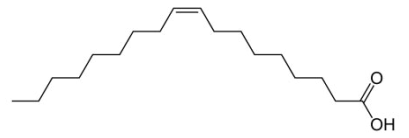
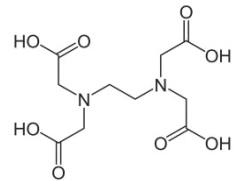
Figura 3.1 Muestras finales de compósitos de silicón RTV-615.

3.2.3. Escalamiento del efecto surfactante sobre el cerámico

Los compósitos con más de 30% vol. de BT presentan dificultades mecánicas de mezclado. Esto motivó a utilizar un agente surfactante para mejorar el acoplamiento entre el relleno cerámico y la matriz polimérica creando algún enlace químico o físico entre ambos mediante la funcionalización del relleno de BT. Mediante el uso de un surfactante como compatibilizador entre las dos fases se pretende propiciar la mejor dispersión del BT en la matriz de silicón mejorando las propiedades mecánicas y eventualmente los valores k del compósito final.

Se utilizaron cuatro diferentes ácidos carboxílicos (AC) como surfactante esperando que su grupo carboxilo tienda a adsorberse en la superficie del cerámico y su cadena de carbonos se integre a la cadena de siloxanos del silicón. Los nombres, fórmulas y estructura química de los ácidos utilizados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Nombre, fórmula y estructura química de los ácidos carboxílicos empleados como surfactantes.

Nombre	Fórmula	Estructura	Fig.
Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$		3.2
Ácido Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$		3.3
Ácido Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$		3.4
Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	$(\text{CH}_2\text{N})_2(\text{CH}_2)_4(\text{CO}_2\text{H})_4$		3.5

Como se puede ver en la Tabla 3.3, el ácido oleico tiene sólo un doble enlace en su cadena y el EDTA es un caso especial pues presenta una estructura más compleja que los demás AC ya que posee cuatro grupos carboxilo y dos grupos amino.

Como se mencionó anteriormente, se pretende estudiar las propiedades dieléctricas de los compósitos al modificar la superficie del BT. Para ello se “escaló” el sistema cerámico/polímero usando pastillas de BT ($k = 1188$, diámetro=8mm, espesor=1mm) recubiertas con una capa de surfactante y posteriormente con hule silicón RTV-615 así como se muestra en la Fig. 3.6.

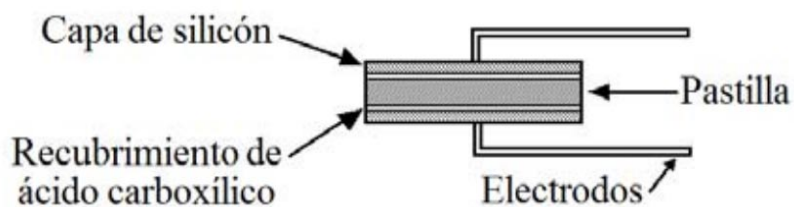


Figura 3.6 Esquema del recubrimiento de pastillas con AC y silicón.

Para determinar la cantidad de surfactante que se debe utilizar se estimó la ocupación molecular de los cuatro AC utilizados (AE, AL, AO y EDTA) revisando los valores reportados en literatura relacionada [36] y comparándolos con las dimensiones arrojadas por el software de simulación molecular ACD/ChemSketch.

Conociendo ya la cantidad adecuada de cada uno de los AC, se pesan y colocan en frascos de vidrio color ámbar. Luego se vierte en ellos hexano y el AC se disuelve mediante agitación utilizando una punta ultrasónica. Se tomaron 25 que se dividieron en grupos de 5 y se sumergieron en cada uno de los frascos donde se disolvió previamente cada uno de los 4 diferentes ácidos estudiados a fin de que las moléculas de ácido se adsorban en la superficie cerámica de las pastillas. Pasadas 16 horas las pastillas se retiraron de esa solución y se evaporó el exceso de hexano. A las pastillas ya secas se les colocó una capa de silicón de 10 μm aprox. de espesor en ambas superficies planas sin cubrir el área cilíndrica. Se pretende que el AC enlace químicamente ambas fases logrando un mejor acoplamiento entre el cerámico (hidrofílico) y la matriz de silicón (hidrofóbica). Cuando el silicón polimerizó se colocaron electrodos y se caracterizaron eléctricamente estos sistemas capacitores.

3.2.4. Elaboración de compósitos con relleno de BaTiO_3 funcionalizado.

Después del estudio descrito en la sección 6.2.3 se seleccionó el mejor AC y se calculó la cantidad necesaria para recubrir la superficie del polvo de BT utilizado como relleno de los compósitos. Para ello se consideró su ocupación molecular y el tamaño de la superficie de los polvos de BT empleados como relleno los cuales se consideran esféricos y con un diámetro promedio de 450 nm. El AC seleccionado se disuelve en n-hexano mediante agitación ultrasónica. Luego se coloca el BT en esta solución y se agrega 1 balín de Zr por cada mL de solvente. Durante 16 horas y mediante rotación se promueve la funcionalización del BT. Al final se extrae el exceso de hexano y se compensa con 15 mL de hexano limpio. Posteriormente se lleva a cabo la adición del silicón RTV como se describe en la sección 6.2.2.

3.3 Caracterización

3.3.1 Caracterización estructural

La microestructura de pastillas y compósitos fue observada mediante un microscopio Axiovert 40 MAT. El tamaño promedio de grano se determinó usando las micrografías obtenidas y la técnica de intercepción lineal de grano. El tamaño de partícula y morfología de los polvos elaborados se determinaron mediante observaciones de microscopía electrónica de barrido (JEOL 6300). También se empleó esta técnica para analizar el aspecto y la calidad de la dispersión de polvos cerámicos en la matriz de silicón una vez que el compósito polimerizó.

Para determinar la composición y las características de los polvos cerámicos elaborados, se analizaron por difracción de rayos X (Bruker AXS D8 Focus) bajo las condiciones especificadas en la Tabla 3.4. Posteriormente los difractogramas obtenidos se analizan mediante refinamiento Rietveld utilizando el software TOPAS 4 para determinar valores de parámetros de red, tamaño de cristalita y el porcentaje de las fases obtenidas en cada muestra de los cerámicos elaborados.

Tabla 3.4 Condiciones de operación del difractómetro.

Parámetro	Condiciones
Fuente	$K_{\alpha 1}$ Cu 1.54059 nm
Portamuestras	Acrílico
Voltaje y Corriente	35 kV, 25 mA
Ángulo de barrido	15°-115°
Velocidad de barrido	4 °/min

3.3.2 Caracterización eléctrica

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica se elaboraron pastillas con el polvo crudo tanto de BaTiO₃ puro como dopado y se sinterizaron a temperaturas de entre 1200 y 1500 °C durante periodos de tiempo comprendidos de 1 a 7 horas según el tipo de experimento. El control de la rugosidad de las superficies planas de estas pastillas se obtuvo con ayuda de una lija del No. 400 y posteriormente

fueron sumergidas en acetona para limpiar los restos de lija mediante 15 min de baño ultrasónico. Posteriormente y ya secas se les aplicó un contacto óhmico en la superficie plana mediante un recubrimiento por evaporación de Au-Pa utilizando en algunas ocasiones máscaras circulares para controlar el área de depósito. Luego se aplicó tintura de plata a estas superficies y se dejó secar por 3 h a 80°C. Posteriormente se colocaron alambres metálicos que fueron soldados en frío utilizando la misma tintura de plata. Con cuidado se dejó secar la tintura durante 3 horas a 80°C y ya que están frágilmente unidos los contactos eléctricos a las pastillas, se aplica un recubrimiento de resina epóxica grado eléctrico (Epolyglas, clave MPT-M3) que además de proporcionar un buen aislamiento eléctrico del dispositivo, también facilita su manipulación mecánica sin que se desprendan los contactos metálicos durante su caracterización eléctrica. Este procedimiento se describe en la Fig. 3.7.



Figura 3.7 Etapas de elaboración de las pastillas capacitivas de BaTiO_3 para su caracterización eléctrica.

En el caso de los compósitos de silicón, no se lleva a cabo el procedimiento de evaporación de Au-Pd en la superficie ni el recubrimiento con tintura de plana. Tampoco se aplicaron contactos de alambre ya que la caracterización se hace mediante un par de placas paralelas circulares que funcionan como un capacitor. Cabe mencionar que las muestras poliméricas deben ubicarse entre las placas evitando en lo posible espacios con aire entre las placas y las muestras para asegurar así un buen contacto eléctrico.

Se realizaron mediciones de capacitancia, pérdida dieléctrica y resistencia eléctrica para la caracterización del cerámico empleado en la elaboración de los compósitos, y de los compósitos poliméricos mismos. A partir de estas medidas se obtienen valores de la constante dieléctrica k , del factor de pérdida dieléctrica $\tan \theta$ y de la conductividad y resistividad eléctrica σ y ρ , respectivamente, de estos materiales.

La medición de la capacitancia se llevó a cabo utilizando un puente universal de impedancias LCR Meter marca ESCORT Modelo Z9216 haciendo un barrido de frecuencias de los 100 Hz a los 100 kHz y aplicando una tensión de 1V. La resistividad y conductividad de las muestras se obtuvieron a través de mediciones de la resistencia de las pastillas y compósitos utilizando un analizador de aislamiento digital/análogo DC Megohmmeter AEMC 1050 y un electrómetro Keytley Modelo 6487.

3.4 Simulación de los compósitos aplicados en aislamiento de alta tensión

Para estudiar el comportamiento del campo eléctrico a través del aislador polimérico se utiliza el programa COMSOL Multiphysics® 4.3a el cual permite visualizar la magnitud y distribución del campo y del potencial eléctrico a través del recubrimiento y el medio que rodea un aislador comercial cuando se simula que ha sido recubierto con el material compuesto elaborado durante esta investigación. El objetivo es analizar el efecto que produciría la aplicación de los compósitos obtenidos en la distribución del campo eléctrico si fueran utilizados como recubrimiento de un aislador eléctrico para alta tensión, específicamente en una boquilla de transformador. Para resolver este problema COMSOL aplica el método del elemento finito, un mallado, control de errores y una gran variedad de solucionadores numéricos. En este trabajo la simulación se ha hecho usando el módulo cuasiestático el cual describe los campos eléctricos tanto para los medios conductivos como para los no-conductivos. Usando este modo es posible simular conductores, capacitores, líneas de transmisión y otro tipo de problemas.

3.4.1 Ecuaciones gobernantes para la simulación.

Partiendo de la primera ecuación de Maxwell, la ley de Ampere, se tiene que:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (12)$$

donde:

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_R + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (13)$$

siendo \mathbf{J}_R la densidad de corriente eléctrica de conducción y $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ la densidad de corriente de desplazamiento. Aplicando la divergencia en ambos lados de la igualdad tenemos que:

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) = \nabla \cdot \left(\mathbf{J}_R + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = 0 \quad (14)$$

o

$$\nabla \cdot \left(\mathbf{J}_R + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \varepsilon \mathbf{E}}{\partial t} \right) = 0 \quad (15)$$

y considerando que en este tipo de problemas la inducción magnética es despreciable, es decir:

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (16)$$

se tiene que:

$$\nabla \cdot \left(-\sigma \nabla V - \frac{\partial \varepsilon \nabla V}{\partial t} \right) = 0 \quad (17)$$

Ecuación que podemos reescribir como:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla V) + \nabla \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon \nabla V}{\partial t} \right) = 0 \quad (18)$$

para el dominio del tiempo, o:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla V) + \nabla \cdot (j\omega \varepsilon \nabla V) = 0 \quad (19)$$

para el dominio de la frecuencia. Para el caso de los materiales considerados en este trabajo, la conductividad eléctrica es dependiente de la intensidad del campo eléctrico, esto es $\sigma(E)$. Las ecuaciones (16) y (18) fueron resueltas mediante el método del elemento finito utilizando COMSOL® 3.5. El problema fue resuelto como un problema cuasiestacionario con geometría axial-simétrica. Las variables básicas para realizar la simulación serán k y σ que son factores determinantes en la atenuación del campo eléctrico.

3.4.2 Sistemas considerados para la simulación.

Para las simulaciones se considerarán dos tipos de sistemas. Primero se reproducirá la geometría de una boquilla de 29 faldones con recubrimiento polimérico (Fig. 3.8.a) bajo una tensión de $115 \text{ kV}_{\text{rms}}$ y una longitud expuesta de 2.8 m considerando una simetría axial-simétrica como la mostrada en la Fig. 3.8 (b) donde también se muestran los dominios considerados en la simulación. Al tomar en cuenta sólo esa sección longitudinal se puede representar el comportamiento del campo eléctrico y del aislador en cualquier punto pues todos los cortes radiales de ese tipo son equivalentes en su comportamiento. Para tomar en cuenta el efecto de las fronteras abiertas se utilizó un dominio con elementos infinitos que permite reducir las dimensiones de la geometría. También se considerará que los efectos de la inducción magnética sobre el aislador son despreciables.

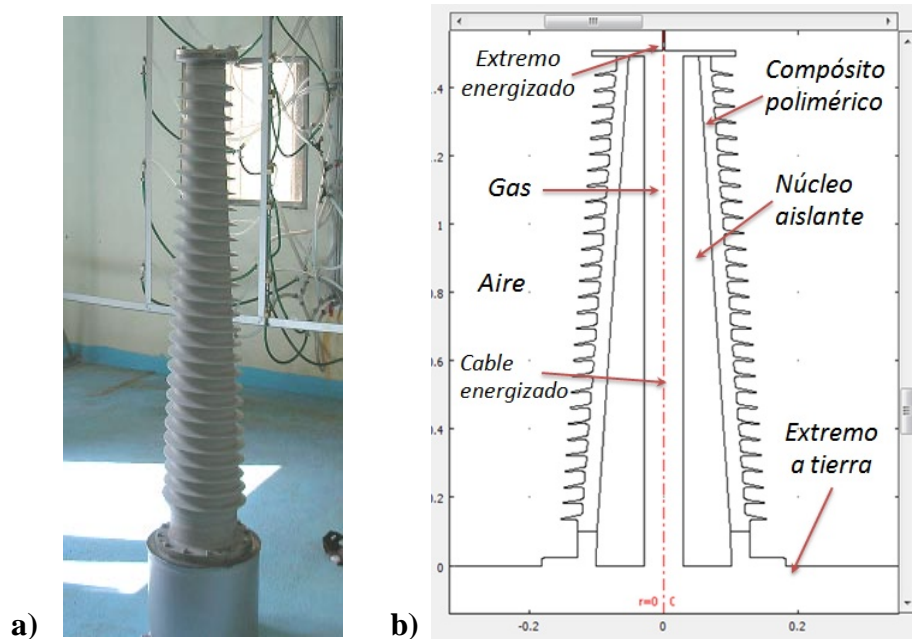


Figura 3.8 a) Boquilla de transformador utilizado como modelo para las simulaciones, b) Representación de la geometría y las secciones de la boquilla.

Posteriormente se discretizarán todas las secciones o subdominios del aislador utilizando un mallado fino en las secciones más agudas y uno más grueso en la zona del medio que lo rodea (aire) así como se muestra en la Fig. 3.9.

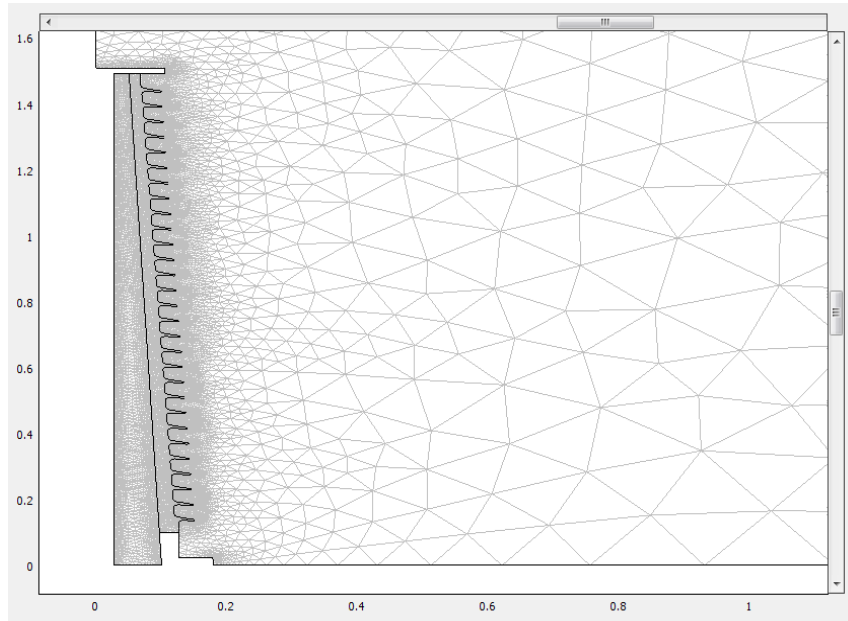


Figura 3.9 Discretización de los subdominios que representan las diferentes materiales que componen al aislador para resolver mediante el método del elemento finito.

Finalmente se registran los valores eléctricos de cada material considerado en la construcción del aislador, se especifica el valor de las demás constantes físicas involucradas y se realiza la simulación. Las características de los materiales básicos con los que está elaborado el aislador original se especifican en la Tabla 3.5:

Tabla 3.5 Constantes eléctricas utilizadas durante la simulación.

	Conductividad Eléctrica σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Constante Dieléctrica k
Aire	0	1
Gas (SF6)	0	2
Compósito	$\sim 1 \times 10^{-15}$	$\sim 2.7 - 8.75$

El segundo sistema que se analizará será una barra aisladora de tipo suspensión (27 faldones y 2.4 m de distancia de fuga) cuya geometría se muestra en la Fig. 3.10 (a) considerando igualmente una simetría axial-simétrica mostrada en la Fig. 3.10 (b) donde también se han señalado los dominios considerados en la simulación.

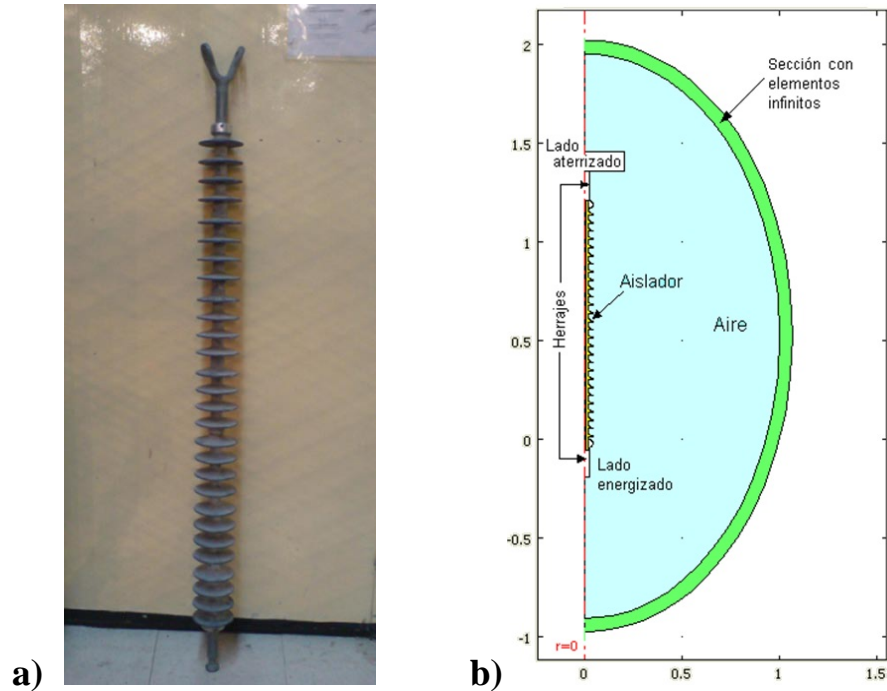


Figura 3.10 a) Barra aisladora de suspensión utilizada como modelo para las simulaciones, b) representación de la geometría y las secciones de la barra.

3.4.3 Simulación bajo tensión nominal

Se analizará el desempeño del silicón puro y los materiales compuestos elaborados. Para ello se simulará la distribución de campo eléctrico sobre la superficie del aislador a tensión nominal (tensión pico de fase a tierra) para una frecuencia de 60 Hz considerando diferentes valores de k obtenidos de los compósitos, analizando con especial interés los efectos de su aplicación en la zona de los faldones más próximos a las terminales energizada y a tierra.

Ya que los compósitos elaborados con los compósitos obtenidos poseen mejores valores de permitividad en comparación al silicón puro, se analiza adicionalmente la posibilidad de rediseñar la geometría original del aislador cerca de los herrajes buscando aprovechar el fenómeno de refracción dieléctrica (Apéndice C) presente en la interfaz de dos materiales con diferentes permitividades k_1 y k_2 respectivamente (compósito/aire) empleados en estos sistemas aisladores.

En base a este principio y modificando el perfil del aislador en la zona de mayor concentración de campo eléctrico se puede obtener una distribución tal que la componente tangencial, que es la de mayor importancia [41], se reduzca significativamente. Con esto se analiza si el incremento de k obtenido en los compuestos puede ser una solución práctica para controlar el campo eléctrico en estas zonas sin necesidad de utilizar anillo equipotencial.

3.4.2 Simulación bajo impulso de rayo

En el diseño de los aisladores un factor importante son las sobretensiones transitorias. Tensiones de impulso normalizadas se utilizan en pruebas para verificar que los aisladores soporten este tipo de esfuerzos una vez ya instalados. Para verificar la distribución del campo eléctrico en aisladores no-cerámicos con material atenuador, se simuló la aplicación de un impulso de tensión normalizado. Por el nivel de tensión del aislador considerado (115 kV) se emplea una forma de onda de impulso de rayo normalizada de 1.2/50 μs de 450 kV. La forma de onda utilizada para las simulaciones se muestra en la Fig. 3.11.

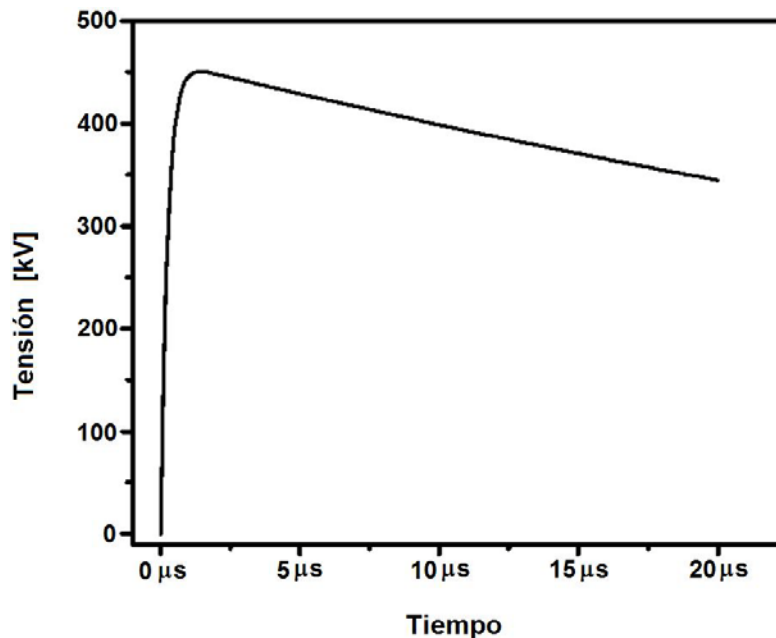


Figura 3.11 Tensión de impulso de rayo considerada para las simulaciones.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Usando los procedimientos descritos en la Sección 3.2, la caracterización planteada en la Sección 3.3 y la simulación de la aplicación de los compósitos propuesta en la sección 3.4, se evaluarán los compósitos para comprender el efecto del relleno cerámico y el cerámico en las propiedades finales del material compuesto.

Como se menciona en la literatura, una dispersión adecuada de las partículas juega un papel muy importante en la obtención de propiedades adecuadas. Ya que uno de los objetivos de esta tesis es mejorar la dispersión mediante métodos de tratamiento de la superficie, se hicieron pruebas con rellenos de BaTiO₃ de diferentes características y con distintos surfactantes para mejorar la dispersión controlando las propiedades eléctricas del material final. Se encontró una concentración de dopante adecuada para conseguir una buena modulación del campo eléctrico en la superficie del material además de que el ácido esteárico resultó el mejor compatibilizador entre la fase cerámica y la matriz polimérica de hule silicón. La acción del surfactante en las propiedades eléctricas del compuesto preservó el carácter aislante requerido en el material además de que incluso elevó en cierto grado la constante dieléctrica final. En adición, la simulación de la aplicación de los materiales obtenidos en aisladores para alta tensión indica que el efecto de su aplicación reporta importantes ventajas en comparación a los materiales con los que cotidianamente se elaboran de manera comercial.

4.1 Contenido óptimo de relleno para elaborar los compósitos.

Primeramente se realizaron una serie de compósitos en los cuales se agregaron diferentes cargas de relleno de BT grado reactivo (0-50 % vol.) al silicón RTV-615 para analizar la k final de los materiales obtenidos. Para ello, primero se llevó a cabo la medición de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias del polvo de BT utilizado como relleno encontrando que la constante dieléctrica del BT puro es de $k=167$ a 1 kHz. Las micrografías de las muestras obtenidas se muestran en la Fig. 4.1

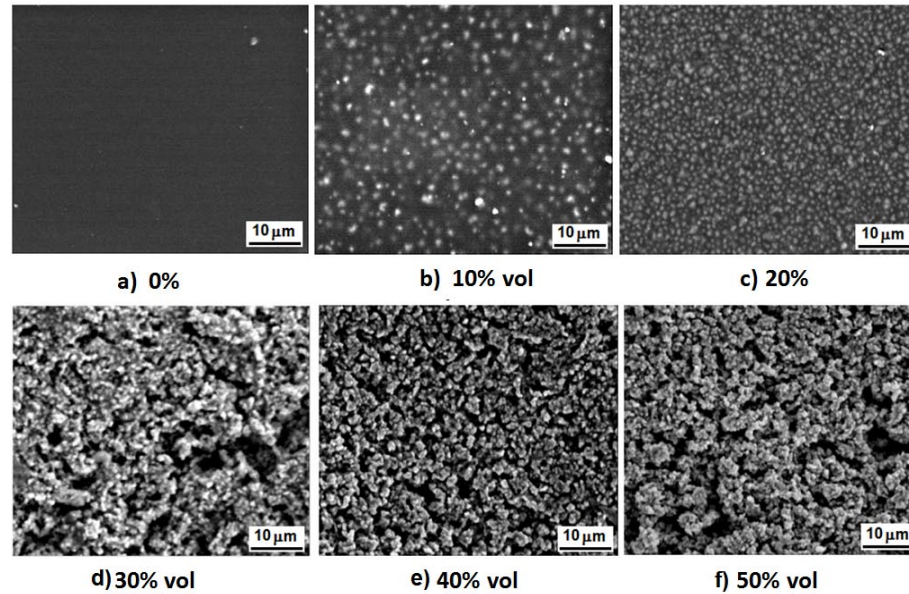


Figura 4.1 Micrografías de MEB a $\times 1500$ de los compósitos elaborados con diferentes porcentajes en volumen de BaTiO_3 (grado reactivo) empleado como relleno.

Las micrografías de los compósitos BT/RTV mostradas en la Fig. 4.1 muestran una buena dispersión del polvo cerámico en la matriz de silicón sin el uso de algún surfactante para cargas bajas de relleno (≤ 30 % vol.). Estos compósitos tienen una dispersión uniforme del relleno y la flexibilidad típica del silicón. En la Fig. 4.1(b) (10 % vol. BT) el tamaño promedio de los aglomerados es de 936 nm. Sin embargo, para el compósito de la Fig. 4.1(c) (20 % vol. BT) este tamaño es sólo de 614 nm lo cual podría ser un indicador de que es la carga óptima de relleno que puede proveer una dispersión mucho más fina del polvo en el polímero, reteniendo las ventajosas propiedades mecánicas del hule silicón. La flexibilidad de los compósitos BT/RTV que contienen 30 y 40 % vol. es aceptable, pero la muestra con 50 % vol. aunque en cierto grado sigue siendo flexible, ya presenta una consistencia porosa y frágil no apta como recubrimiento en aisladores instalados en exteriores. Los compósitos con más de 30 % vol. de BT presentan dificultades mecánicas de mezclado. Por ello, más adelante se introducirá un agente surfactante a fin de mejorar la dispersión del BT preservando las propiedades mecánicas propias del hule silicón mientras se eleva la k del compósito final.

Para cuantificar la influencia del relleno de BT en la permitividad relativa de los compósitos de silicón se hacen mediciones de k a diferentes frecuencias (100 Hz – 100 kHz). Estos resultados se muestran en la Fig. 4.2 donde se puede notar que no hay gran diferencia en los valores de la constante dieléctrica de una misma muestra medida a diferentes frecuencias, excepto ligeramente a altas concentraciones de relleno y bajas frecuencias de medición.

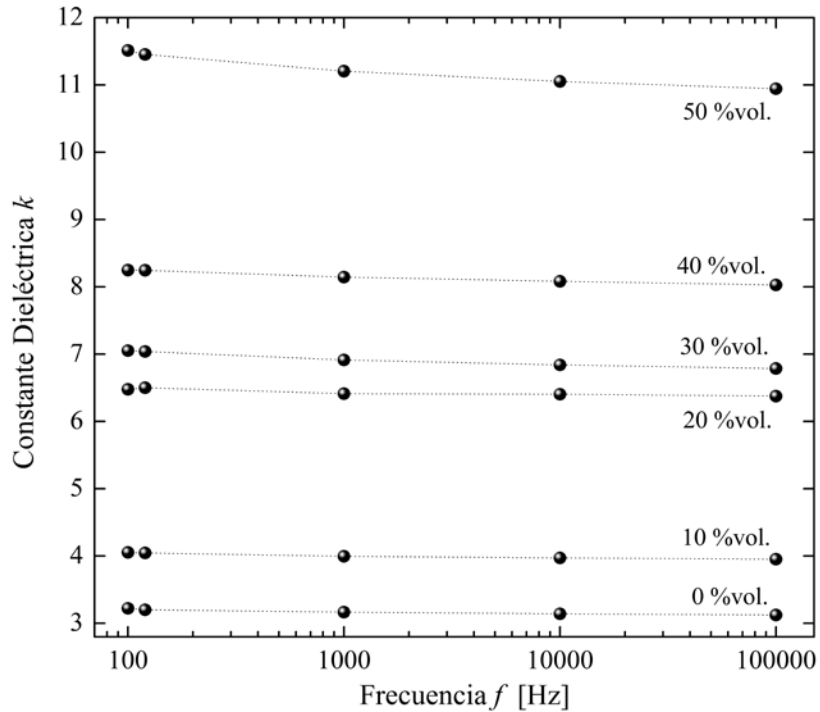


Figura 4.2 Constante dieléctrica de los compósitos BT/RTV a diferentes frecuencias.

Estudios previos realizados por Popielarz, Chiang, et al., han demostrado que la relación entre el logaritmo de la constante dieléctrica de los compósitos y la fracción volumétrica del relleno volumétrico (Ec. (7)) es lineal dentro de un rango de frecuencias comprendido entre 1 kHz y 1GHz. Sin embargo, esto no implica que los parámetros determinados por esta ley logarítmica a cierta frecuencia puedan ser usados para predecir la constante dieléctrica de un compósito a otras frecuencias. La pendiente y la ordenada al origen de los ajustes dependerán de las características dieléctricas de los componentes del sistema, los cuales generalmente dependen de la frecuencia [26].

Ya que no hay una diferencia considerable entre los valores k de los compósitos medidos a diferentes frecuencias, en la Fig. 4.3 se han seleccionado los valores a 1 kHz y se muestran expresados en escala logarítmica para ajustarles el modelo descrito por la Ec. (7) el cual estima el valor de la k resultante del compósito final en base a las fracciones volumétricas de relleno y de polímero empleados. En este caso se observa que, efectivamente, el $\log k$ de los compósitos sigue un comportamiento lineal tipo Lichteneker (Ec. (7)) aunque a un 40 %vol. se observa un desviación del modelo, lo cual podría indicar una mala dispersión de los polvos en la matriz polimérica.

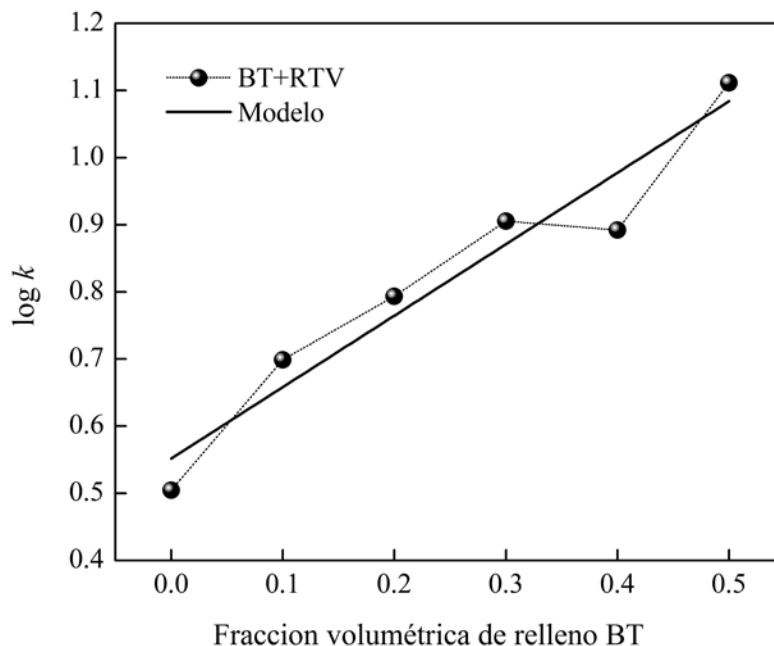


Figura 4.3 Gráfico logarítmico de la k de los compósitos BT-RTV como función de la fracción volumétrica de relleno. La línea continua es el ajuste de Lichteneker. Medido a 1 kHz y 1 V.

Otros análisis también realizados por Popielarz y Chang indican que aún a cargas máximas de relleno, los compósitos resultantes (que suelen ser difíciles de procesar y de propiedades mecánicas muy pobres) rara vez exceden una constante dieléctrica de 100 debido a que sus propiedades eléctricas siguen de cerca la relación logarítmica entre la constante dieléctrica y la fracción volumétrica del cerámico ferroeléctrico empleado como relleno, definida por la Ecuación (7). Así pues, por ejemplo, para obtener compósitos poliméricos fácilmente procesables con una constante dieléctrica de aproximadamente 100, se requeriría un relleno con una constante dieléctrica mayor a 9000 considerando que la matriz posee una constante dieléctrica de 5 que es un valor típico para un polímero. Como un caso extremo, si se quisiera obtener un compósito con una constante dieléctrica equivalente a la del BaTiO_3 (~ 1500-2000), la constante dieléctrica efectiva del relleno tendría que ser más grande de 10^6 con un contenido en volumen del 40%. Cabe mencionar que a la fecha no se conocen tales súperdieléctricos [22].

También se midió la resistencia eléctrica de los compósitos elaborados y su conductividad, la cual se muestra en la Fig. 4.4. En esta gráfica se observa que para contenidos de relleno de 50 %vol. la conductividad eléctrica de los compósitos se eleva un orden de magnitud lo cual no es conveniente para los fines de aislamiento eléctrico que se le pretende dar a los compósitos.

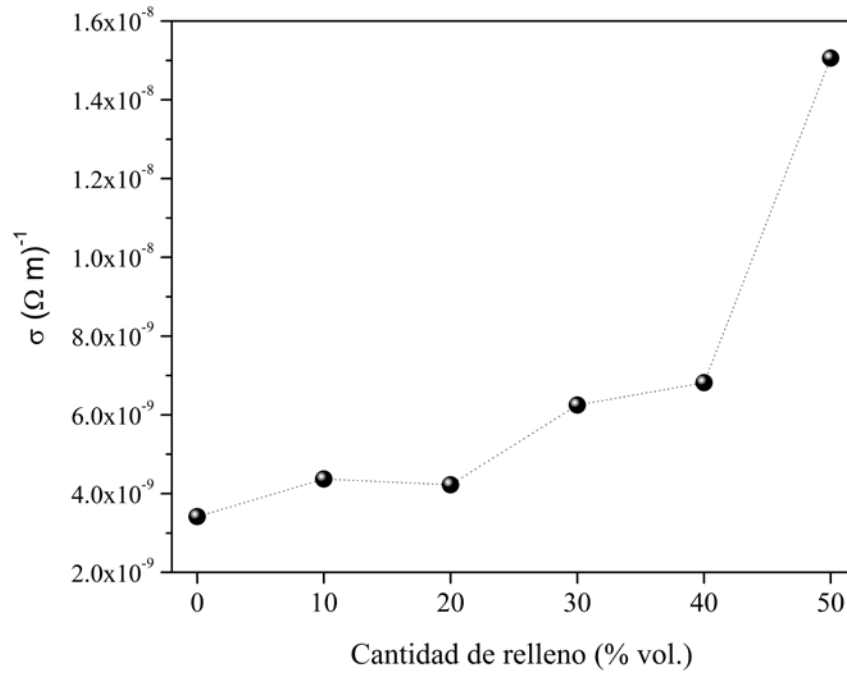


Figura 4.4 Conductividad eléctrica de los compósitos BT/RTV. Medido a 1 kHz y 1 V.

Finalmente se calculó el factor de disipación para cada uno de los compósitos elaborados encontrando que los valores oscilan entre 0.012 y 0.021 lo cual son valores comparables a los del hule natural según se indica en bibliografía consultada [21] por lo cual en este sentido podrían ser aptos para ser utilizados como aislantes eléctricos.

En base al aspecto final, flexibilidad e hidrofobicidad aparente de los compósitos elaborados, se determinó que las mezclas viables para ser usadas como aislamiento no deben exceder el 30 % vol. de relleno ya que las que tienen más contenido se tornan porosas y frágiles. Por otra parte, dentro de este rango de concentración de relleno, la muestra que presenta un mejor balance entre constante dieléctrica alta y bajo factor de disipación es la muestra elaborada con un 30 % vol ($k=8.0$ y $\tan \theta=0.0139$, respectivamente). Finalmente, a esa concentración de relleno la conductividad de la muestra ($\sigma=6.25 \times 10^{-9} (\Omega \cdot m)^{-1}$) no se eleva grandemente respecto a las otras mezclas ni respecto al valor obtenido experimentalmente para el silicón puro ($\sigma=3.40 \times 10^{-9} (\Omega \cdot m)^{-1}$). Por tanto, a partir de este punto todos los demás compósitos que se elaboraron durante la investigación, se fabricarán con un 30 % vol. de relleno. Además de proporcionar los valores eléctricos más satisfactorios para el material compósito, esta cantidad porcentual de relleno también es cómodamente manipulable al realizar las mezclas. Una carga mayor de relleno implica una inversión de materia prima más grande, lo cual a nivel industrial se traduciría en costos más elevados y quizá poco costeables comercialmente.

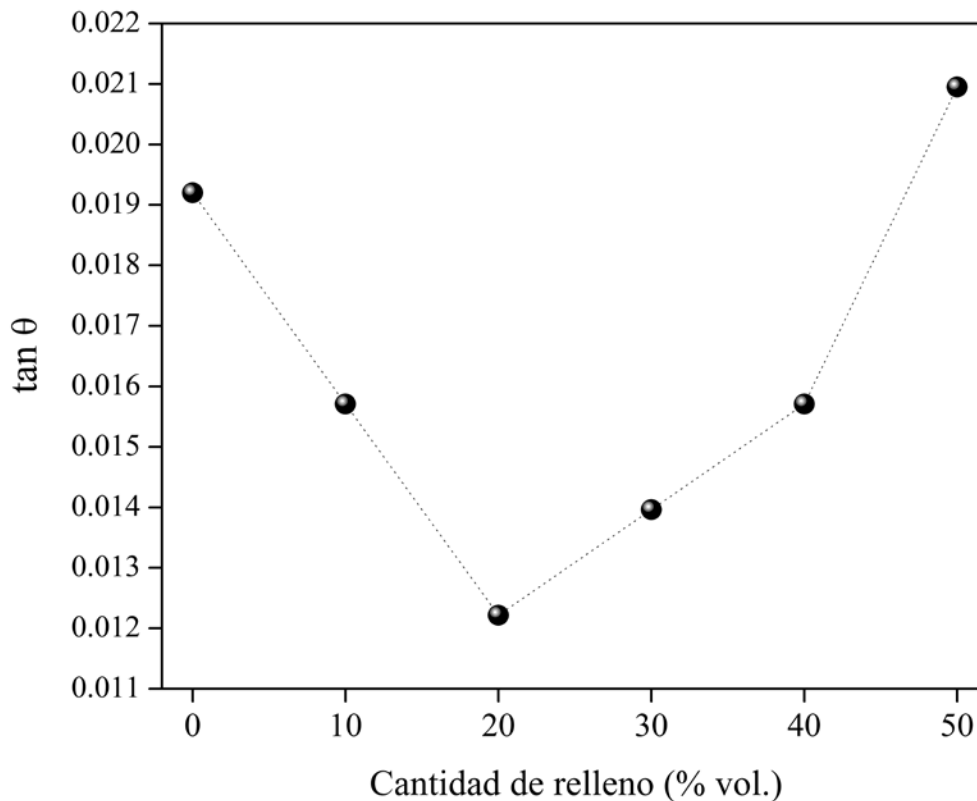


Figura 4.5 Factor de disipación de los compósitos BT/RTV. Medido a 1 kHz y 1 V.

4.2 Tratamiento térmico óptimo para elaborar BaTiO₃ dopado con Y

Habiendo establecido 30 % vol. como la concentración óptima de relleno cerámico con la que se elaborarán los compósitos, el paso siguiente es enfocarse en el polvo cerámico para elevar su constante dieléctrica a través de dopaje con itrio. De esta manera se pretende obtener valores aún mayores de permitividad relativa para el compuesto final.

Como punto de partida se tomarán en cuenta los resultados obtenidos por Cruz-Aquino, et al. en el cual se compara el dopaje de BaTiO₃ con itrio realizado por dos métodos – aleación mecánica (AM) y activación térmica (AT) a 1300 °C– a concentraciones de 0.12, 0.24, 0.30 y 0.40 %at. de Y [42]. Las propiedades eléctricas reportadas en ese trabajo se muestran a continuación en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Constante dieléctrica, resistividad y factor de disipación de BaTiO₃ dopado con Y elaborados por el aleado mecánico (AM) y activación térmica (AT) [42].

Muestra (%at. Y)	k	Resistividad (dc) $\times 10^7 [\Omega \cdot m]$	Tan θ (1 kHz)
0.12 AT	660	54.2	0.022
0.24 AT	642	43.7	0.028
0.30 AT	2,776	0.9	0.322
0.40 AT	60,374	0.003	4.391
0.12 AM	3,604	1.0	0.212
0.24 AM	3,018	1.1	0.238
0.30 AM	1,024	10.3	0.073
0.40 AM	927	14.9	0.056

En esta tabla se puede observar que el mayor valor de constante dieléctrica corresponde a la muestra elaborada mediante activación térmica a una concentración de dopante de 0.40 %at. de Y. Adicionalmente, la resistividad de esa muestra es de las más bajas aunque ciertamente su factor de disipación no es de los menores. Por estas características se elegirá preliminarmente esta concentración de dopante para hacer estudios de la temperatura y tiempo óptimo de sinterizado.

A fin de acotar superior e inferiormente la temperatura utilizada en ese trabajo previo, se hará el estudio del dopaje de BaTiO₃ a 0.40 %at. de Y a 1200 °C, 1300 °C y 1500 °C aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se analizarán las muestras después de 1, 3, 5 y 7 horas de tratamiento térmico a cada una de estas temperaturas para conseguir diferentes grados de difusión de los iones de Y en la red cristalina del BaTiO₃ y estudiar su efecto en las propiedades eléctricas finales del cerámico. Después de hacer análisis por refinamiento Rietveld de los espectros de DRX cada uno de los polvos elaborados, se determinaron los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria del BaTiO₃ elaborado. Los resultados de este estudio se muestran en la Fig. 4.6.

Los parámetros de red BaTiO₃ puro a temperatura ambiente son $a=3.9945 \text{ \AA}$ y $c=4.0335 \text{ \AA}$ y el respectivo volumen de la celda unitaria es de $V=64.36 \text{ \AA}^3$. En la Fig. 4.6 se ha agregado una línea punteada a 64.36 \AA^3 que representa el volumen del BaTiO₃ puro. En todos los casos se observa que los valores del volumen de la celda unitaria de los cerámicos elaborados exceden el valor del volumen del BaTiO₃ puro lo cual indica un crecimiento en la celda unitaria.

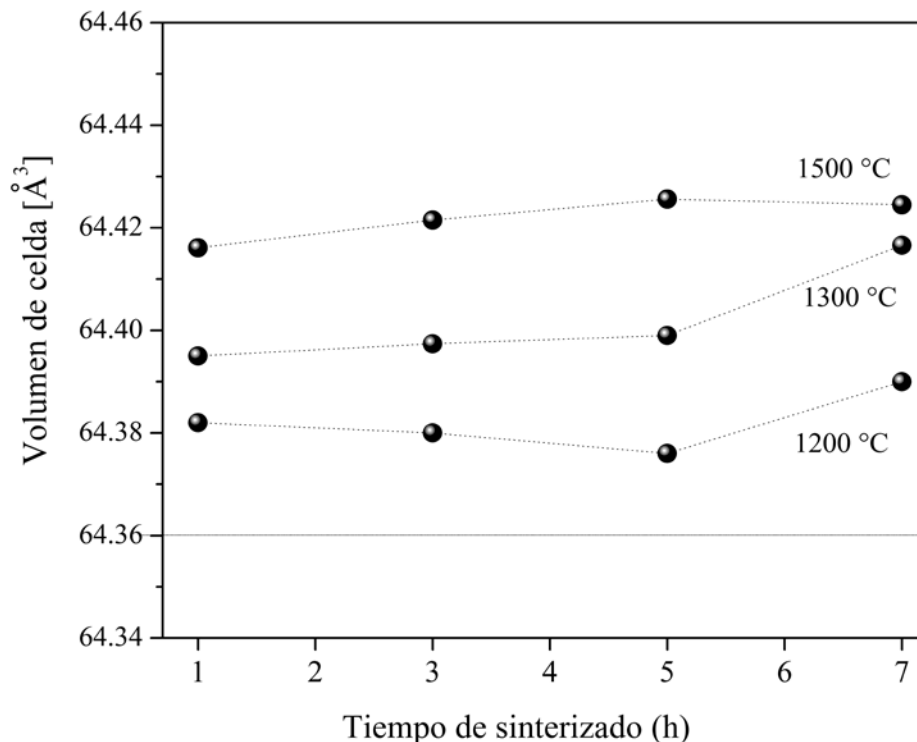


Figura 4.6 Volumen de la celda unitaria del $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ sinterizado a 1200, 1300 y 1500 °C, durante 1, 3, 5 y 7 h.

Consideramos preliminarmente que durante el tratamiento térmico se está llevando a cabo una sustitución de cationes de Ba^{2+} o de Ti^{4+} por algunos de Y^{3+} . Una manera de determinar cuál de los dos cationes está siendo sustituido primordialmente, es a través de los radios iónicos de los cationes involucrados en la reacción. Los radios iónicos son 0.69 \AA para el Ti^{4+} , 1.06 \AA para el Y^{3+} y 1.36 \AA para el Ba^{2+} . El Y^{3+} tiene un tamaño intermedio entre el de los cationes de Ba y Ti por lo cual, si la celda unitaria está aumentando, se podría suponer que se está sustituyendo un ión más chico por otro más grande, es decir, mediante este análisis se puede proponer que el mecanismo gobernante de las reacciones es aquel donde se sustituyen iones de Ti^{4+} (pequeños) por iones de Y^{3+} (más grandes).

Al observar los resultados de este estudio se ha determinado que la temperatura en la que ocurre un mayor crecimiento de la celda unitaria del BaTiO_3 es a 1500 °C. Sin embargo, entre el volumen de la celda después de 1 hora de tratamiento ($V=64.4161 \text{ \AA}^3$) y el volumen que alcanza después de 7 h ($V=64.4245 \text{ \AA}^3$), sólo hay una diferencia del 0.01% por lo cual se considera que con sólo una hora de sinterización a 1500 °C será suficiente para difundir la mayor cantidad de átomos de Y en la red cristalina del BaTiO_3 .

Es sabido que la industria prefiere bajas temperaturas de sinterización por motivos económicos. Debido a eso, los estudios de BaTiO₃ dopado con Y se han enfocado en temperaturas de sinterización relativamente bajas (1100-1300 °C) y a la fecha no hay un estudio sistemático sobre los mecanismos de compensación a 1500 °C. Este hecho le confiere otro aspecto de interés a este trabajo de investigación.

4.3 Cantidad óptima de dopante

En este punto ya se ha establecido que las condiciones de tratamiento térmico para elaborar BaTiO₃ (puro o dopado) serán 1500 °C durante 1 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, por lo cual la siguiente etapa del trabajo consiste en realizar un barrido de concentraciones de dopante para, posteriormente, caracterizar tanto estructural como eléctricamente esas muestras y decidir que porcentaje atómico de Y le confiere al BaTiO₃ características eléctricas más convenientes para ser aplicado como relleno de compósitos con aplicaciones como aislantes eléctricos para alta tensión.

Para estudiar el efecto de mayores y menores cantidades de dopante bajo las condiciones del tratamiento térmico que se han establecido experimentalmente, se elaborarán polvos de BaTiO₃ dopado con concentraciones mayores y menores a la de 0.40 %at. que fue la concentración utilizada como referencia en el estudio de la sección 4.2. Los precursores se pesaron en cantidades adecuadas para satisfacer el mecanismo de compensación (9) descrito en la sección 3.2.1 el cual está considerando que en el producto cerámico final habrá un exceso de Ti, por lo cual a esta serie de muestras se les ha denominado *U* (descompensadas). Las concentraciones de dopante elegidas son 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5 y 2% at. de Y. Con una parte de los polvos crudos se harán pastillas para caracterizar eléctricamente los cerámicos obtenidos y para observar las características de los granos formados después del tratamiento térmico. La otra parte del polvo crudo se conservó en forma de polvo para obtener los espectros de DRX que fueron analizados posteriormente mediante refinamiento Rietveld.

Después de tratamiento térmico, las pastillas obtenidas se observaron preliminarmente mediante microscopía óptica para conocer el aspecto y el tamaño de los granos formados según el contenido de itrio en cada una de ellas. Estas imágenes se muestran en la Fig. 4.7.

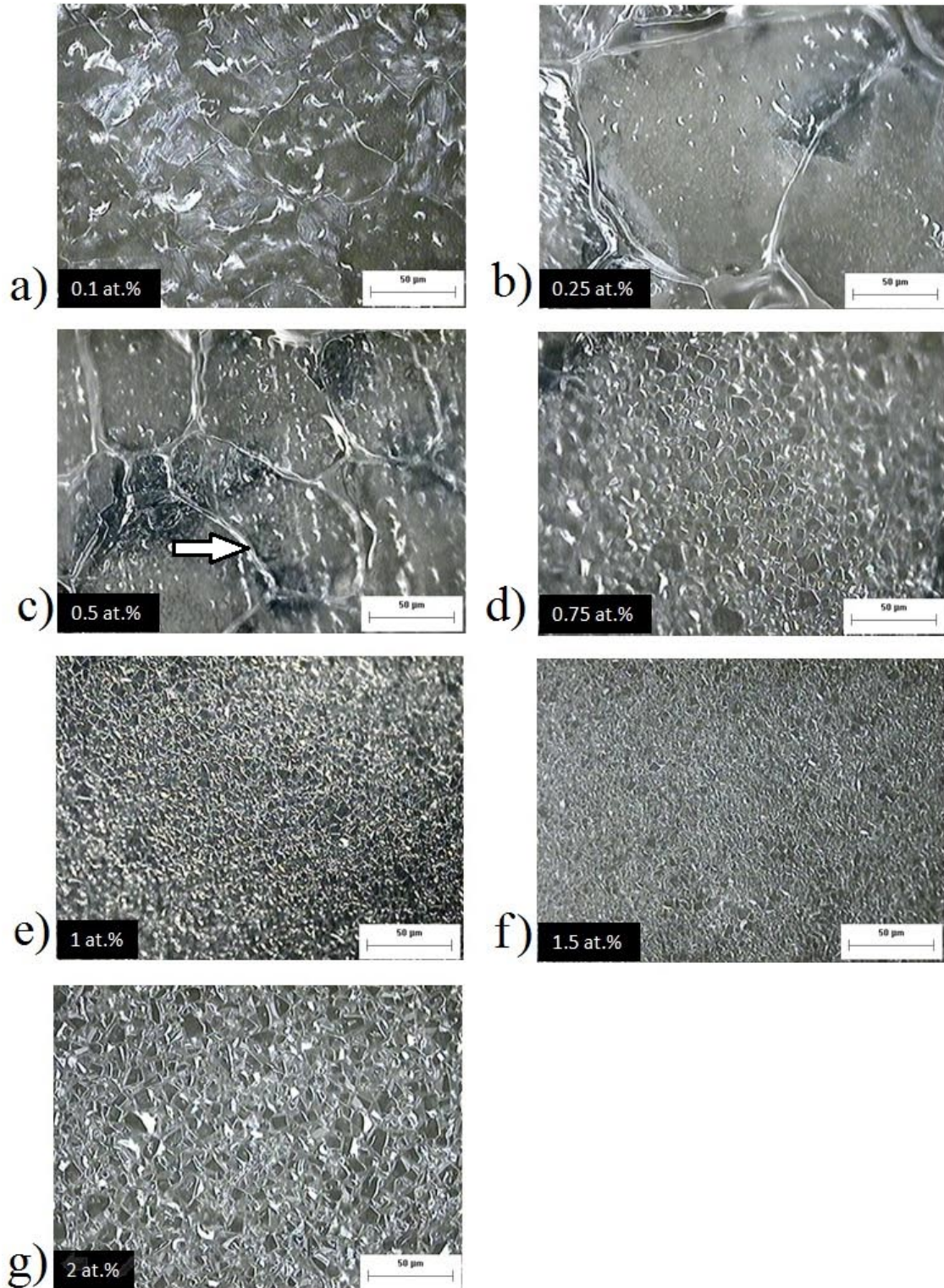


Figura 4.7 Aspecto granular de las pastillas de cerámico de BaTiO₃ dopado con Y a diferentes concentraciones de dopante de Y: a) 0.1 %at., b) 0.25 %at., c) 0.5 %at., d) 0.75 %at., e) 1.0 %at., f) 1.5 %at. y g) 2 %at. (muestras U). Se elaboraron a 1500 °C durante 1 h.

En la Fig. 4.7 se puede observar una tendencia de los granos a adquirir mayor tamaño a bajas concentraciones de itrio, y a volverse más finos cuando la cantidad de dopante es mayor. La disolución del ión Y^{3+} dentro del $BaTiO_3$ lleva al ión Ti^{4+} fuera del grano dentro de la región que rodea al grano como lo describe la Ec. (9). El tamaño promedio de grano decrece cuando la concentración de Y se incrementa ya que la incorporación de Y dentro del $BaTiO_3$ distorsiona la red cristalina, dificultando el crecimiento de la red a través del espacio, por lo tanto, más límites de grano aparecerán.

La Fig. 4.8 muestra los patrones de DRX para las muestras *U* descritas en la sección 3.2.1. Para todas las concentraciones de itrio, los picos observados corresponden a $BaTiO_3$ tetragonal (JCPDF 005-0626) excepto por el pico pequeño a 28.8° , el cual corresponde a una pequeña cantidad de la fase monoclinica $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (grupo espacial C2/c) que precipita. Es bien conocido que la fase $B6=Ba_6Ti_{17}O_{40}$ aparece como resultado de la reacción entre el TiO_2 , que se encuentra en exceso en las muestras *U*, y el $BaTiO_3$. La temperatura de fusión del B6 es $1320^\circ C$ y debido a que la temperatura de sinterización aplicada en las muestras *U* fue de $1500^\circ C$, esta fase (también llamada fase líquida) rodea los granos como se muestra con una flecha en la Fig. 4.7(c). Huang y Tuan reportaron que la fase líquida parece aumentar el crecimiento del grano [43].

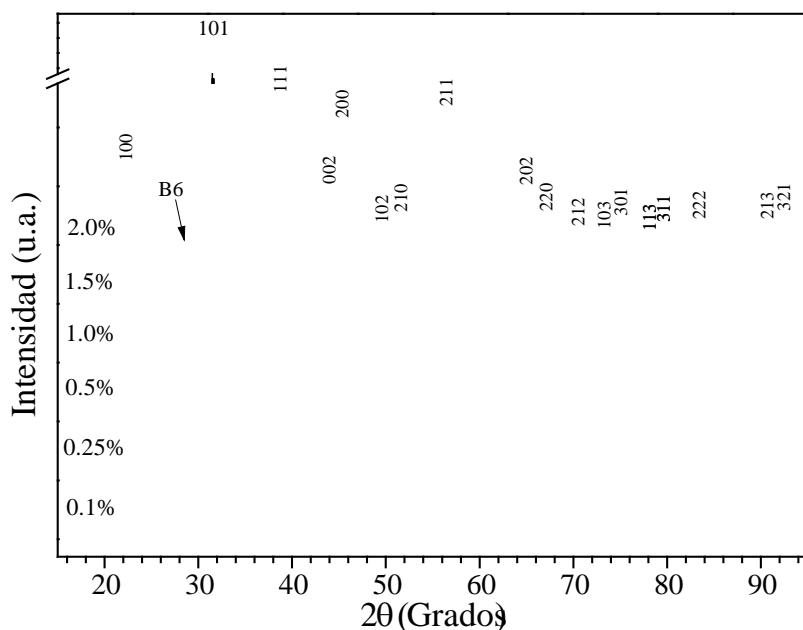


Figura 4.8 Patrones de DRX de las muestras *U* ($BaTiO_3$ dopado con diferentes concentraciones de itrio y con exceso de Ti en la reacción). Los picos correspondientes a la fase $B6=Ba_6Ti_{17}O_{40}$ se indican con una flecha. Las muestras se sinterizaron a $1500^\circ C$ durante 1 h.

Usando análisis por espectroscopía de dispersión de energía de la fase entre los granos (señalada mediante por una flecha en la Fig. 4.7(c)), se verificó que el porcentaje atómico de Ba, Ti y O corresponde aproximadamente al de la fase B6. Otras investigaciones también muestran que en cerámicos con baja concentración de itrio ($< 1\%$ at) la fase B6 aparece en los límites de grano [44] como se muestra en la Fig. 4.7(c) para las muestras tipo *U*.

La siguiente etapa de la investigación consiste en pesar los precursores en cantidades adecuadas para satisfacer el mecanismo de compensación (9) el cual está diseñado para que en el producto cerámico final no haya un exceso de Ti, por lo cual a esta serie de muestras se les ha denominado *C* (descompensadas). Las concentraciones de dopante elegidas en este caso sólo serán de 0.5, 1, 1.5 y 2% at. de Y porque nos interesa más estudiar el comportamiento de las muestras a altas concentraciones de Y cuando el tamaño de grano se vuelve más fino debido a que hay mucho más sitios de nucleación y poco crecimiento de grano. Igualmente, el tratamiento térmico se le hará a polvos y pastillas y después de esto las pastillas obtenidas se observaron mediante microscopía óptica para conocer el aspecto y el tamaño de los granos formados según el contenido de itrio en cada una de ellas. Estas imágenes se muestran en la Fig. 4.9.

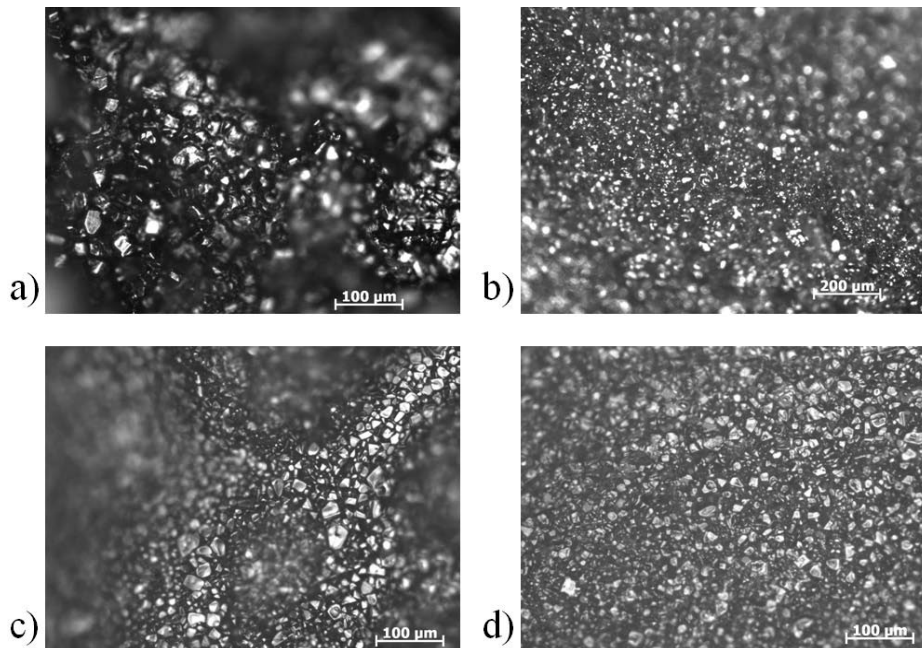


Figura 4.9 Aspecto granular de las pastillas de cerámico de BaTiO_3 dopado con Y a diferentes concentraciones de dopante de Y: a) 0.5 %at., b) 1.0 %at., c) 1.5 %at. y d) 2 %at. (muestras *C*). Se elaboraron a 1500 °C durante 1 h.

Se obtuvo también una serie de patrones de DRX para el grupo de muestras *C* que se muestran en la Fig. 4.10, las cuales son muy parecidas a las presentadas en la Fig. 4.8 excepto porque en estos difractogramas no aparece la fase $B6=Ba_6Ti_{17}O_{40}$.

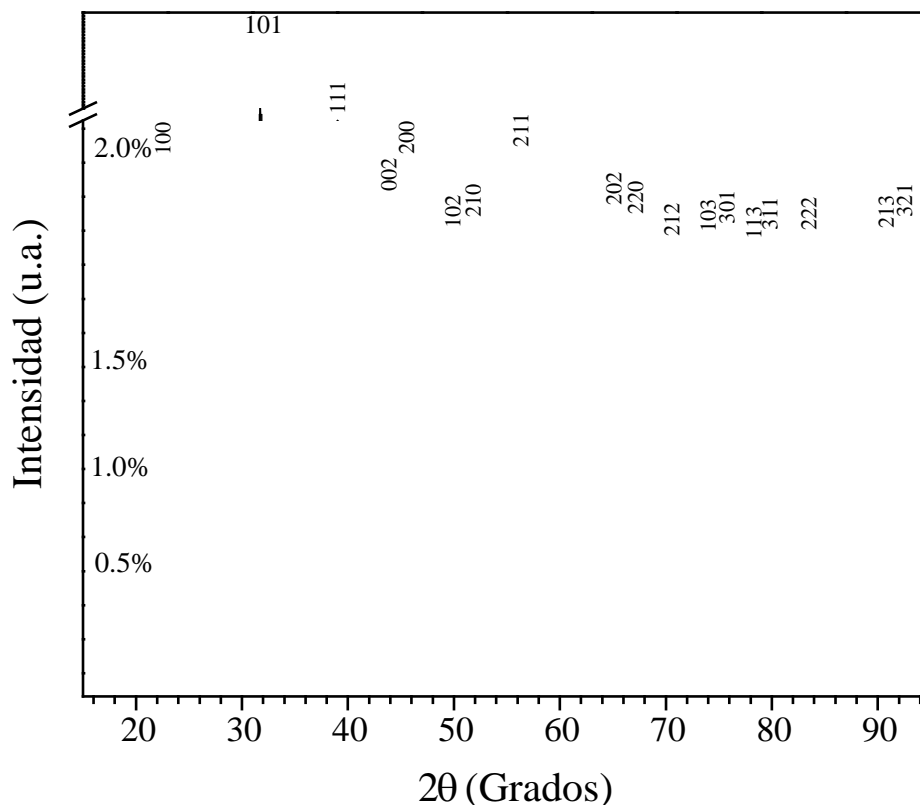


Figura 4.10 Patrones de DRX de las muestras *C* ($BaTiO_3$ dopado con diferentes concentraciones de itrio y sin exceso de Ti en la reacción). Las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.

El balance de masa usado en las muestras *C* (Ec. (10)) compensa la incorporación del soluto en la red de tal manera que no hay un exceso de TiO_2 como producto de la reacción. En este caso la fase líquida no es producida y la difusión es más baja que en las muestras *U*. El tamaño promedio de grano para ambos grupos de muestras se muestra en la Fig. 4.11. La fase líquida provee una trayectoria más rápida de transporte de masa de tal manera que los granos son más grandes en las muestras *U* que en las muestras *C* a bajas concentraciones de Y [43]. Por tanto, se espera que el Y se disuelva y distribuya mejor en las muestras *U* que en las muestras del grupo *C*. A altas concentraciones de Y, la reducción del tamaño de grano en las muestras *U* es un poco más grande que en las muestras *C*.

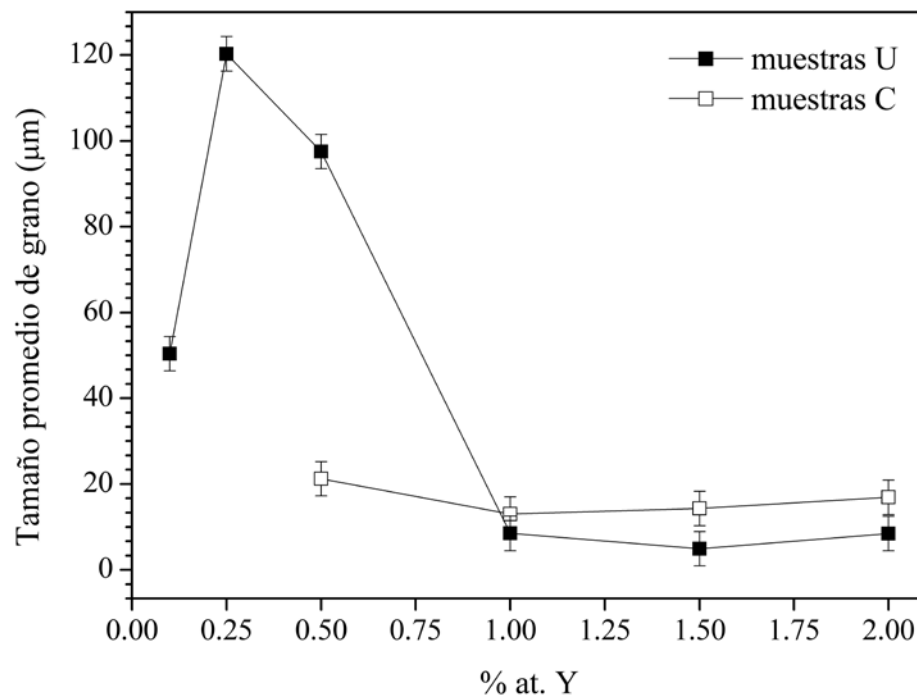


Figura 4.11 Tamaño promedio de grano del BaTiO_3 dopado con itrio como una función de la concentración de Y para las muestras *U* y *C*.

A temperatura ambiente, el BaTiO_3 tiene una estructura tetragonal caracterizada por parámetros de red a y c . Para las muestras *U* y *C* los parámetros de red de la fase BaTiO_3 se determinaron a partir de los resultados de DRX usando el método de refinamiento Rietveld. Un refinamiento Rietveld típico para el BaTiO_3 se muestra en la Fig. 4.12. Los puntos marcados con \times corresponden a los puntos experimentales, la línea continua es el ajuste Rietveld y la curva en la parte de abajo corresponde a la diferencia entre el análisis experimental y la curva ajustada mediante el refinamiento Rietveld.

Los valores de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria para ambos grupos de muestras (*U* y *C*) se presentan en las Figs. 4.13 y 4.14 respectivamente. En ambos tipos de muestras, los cambios en c como una función de la concentración de Y resultaron mayores que los cambios en a , revelando el carácter asimétrico de los enlaces químicos. El volumen de la celda unitaria de las muestras descompensadas *U* se incrementa según la concentración de Y se incrementa (Fig. 4.14), sugiriendo que los iones Y^{3+} reemplazan a los iones Ti^{4+} en la red del BaTiO_3 debido a que el tamaño iónico del Y^{3+} (0.101 nm) es más grande que el tamaño iónico del Ti^{4+} (0.068 nm). Este resultado apoya la hipótesis de que la sustitución del Ti^{4+} es favorecida termodinámicamente sobre la sustitución del Ba^{2+} . Si los iones de Ba^{2+} (0.135 nm) fueran sustituidos, entonces la celda unitaria del BaTiO_3 se volvería más pequeña [34].

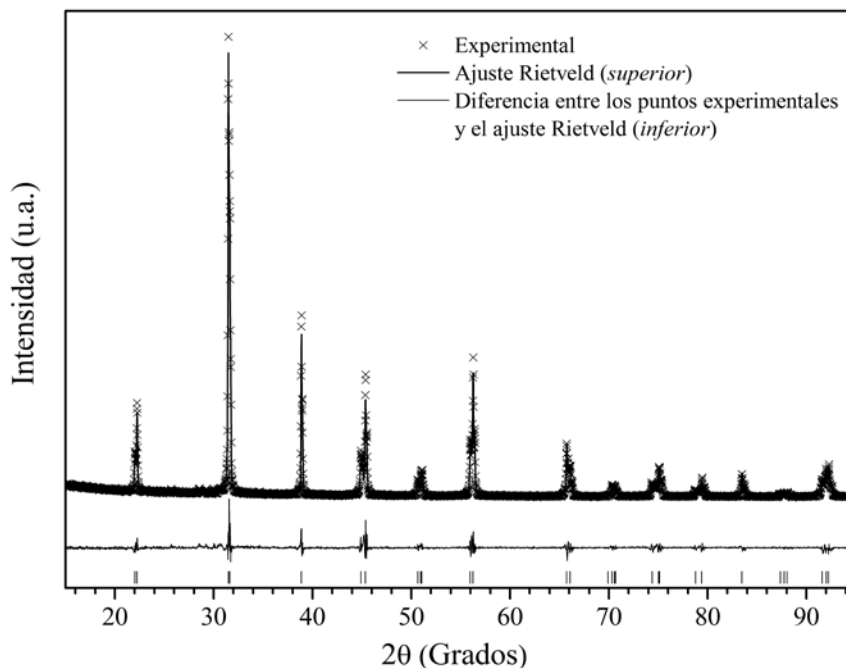


Figura 4.12 Refinamiento Rietveld típico para el BaTiO₃. Este refinamiento corresponde a la muestra C dopada con 1.0 %at Y sinterizada a 1500 °C durante 1 h.

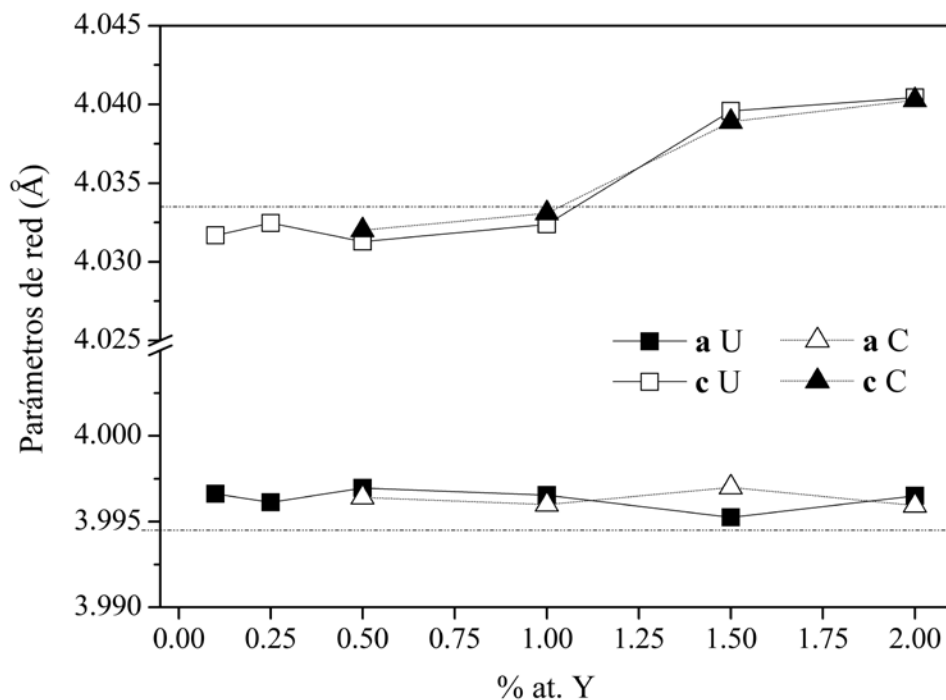


Figura 4.13 Parámetros de red del BaTiO₃ dopado con Y como función de la concentración del Y para las muestras U (a -■, c -□) y las muestras C (a -△, c -▲). Todas las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h. Los valores de los parámetros de red del BaTiO₃ puro ($a=3.9945$ Å, $c=4.0335$ Å) se representan con líneas punteadas como referencia.

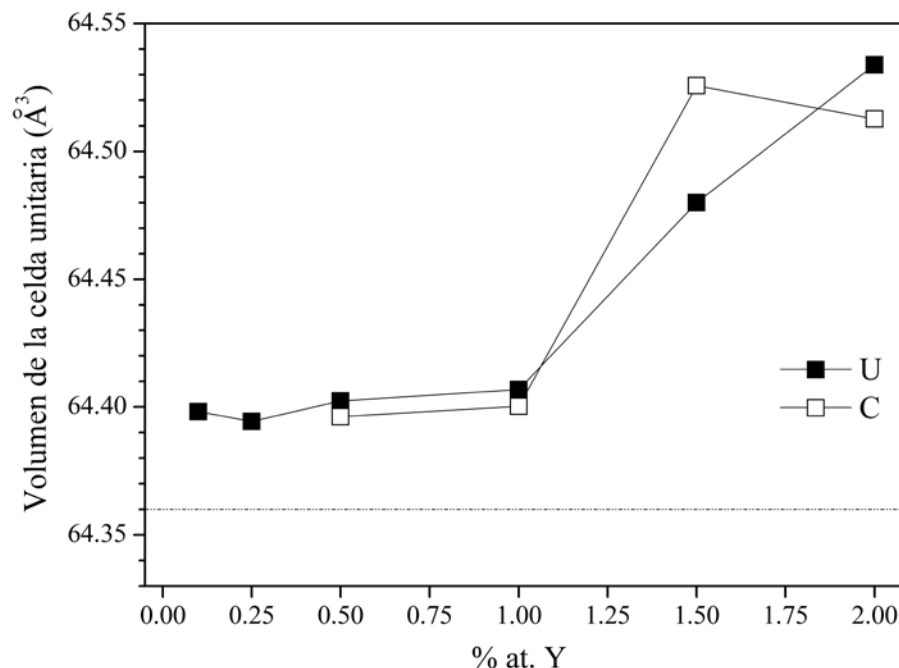


Figura 4.14 Volumen de la celda unitaria del BaTiO_3 dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras *U* (■) y las muestras *C* (□). Todas las muestras se sintetizaron a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. El tamaño de la celda unitaria del BaTiO_3 puro ($V=64.36\text{ \AA}^3$) se representa con una línea punteada como referencia.

El balance de masa usado en la Ec. (9) se ha diseñado para permitir que los iones Y^{3+} sustituyan (o “elijan”) al Ti^{4+} y/o al Ba^{2+} y, como se muestra en la Fig. 4.14, el Ti^{4+} fue sustituido preferencialmente por iones de Y^{3+} en la red debido a que el volumen de la celda tiende a hacerse grande. Por tanto, la reacción propuesta en la Ec. (11) parece no ocurrir. El balance de masa elegido para elaborar las muestras *C* (Ec. (10)) también produce sustitución de Ti^{4+} pero evita la presencia o exceso de TiO_2 en los productos.

En las Figs. 4.15-4.17 se muestran las propiedades eléctricas de ambos grupos de muestras. La Fig. 4.15 muestra que la diferencia en conductividad entre los grupos *U* y *C* puede ser el resultado de una mayor difusión en el grupo *U* debido a la presencia de la fase líquida. En el grupo *U* se observa un decremento en la conductividad eléctrica cuando la cantidad de dopante se incrementa. Ya que los resultados en la Fig. 4.14 sugieren que se lleva a cabo sustitución de Ti^{4+} , los valores relativamente altos de conductividad (Fig. 4.16) pueden ser explicados con el mecanismo de compensación descrito por la Ec. (A.3), esto es, huecos en la red que actúan como portadores de carga. La fase B6 presente en las muestras *U* debe influenciar la conductividad; sin embargo, esta influencia no está aún clara.

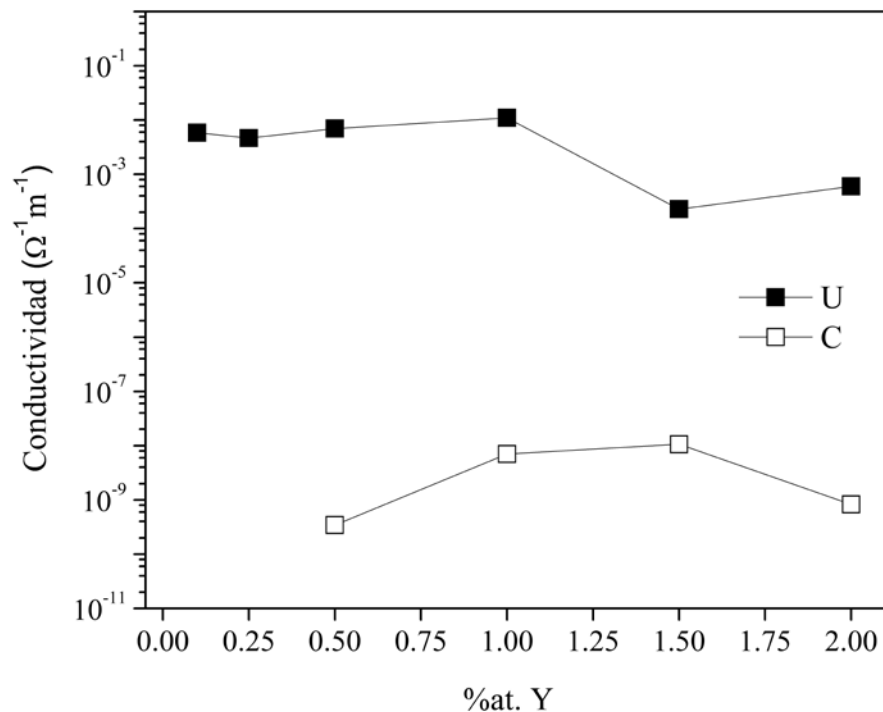


Figura 4.15 Conductividad eléctrica del BaTiO₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U (■) y las muestras C (□). Las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.

Portadores de carga tales como los huecos son fácilmente polarizables; por tanto, la constante dieléctrica k es muy alta (Fig. 4.16) aunque el factor de disipación también se incrementa (Fig. 4.17) debido a corrientes de fuga. La fase B6 es un dieléctrico con $k \sim 57-55$ dentro del rango de los 40-400°C [45]. En ambos grupos de muestras, a concentraciones de Y más grandes que 1.0 %at., la conductividad decrece (Fig. 4.15), lo cual sugiere que el mecanismo de compensación descrito en la Ec. (A.4) se vuelve más importante debido a que este mecanismo no involucra portadores de carga. En este caso, es más difícil polarizar la estructura y el valor de k decrece. A altas concentraciones de Y el tamaño de grano reduce de tamaño aunque los granos no son tan pequeños como para evitar la formación de dominios ferroeléctricos a 90°. Así pues, la influencia del tamaño de grano en la magnitud de k es considerada marginal [46]. El incremento inicial del factor de disipación en las muestras C (Fig. 4.17) puede ser controlado por portadores de carga generados por el mecanismo de compensación de la Ec. (A.3). Una vez que el mecanismo de compensación (A.4) domina, el factor de disipación decrece. En el caso de las muestras C, los portadores de carga parecen ser la principal fuente de pérdidas a bajas concentraciones de Y (< 0.5%). A más altas concentraciones ocurre generación de calor. La diferencia de comportamiento entre las curvas de las muestras U y C sugieren que la fase líquida está jugando un papel importante.

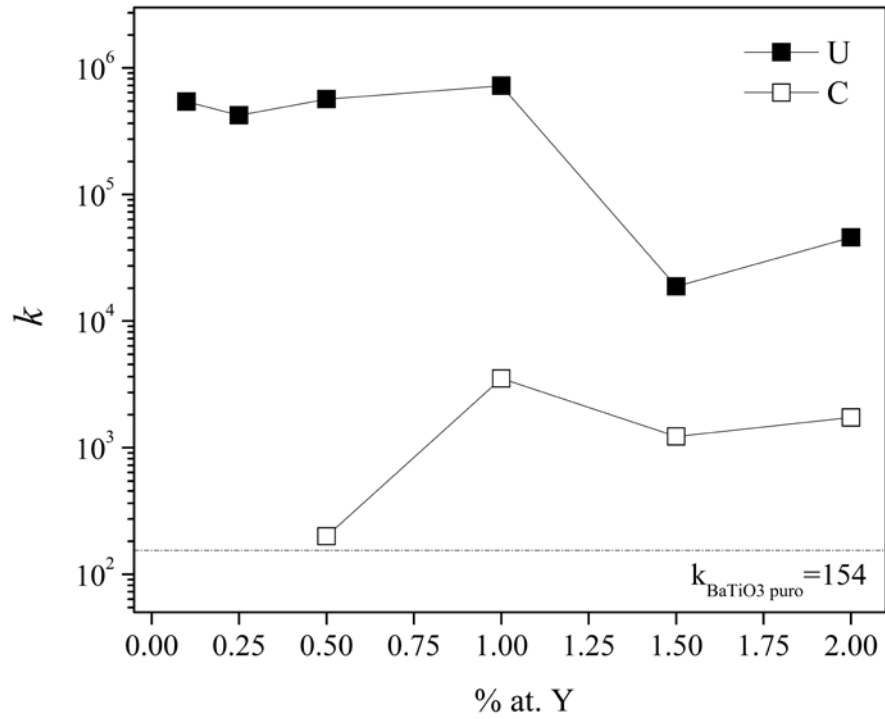


Figura 4.16 Constante dieléctrica del BaTiO₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U (■) y las muestras C (□). Las muestras se sinterizaron a 1500 °C durante 1 h.

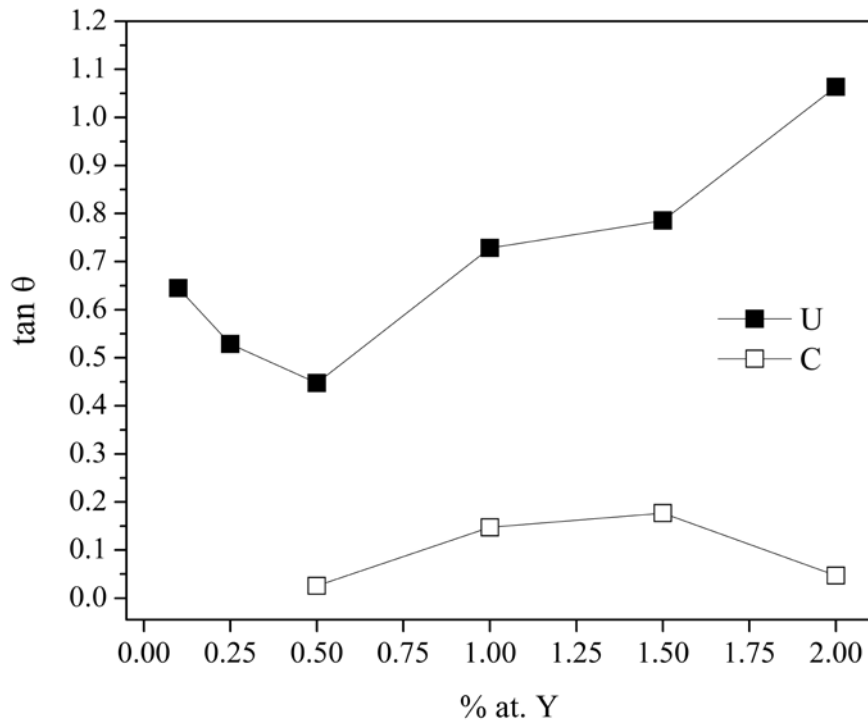


Figura 4.17 Factor de disipación del BaTiO₃ dopado con Y como función de la concentración de Y para las muestras U (■) y las muestras C (□). Las muestras se sinterizaron a 1500 °C por 1 h.

Finalmente, y en base a los resultados de este análisis, se ha determinado que el $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{O}_3$ (es decir, BaTiO_3 dopado con 1 %at. de Y) es la mejor concentración de dopante que le provee al BT valores más elevados de k , además de valores de s y $\tan \delta$ aceptables para aplicaciones de aislamiento eléctrico. Por esto, será la concentración de dopante que se utilizará para elaborar BaTiO_3 dopado en lo que resta del trabajo de investigación.

4.4 Ácidos carboxílicos como compatibilizadores de la interface cerámico/polímero.

Tomando como referencia la información reportada y los valores obtenidos mediante el software de modelación molecular ACD/ChemSketch, se han determinado tamaños de ocupación molecular para cada uno de los ácidos carboxílicos usados como surfactantes. En el Apéndice B se muestra un esquema de las moléculas de cada uno de los AC empleados y en la Tabla 4.2 se reportan sus valores de ocupación molecular. Se observa que son muy similares excepto en el caso del EDTA ya que es una molécula mucho más compleja.

Tabla 4.2 Ocupación molecular de los ácidos carboxílicos empleados.

Ácido	Ocupación molecular (nm^2)
Ácido Esteárico	0.2087
Ácido Láurico	0.2086
Ácido Oleico	0.2089
EDTA	1.2337

Como se explicó en la sección 3.2.3, se estudió el efecto de cuatro diferentes AC que modifican la superficie del BT antes de agregarlo al silicón. Se espera que el grupo carboxilo de los AC se adsorba en la superficie del cerámico y que su cadena de carbonos se integre a la cadena de siloxanos del silicón. Para esto se escaló el sistema cerámico/surfactante/polímero con pastillas de BT recubiertas con una capa de hule silicón y un recubrimiento intermedio de ácido carboxílico como compatibilizador. Se determinó la constante dieléctrica a 1 kHz de estos sistemas encontrándose los valores que se muestran en la Fig. 4.18.

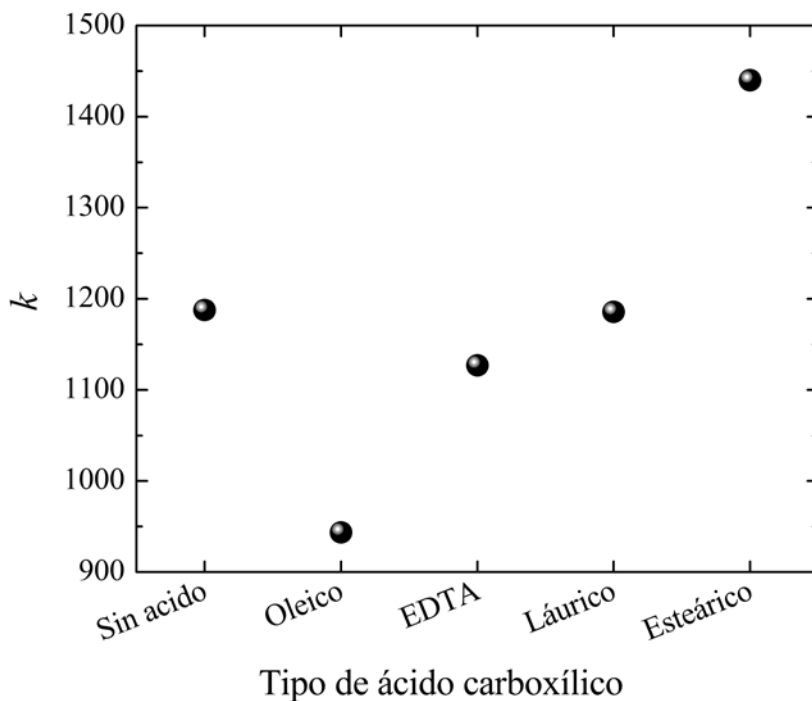


Figura 4.18 Efecto de diferentes ácidos carboxílicos en la k de sistemas cerámico/surfactante/silicón a 1 kHz.

En la Fig. 4.18 se observa que el AE eleva por sí sólo la k del sistema silicón/cerámico/silicón lo cual concuerda con resultados obtenidos en trabajos previos [36] donde se ha encontrado que ácidos carboxílicos con cadenas más largas mejoran la constante dieléctrica de los compósitos más eficientemente y proveen una mejor dispersión del cerámico en la matriz polimérica. En este caso, el AE posee la cadena de carbonos más larga (16 carbonos) e incrementa apreciablemente la k del compósito, por lo cual será el elegido para elaborar los compósitos en lo futuro. Como ya establecimos que la carga óptima de BT para preservar las propiedades aislantes y mecánicas del silicón es de 30% vol., los compósitos se harán con esa cantidad de relleno funcionalizado con AE. Se calculó la cantidad teórica de AE que debe disolverse en el hexano para funcionalizar al 100% la superficie de este polvo. Adicionalmente, para estudiar el efecto del AE en la k del polvo, se disolvieron en hexano cantidades menores y mayores (desde 0 hasta 2.33 veces la cantidad teórica para recubrir el polvo) y comprobar si la cantidad teoría es la más apta o ya experimentalmente se puede determinar otra cantidad. Estos resultados se muestran en la Fig. 4.19.

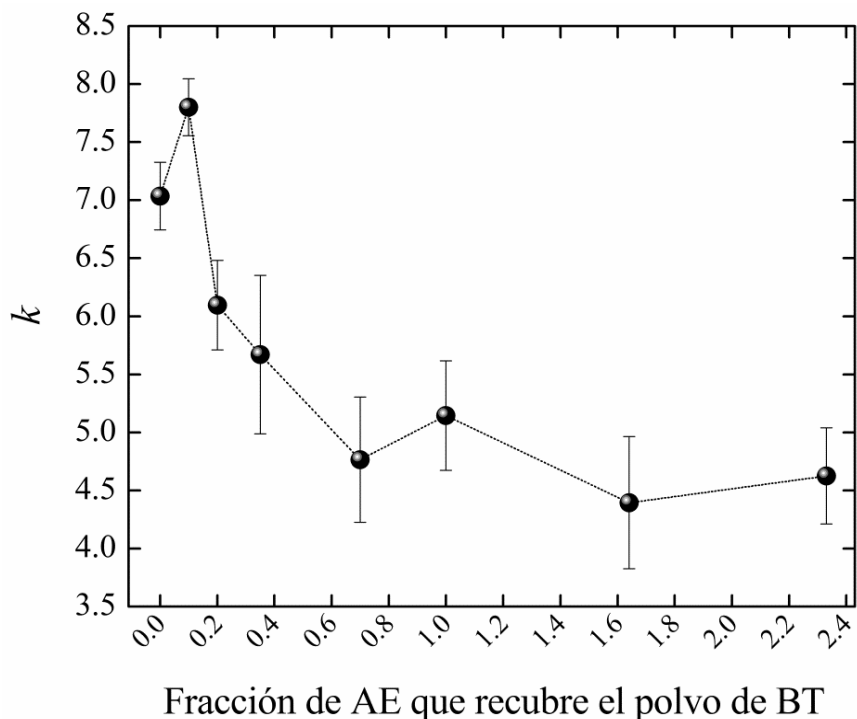


Figura 4.19. Modificación de la k de los compósitos a 30% vol. de relleno según la cantidad del AE que recubre la superficie del polvo de BT.

En la Fig. 4.19 se observa que al agregar el equivalente a un 10% de la cantidad de AE que teóricamente recubriría la superficie total del polvo se produce una elevación en la k del compósito. Esto puede deberse a alguna imprecisión en el cálculo de la cantidad de surfactante ya que se ha considerado que el polvo de BT posee una morfología esférica y que no se forman aglomerados. En este caso, el área superficial sería menor y la cantidad agregada de surfactante excesiva.

Habiendo ya definido al AE como el surfactante más adecuado, se elaboró BT puro y BTY (dopado) con 1% at. de Y mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2.1. Los valores característicos del BT y BTY así preparado se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Propiedades del BT y BTY (1% at. Y, 1kHz).

Cerámico	k	$\tan \theta$	$\sigma (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	Tamaño de grano (nm)
BT puro	1470	0.0367	1.338×10^{-6}	323
BT dopado	3523	0.0594	7.134×10^{-7}	435

Estos polvos se modificaron con AE y con ellos se elaboraron compósitos de silicón RTV-615 con un 30% vol. de relleno obteniéndose los resultados de la Tabla 4.4 en la cual se observa una mejoría en la k de los compósitos cuando se modifica el tratamiento del cerámico. Existe un cierto aumento en la $\tan \theta$ cuando se introducen el AE y el dopante aunque no es tan considerable respecto a los compósitos elaborados con BT puro sin funcionalizar. En trabajos previos se ha determinado que este incremento de la pérdida dieléctrica no es dependiente de la longitud de la cadena del surfactante [36]. Por otra parte, la introducción del AE y el dopante de Y no incrementan considerablemente la σ de los compósitos, lo cual es ventajoso debido a la aplicación como aislante que se les pretende dar a los compósitos.

Tabla 4.4 Propiedades de compósitos elaborados con BT, BTY y AE (1% at. Y, 1kHz).

Compósito	k	$\tan \theta$	$\sigma (\Omega \cdot m)^{-1}$
BT+RTV	6.91	0.0140	6.25×10^{-9}
BT+AE+RTV	8.74	0.0157	7.64×10^{-9}
BTY+RTV	9.00	0.0162	6.36×10^{-9}
BTY+AE+RTV	9.17	0.0157	5.32×10^{-9}

Como una muestra del efecto del surfactante en la elaboración de los compósitos, las Figs. 4.20(a) y (b) son dos imágenes de la superficie de los compósitos donde se aprecia la calidad de la dispersión del BT cuando se utiliza cerámico sin modificar (Fig. 4.20(a)) y cuando se ha funcionalizado su superficie (Fig. 4.20(b)). Se observa que la introducción de AE mejoró grandemente la dispersión del relleno y disminuyó la porosidad del compósito.

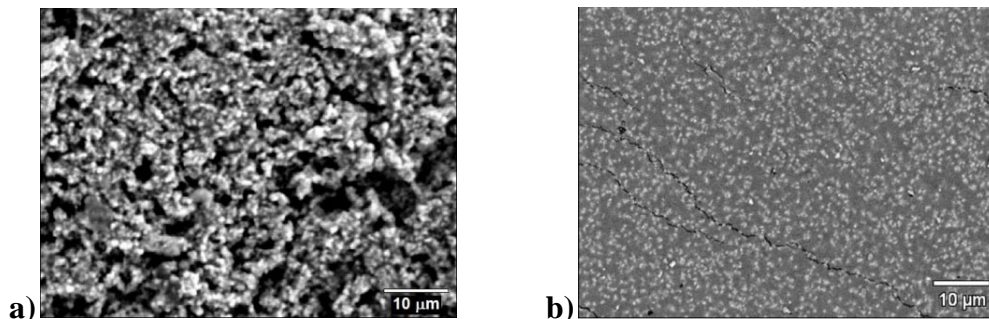


Figura 4.20 Aspecto de la dispersión superficial de un 30 % vol. de BT en la matriz de silicón. a) BT+RTV, b) BT+AE+RTV.

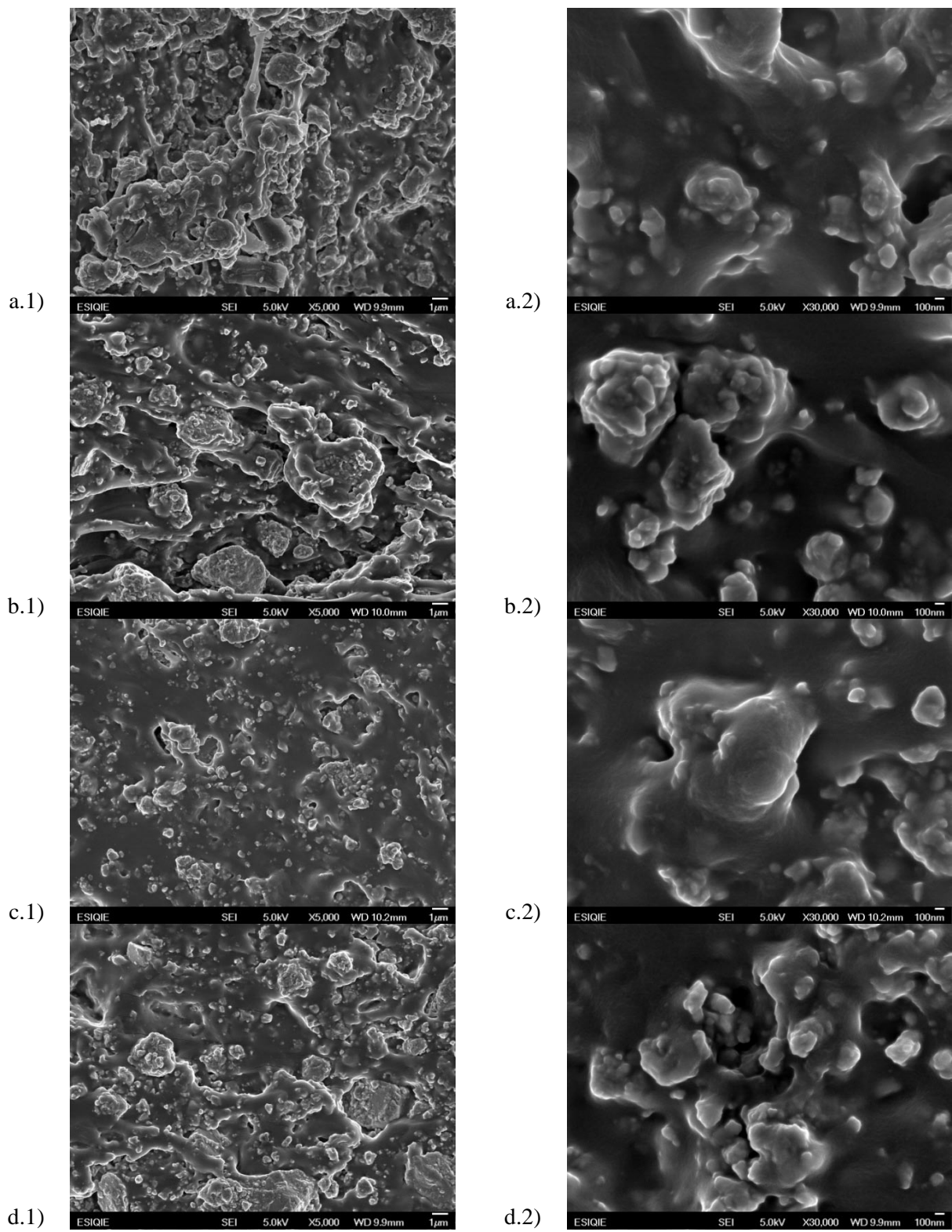


Figura 4.21 Aspecto de la dispersión de un 30 %vol. de BT y BTY en la matriz de silicón. *a)* BT+RTV, *b)* BT+AE+RTV, *c)* BTY+RTV y *d)* BTY+AE+RTV.

Haciendo observaciones transversales, en las Figs. 4.21(a)-(d) se puede apreciar la calidad de la dispersión de los polvos en los cuatro casos haciendo un corte transversal a las muestras. Las figuras del lado izquierdo corresponden a la imagen general (x5,000) del material donde se pueden ver los polvos y aglomerados de BT y BTY de distintos tamaños inmersos en la matriz de hule silicón, y en las figuras del lado derecho se puede apreciar un acercamiento a la zona cerca de la interfaz cerámico/polímero (x30,000).

De las imágenes de las Figs. 4.21(a) se puede observar que la dispersión general del polvo en el compósito tiene distintos aspectos. Es evidente un cierto grado de porosidad en las muestras y lo atribuimos a una necesidad mejorar la técnica de mezclado del polvo en el silicón y a que debemos llevar a cabo periodos de degasificación mucho mayores.

4.5 Elaboración de compósito con propiedades optimizadas

Se elaboró un compósito que se considera el resumen de los mejores resultados obtenidos durante el trabajo de investigación. Este material se fabricó con polvo cerámico de BTY (tamaño de grano promedio de 417 nm, $k=79,588$) y se funcionalizó con AE según los resultados de la sección 4.3. Se hizo un corte transversal de una de las muestras y se obtuvieron micrografías de microscopio electrónico de barrido para observar el aspecto de la distribución final del polvo funcionalizado en la matriz de silicón que se muestran en la Fig. 4.22.

En la Fig. 4.22 (a) se puede apreciar una dispersión del polvo mucho más uniforme si es comparado con las dispersiones de las Figs. 4.21, además el tamaño de los aglomerados ya no es tan grande y es mucho más uniforme, la porosidad también es menor y en general el aspecto del material es mucho más uniforme. En la Fig. 4.22 (b) se observa una partícula independiente de polvo cerámico y sobre ella se pueden identificar pequeños puntos de tono más claro que podemos suponer que es el ácido esteárico que ha recubierto el polvo. Después de caracterizar el material compósito obtenido se obtuvieron las propiedades eléctricas mostradas en la Tabla 4.5.

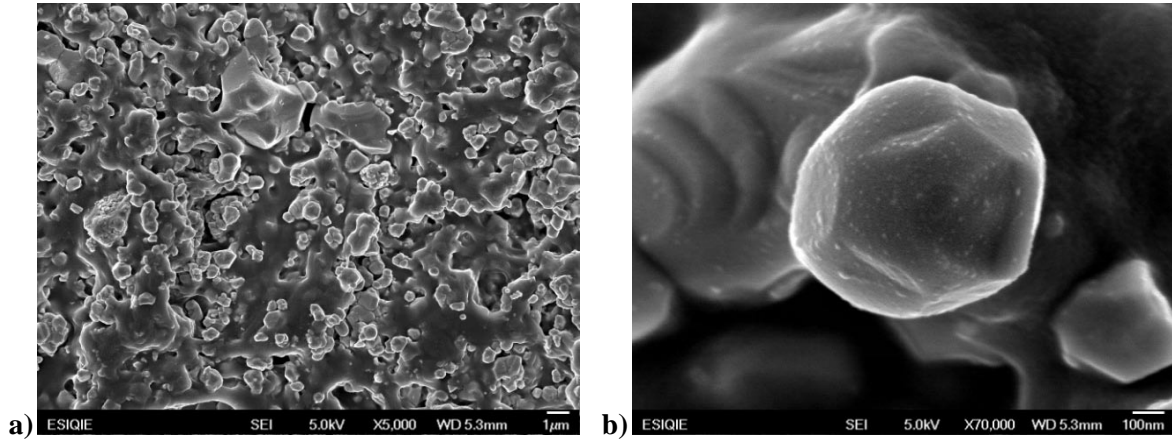


Figura 4.22 Aspecto de la dispersión de un 30 % vol. de BTY funcionalizado con AE en la matriz de silicón RTV-615. *a)* Imagen general de la dispersión a x5,000 y *b)* acercamiento a partícula funcionalizada a x70,000.

De la Tabla 4.5 se puede concluir que un buen dopado aunado a una correcta funcionalización del polvo mediante ácido esteárico y una mejor degasificación de la mezcla genera un material con características adecuadas para aislamiento eléctrico. Cabe mencionar que, sin duda, el valor de la constante dieléctrica de este material es señal de que el método empleado para la elaboración del compósito mejoró significativamente.

Tabla 4.5 Propiedades eléctricas del compósito final.

Propiedad	Valor
k	12
tan θ	0.0105
σ	$7.139 \times 10^{-9} (\Omega \cdot m)^{-1}$
ρ	$1.401 \times 10^8 \Omega \cdot m$

5. SIMULACIÓN

En esta sección se analiza, mediante simulación el desempeño de los materiales compósitos elaborados en los dos tipos de sistemas descritos en la sección 3.4.2.

5.1 Simulación bajo tensión nominal

Para estas simulaciones se ha considerado un pico de voltaje fase a tierra. La componente tangencial del campo eléctrico (E_t) a lo largo de la superficie de la boquilla (distancia de fuga), del extremo energizado al herraje conectado a tierra, se grafica en la Fig. 5.1 suponiendo que está recubierto con el silicón RTV-615 puro y también con el compuesto hecho con 30 % vol. de relleno de BTY ($k=10.61$).

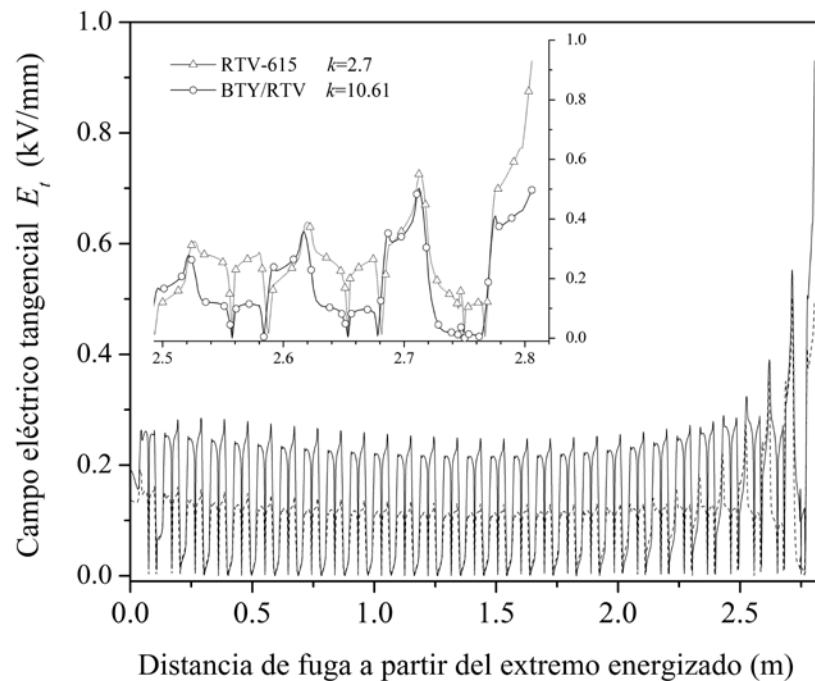


Figura 5.1 Campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie de la boquilla (y detalle del extremo a tierra) para silicón RTV-615 puro y para el compuesto BT/RTV.

La componente tangencial se reduce sobre toda la superficie de la boquilla cuando se utiliza el compuesto BTY/RTV. El detalle en la Fig. 5.1 muestra la reducción del campo eléctrico en la región cercana al extremo conductor conectado a tierra.

En la Fig. 5.2 se muestra el E_t a lo largo de la superficie de la barra aisladora de suspensión suponiendo primero que está cubierto por silicón puro y después por este mismo compuesto BTY/RTV ($k=10.61$). En este caso, el E_t se reduce sólo ligeramente cerca del extremo energizado así como se muestra en el detalle.

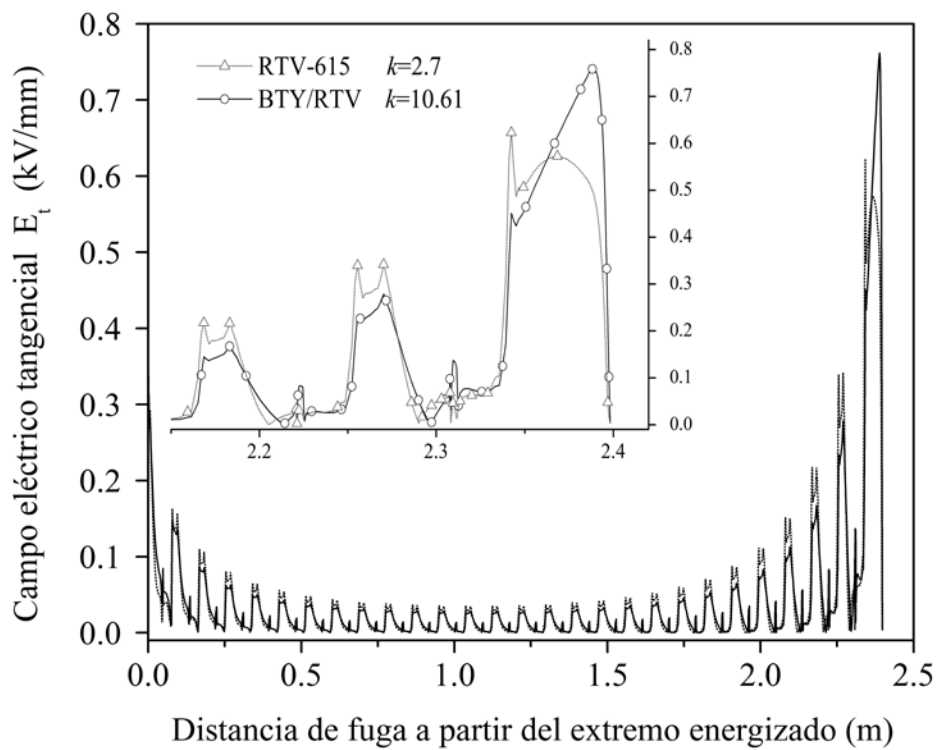


Figura 5.2 Campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie de la barra aisladora de suspensión (y detalle del extremo energizado) para silicón RTV-615 puro y para el compuesto BTY/RTV.

5.2 Simulación bajo impulso de rayo

Las sobretensiones transitorias son un factor importante en el diseño eléctrico de los aisladores de alta tensión. La fortaleza eléctrica bajo este tipo de sobretensiones depende principalmente de la distancia de arco seco [47]. Para verificar si la k de los compósitos puede modificar la distribución del campo

eléctrico a lo largo de la distancia de arco seco, se realizó una simulación en el dominio del tiempo considerando un voltaje de impulso de rayo. El pico del voltaje ocurre a $1.2/50 \mu\text{s}$ y el impulso es de 450 kV. La componente tangencial del campo eléctrico a lo largo de la distancia de arco seco en el extremo metálico conectado a tierra se muestra en la Fig. 5.3 considerando nuevamente ambos materiales, el hule silicón RTV-615 y el compósito BTY/RTV al mismo instante de tiempo $t = 1.2 \mu\text{s}$.

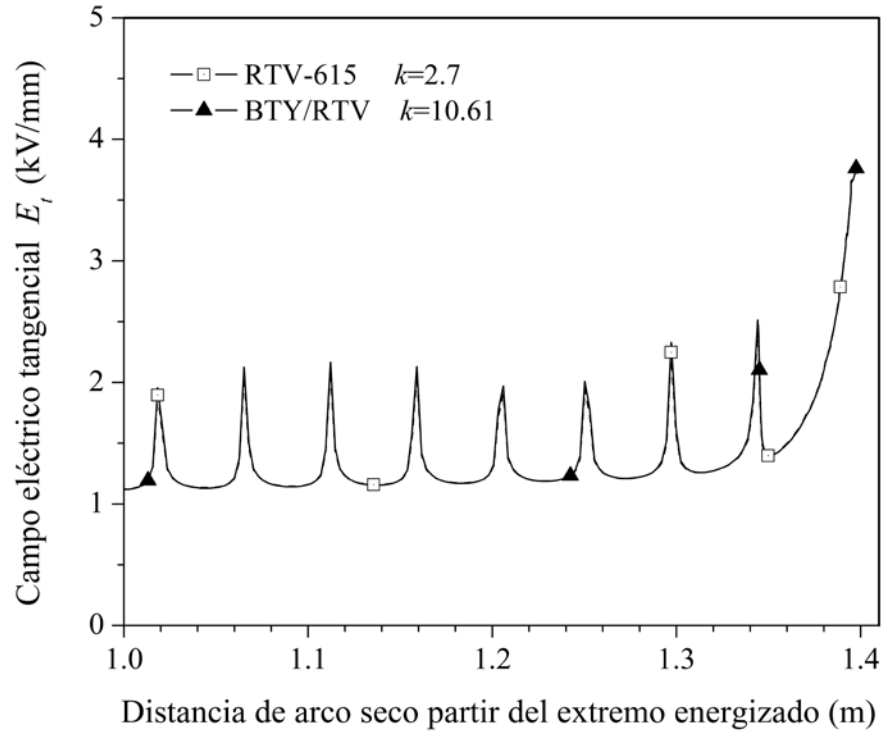


Figura 5.3 Campo eléctrico tangencial a lo largo de la distancia de arco seco de la boquilla de transformador en la zona cercana al extremo a tierra a $t = 1.2 \mu\text{s}$ para silicón RTV-615 puro y el compósito BTY/RTV.

En realidad en este caso no se puede observar ninguna diferencia apreciable en el desempeño de ambos materiales lo cual sugiere que para esta elevación de la tensión llevada a cabo en un tiempo tan corto, los materiales no son capaces de controlar el campo eléctrico cuando son aplicados en boquillas de transformador. Se observa algo diferente en el caso de los aisladores de suspensión en el cual se obtiene una reducción del campo eléctrico a lo largo de la distancia de arco seco al aplicar el compósito BTY/RTV así como se muestra en la Fig. 5.4.

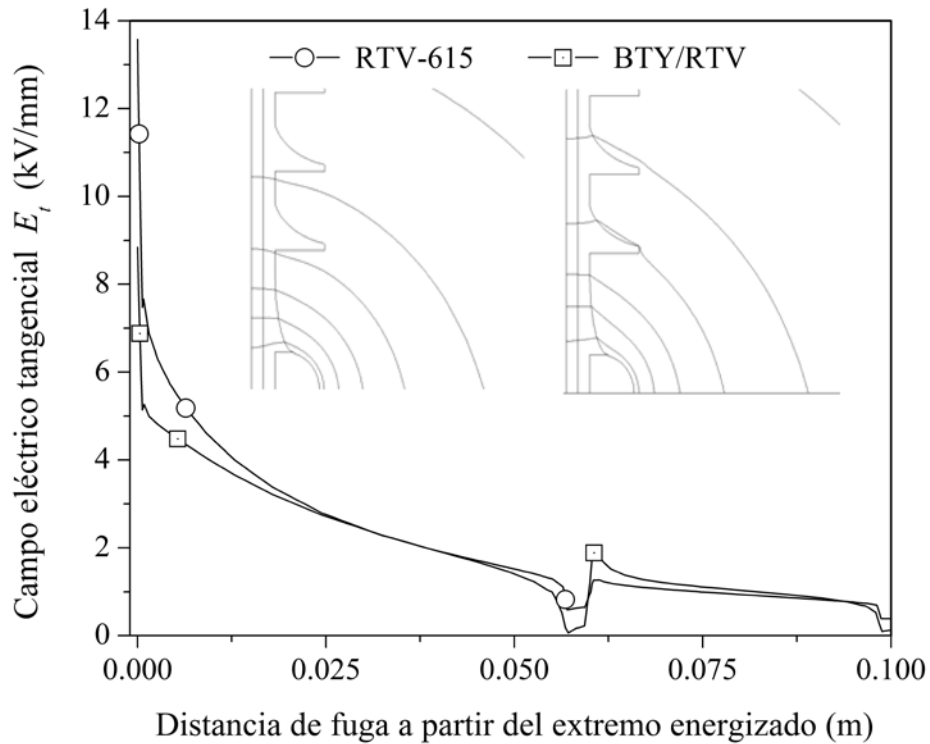


Figura 5.4 Campo eléctrico tangencial a lo largo de la distancia de arco seco de barra aisladora de suspensión empezando en la zona cercana al extremo energizado a $t = 1.2 \mu\text{s}$ para silicón RTV-615 puro y el compuesto BTY/RTV. Detalle de líneas equipotenciales.

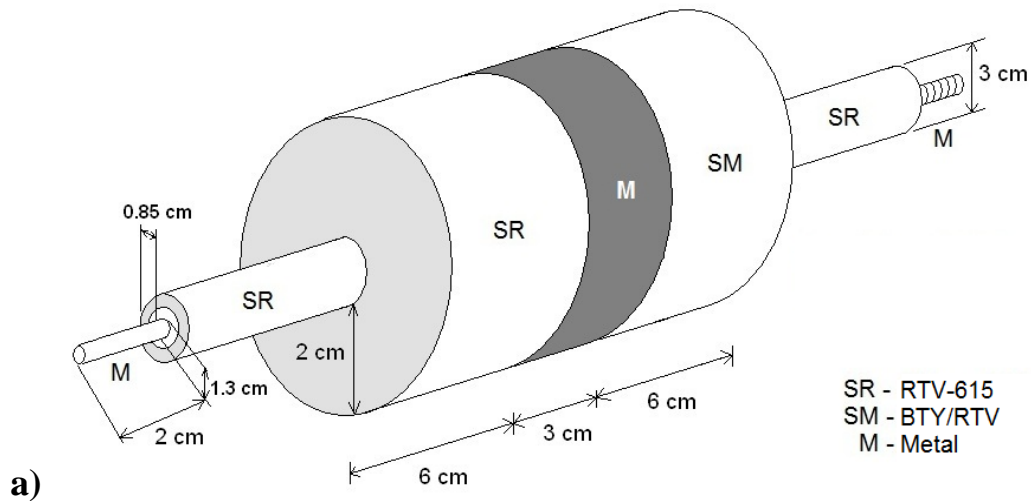
En el detalle superior de la Fig. 5.4 se muestran las líneas equipotenciales alrededor del primer faldón cercano al herraje energizado considerando que se tiene silicón RTV-615 y el material compuesto elaborado.

5.3 Control de esfuerzos eléctricos en boquillas de transformador

Las boquillas de transformador se utilizan en los equipos de alta tensión para llevar a los conductores a alto voltaje a través de una estructura a potencial a tierra. Para poder controlar los esfuerzos eléctricos sobre la superficie de las boquillas, una de las técnicas más comúnmente aplicadas es el uso de un sistema capacitivo modulador. Las boquillas moduladas capacitivamente pueden ser producidas con pequeños diámetros sin que se concentren los esfuerzos eléctricos sobre la superficie del recubrimiento aislador cercano al extremo conectado a tierra. La modulación de los esfuerzos eléctricos en boquillas usando materiales de k alta ha sido propuesta en algunos trabajos previos para prevenir el arco eléctrico por banda seca sobre la superficie del material del recubrimiento ya que se puede modificar

la dirección del campo eléctrico en base al principio de refracción dieléctrica entre dos medios de diferentes permitividades reduciendo de esta manera la magnitud de la componente del campo a lo largo de la superficie.

Utilizando hule silicon RTV-615 puro en un lado y el compuesto elaborado en la experimentación de la sección 4.4, se elaboró un sistema que pretende emular una geometría muy simplificada de la zona cercana al extremo energizado de una boquilla considerando que los recubrimientos aledaños son, en un caso, silicón puro RTV-615 y, por el otro lado, el compuesto BTY/RTV elaborado con $k = 12$. En las Figs. 5.5 (a) y (b) se muestra el dispositivo elaborado y el diseño utilizado para su simulación.



a)



b)

Figura 5.5 Sistema elaborado con una geometría simplificada del extremo a potencial de tierra en una boquilla de transformador de $115 \text{ kV}_{\text{RMS}}$. a) Diseño y dimensiones y b) sistema terminado.

En el dispositivo de las Figs. 5.5 (a) y (b) un conductor central energizado se encuentra aislado por una capa de hule silicón y se hace pasar a través de un electrodo a tierra. En uno de los lados del electrodo a tierra se aplica un recubrimiento cilíndrico del compuesto elaborado con k alta, en el otro lado se hace lo mismo pero se utiliza silicón puro RTV-615. El perfil de voltajes a lo largo de cada uno de las capas aisladoras se simuló aplicando el método de elemento finito utilizando COMSOL Multiphysics® 4.3 a un voltaje de 10 kV y los resultados se presentan en la Fig. 5.6.

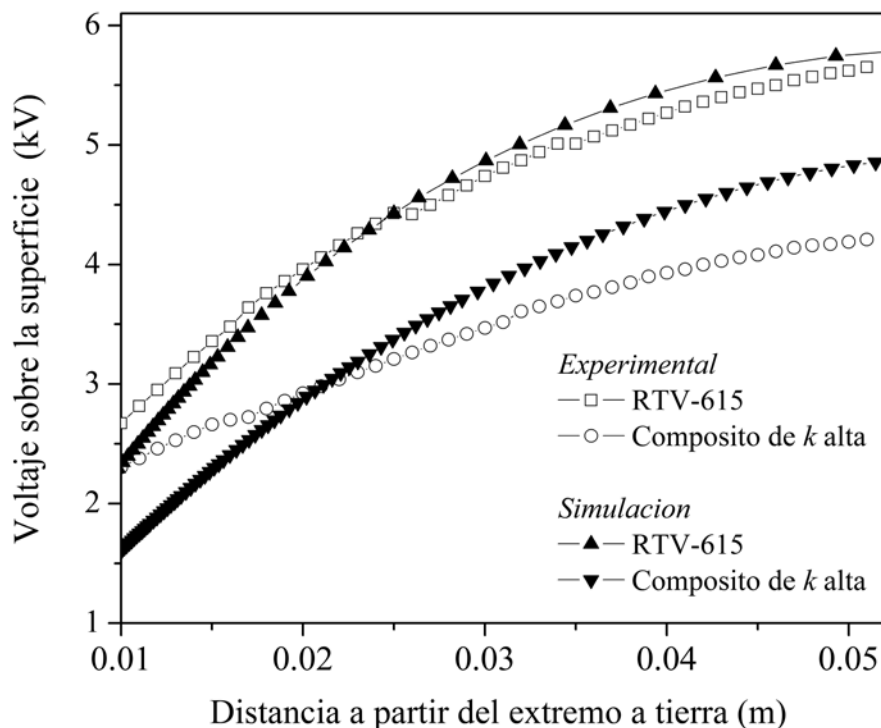


Figura 5.6 Distribución de voltaje a lo largo de las capas de compuesto y silicón puro del sistema de la Fig. 5.5. Se muestran las curvas experimentales y las simuladas aplicando una tensión de 10 kV.

En la Fig. 5.6 se puede ver como el voltaje incrementa gradualmente a lo largo de la superficie de los materiales y como en el lado del compuesto el incremento presenta una pendiente más baja lo cual define un campo eléctrico más bajo sobre la superficie. Los perfiles del voltaje en los dos lados fueron medidos usando un voltmetro electrostático de 20 kV AC y los resultados son los que se muestran en la Fig. 5.6. Los valores medidos en el primer centímetro no fueron presentados debido a que muestran lecturas inconsistentes atribuidas a medidas del voltaje reducidas.

6. CONCLUSIONES

Durante este trabajo se encontró que cuando se utilizan altas temperaturas de sinterización (~1500 °C), el Y^{3+} ocupa los sitios del Ti^{4+} en la red cristalina del $BaTiO_3$ y se forma una solución sólida lo cual confirma que la sustitución del Ti es preferida termodinámicamente. El dopaje por Y parece ser compensado por huecos y vacancias de oxígeno. Los huecos incrementan la conductividad, la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica. La presencia de la fase líquida $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ mejora la difusión y sirve como un auxiliar para la sinterización a pesar de la presencia del itrio incrementando, por tanto, su pérdida dieléctrica.

Se encontró también que la adición de rellenos de polvo de BT al hule silicón permite obtener compósitos poliméricos con constante dieléctrica que se incrementa proporcionalmente con la concentración de polvo en el compósito sin perder las propiedades mecánicas características del silicón. En este estudio se encontró que la adición de 30 % vol. de $(Ba_{0.996}Y_{0.004})TiO_3$ promete ser una buena manera de incrementar la permitividad relativa de los compósitos sin incrementar significativamente la conductividad de los compósitos, algo que puede ser útil para aplicaciones en aislamiento exterior.

Se encontró también que la modificación de la superficie de $BaTiO_3$ utilizando ácido esteárico permite obtener compósitos con una dispersión más homogénea y mayor k sin incrementar grandemente la conductividad eléctrica de los materiales elaborados. Por otra parte, la aplicación de estos compósitos a la cobertura de una boquilla de transformador ha conseguido disminuir el campo eléctrico tangencial en la cercanía del extremo aterrizado que es el más propenso a sufrir daños debido a descargas superficiales. El introducir polvo de $BaTiO_3$ dopado con itrio como relleno, eleva aún más la permitividad el compósito disminuyendo hasta en un 8.5% el campo eléctrico tangencial. Por ello se concluye que la acción conjunta de la permitividad del compósito elaborado, la funcionalización de su relleno y un eventual rediseño del aislador en zonas conflictivas puede lograr que el aislador tenga un mucho mejor desempeño por más tiempo.

REFERENCIAS

- [1] S.M. Gubanski (2005) *Modern Outdoor Insulation-Concerns and Challenges*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 21[6], p. 5-11.
- [2] Ali, M., Hackman, R. (2009) *Recovery of Hydrophobicity of HTV Silicone rubber after Accelerated Aging in Saline Solutions*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 16[3], p. 842-852.
- [3] Farzaneh M. (2009) *Outdoor Insulators: Overview of In-Service Experience, Inspection Practice and Future Challenges*, IEEE Electrical Insulation Conference, Montreal, QC, Canadá, p. 542-550.
- [4] E.A. Cherney (2005) *Silicone Rubber Dielectrics Modified by Inorganic Fillers for Outdoor High Voltage Insulation Applications*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 12[6], p. 1108-1115.
- [5] B.R. Varlow and K. Li (2003) *Non-linear AC properties of filled resins*, IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology, 150[2], p. 75-82.
- [6] N. Bashir (2008) *Ageing of transmission line insulators. The past, present and future*, 2nd IEEE International Conference on Power and Energy, Johor Baharu, Malaysia, p. 30-34.
- [7] E. Kuffel and W.S. Zaengl, *High Voltage Engineering Fundamentals*, 2nd ed. 2000, Oxford: Newnes, p. 522-530.
- [8] K. Sharma (2003) *Polymeric Insulators*: Technical Article, p. 1-12.

- [9] R.S. Gorur, E.A. Cherney, J.T. Burnham, *Outdoor Insulators*, Ed. Ravi S. Gorur ,1999 Phoenix, Ariz, p. 185-193.
- [10] Danikas, M.G. (1999) *Polymer Outdoor Insulators*, Acta Electrotechnica Napocensis, 40[1], p. 3-10.
- [11] J. Mackevich and M. Shah (1997) *Polymer Outdoor Insulating Materials Part I: Comparison of Porcelain and Polymer Electrical Insulation*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 13[3], p. 5-12.
- [12] Schneider, H.M., Hall, J.F., Karady, G., Rendowen, J. (1989) *Nonceramic Insulators for Transmission Lines*, IEEE Transactions on Power Delivery, 4[4], p. 2214-2221.
- [13] B. Ma, J. Andersson, S.M. Gubanski (2010) *Evaluating Resistance of Polymeric Materials for Outdoor Applications to Corona and Ozone*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 17[2], p. 555-565.
- [14] CIGRE WG D1.14, (2004) *Material properties for non-ceramic outdoor insulation: State of the art*, Technical Brochure No. 255, 2004.
- [15] I. Ramirez, E.A. Cherney, S. Jayaram, M. Gauthier (2008) *Nanofilled Silicone Dielectrics Prepared with Surfactant for Outdoor Insulation Applications*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15[1], p. 228-235.
- [16] I. Ramirez, S. Jayaram, E.A. Cherney, M. Gauthier, L. Simon (2009) *Erosion Resistance and Mechanical Properties of Silicone Nanocomposite Insulation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 16[1], p. 52-59.
- [17] E. Tuncer, G. Polizos, D. Randy, I. Sauers, A.R. Ellis, K.L. More (2010) *Dielectric Properties of Various Nanocomposite Materials*, Transactions of the International Cryogenic Materials Conference-ICMC: Advances in Cryogenic Engineering Materials. AIP Conference Proceedings, 56, p. 63-67.

- [18] Chrzan, K.L., Moro, F. (2007) *Concentrated Discharges and Dry Bands on Polluted Outdoor Insulators*, IEEE Transactions on Power Delivery, 22[1], p. 466-471.
- [19] S. Simmons, et al. (1997) *Polymer Outdoor Insulating Materials Part III-Silicone Elastomer Considerations*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 13[5], p. 25-32.
- [20] E.H. Immergut, W. McDowell, J. Brandrup (Eds.), *Polymer Handbook*, second ed., Wiley-Interscience, New York, 1974, p.VIII-7.
- [21] G.G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, p. 378.
- [22] R. Popielarz, C.K. Chiang (2007) *Polymer composites with the dielectric constant comparable to that of barium titanate ceramics*, Materials Science and Engineering B, 139[1], p. 48-54.
- [23] A.J. Barry, and H.N. Beck in *Inorganic Polymers*, F.G.A. Stone and W.A.G. Graham, eds., 1962, New York: Academic Press, p. 243-266.
- [24] X. Huang, L. Xie, Z. Hu, P. Jiang (2011) *Influence of BaTiO₃ Nanoparticles on Dielectric, Thermophysical and Mechanical Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Elastomer BaTiO₃ Microcomposites*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 18[2], p. 375-383.
- [25] L.H. Meyer, E.A. Cherney, S.H. Jayaram (2004) *The Role of Inorganic Fillers in Silicone Rubber for Outdoor Insulation - Alumina Tri-Hydrate or Silica*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 20[4], p. 13-21.
- [26] R. Popielarz, C. K. Chiang, R. Nozaki, and J. Obrzut (2001) *Dielectric Properties of Polymer/Ferroelectric Ceramic Composites from 100 Hz to 10 GHz*, Macromolecules, 34[17], p. 5910-5915.
- [27] C. Chen, et al. (2008) *Hydrothermal synthesis of BaTiO₃: Crystal phase and the Ba²⁺ ions leaching behavior in aqueous medium*, Materials Chemistry and Physics, 110[1], p. 186-191.
- [28] W. Hsiao-Lin (2002) *Structure and Dielectric Properties of Perovskite: Barium Titanate (BaTiO₃)*, Submitted in Partial Fulfillment of Course Requirement for MatE 115, Fall 2002 San Jose State University, p. 3-9.

- [29] M.J. Polking, M.G. Han, A. Yourdkhani, et.al. (2012), *Ferroelectric order in individual nanometer-scale crystals*, Nature Materials 11, p. 700–709.
- [30] M. Paredes-Olguín, I.A. Lira-Hernández, C. Gómez-Yáñez, F.P. Espino-Cortés (2012) *Compensation mechanisms at high temperature in Y-doped BaTiO₃*, Physica B, en prensa.
- [31] D. Makovec, Z. Samardžija, M. Drofenik (2004) *Solid Solubility of Holmium, Yttrium, and Dysprosium in BaTiO₃*, J. Am. Ceram. Soc., 87[7], p. 1324-1329.
- [32] M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia and C. Bottino (2002) *Incorporation of Er³⁺ into BaTiO₃*, J. Am. Ceram. Soc., 85[6], p. 1569-1575.
- [33] J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho and J.L. Baptista (1999) *Incorporation of Yttrium in Barium Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 82[5], p. 1345-1348.
- [34] M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, T. Ramoška, J. Banys and B.D. Stojanović (2011) *Antimony doping effect on barium titanate structure and electrical properties*, Ceramics International, 37, p. 2669-2677.
- [35] A.J. Phillips et al. (2008) *Electric Fields on AC Composite Transmission Line Insulators*, Power Delivery, IEEE Transactions on, 23[2], p. 823-830.
- [36] K. Sonoda, J. Juuti, Y. Moriya and H. Jantunen (2010) *Modification of the dielectric properties of 0-3 ceramic-polymer composites by introducing surface active agents onto the ceramic filler surface*, Composite Structures, 92, p. 1052-1058.
- [37] M. Paredes-Olguín, F.P. Espino-Cortés and C. Gómez-Yáñez (2010) *Materiales compuestos de alta permitividad para atenuar el campo eléctrico en aisladores poliméricos*, Científica, 14[4], p. 197-204.
- [38] L.G. Wade Jr., *Organic Chemistry*, 5th Edition, Whitman College, Walla Walla, WA (2002).
- [39] A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th John Wiley & Sons, Inc. (1997).

- [40] Li Zongwei, and Y. Zhu (2003) *Surface-modification of SiO₂ nanoparticles with oleic acid*, Applied Surface Science, 211[1-4], p. 315–320.
- [41] F.P. Espino-Cortes, V.R. García-Colón, R. Escarela (2001) *Diseño Óptimo De Un Disco Espaciador Para Líneas De Transmisión Coaxiales Aisladas En Gas (GIL)*, Decimocuarta Reunión De Verano 2001, Acapulco, Guerrero, IEEE Sección México.
- [42] E. Cruz-Aquino, C. Gómez-Yáñez, J.J. Cruz-Rivera y R. Linares-Miranda, *Influence of mechanical alloying on the electrical properties of Y-doped BaTiO₃*, Int. J. Materials and Products Technology, (Online), Artículo aceptado para publicarse.
- [43] Y.C. Huang, W.H. Tuan (2007) *Exaggerated grain growth in Ni-doped BaTiO₃ ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 105, p. 320-324.
- [44] A. Belous, O. V'yunov, M. Glinchuk, V. Laguta and D. Makovez (2008) *Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors*, Journal of Materials Science, 43[9], p. 3320-3326.
- [45] H. Beltrán, B. Gómez, et.al. (2005) *Electrical properties of ferroelectric BaTi₂O₅ and dielectric Ba₆Ti₁₇O₄₀ ceramics*, J. Appl. Phys., 97, 084104.
- [46] M. Kahn, D.P. Burks, I. Burn, W.A. Schulze (1988) *Ceramic capacitor technology*, L.M. Levinson ed., Electronic Ceramics, Dekker.
- [47] M. Farzaneh, W.A. Chisholm, *Insulators for Icing and Polluted Environments*, Wiley-IEEE, 2009, p. 85-86.
- [48] Smyth, D.M., *The defect chemistry of metal oxides*, Oxford University Press, New York, p. 255, (2000).
- [49] Chang, Y.M., Birnie III, D.P., Kingery, W.D., *Physical ceramics, principles for ceramic science and engineering*, John Wiley & Sons, New York, (1997).

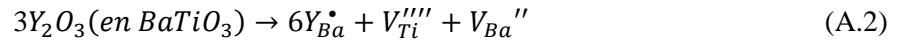
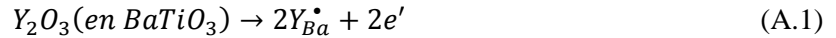
- [50] Blanchart, P., Baumard, J.F., Abelard, P. (1992) *Effects of yttrium doping on the grain and grain-boundary resistivity of BaTiO₃ for positive temperature coefficient thermistors*, J. Am.Ceram. Soc., 75, p. 1068–1072.
- [51] R. Y. Lee and D. M. Smyth (1981) *Trivalent Impurity Behavior in BaTiO₃ and in SrTiO₃*, Am. Ceram. Soc. Bull., 60[3], p. 401.
- [52] R.C. Buchanan, T.R. Armstrong, R.D. Roseman (1992) *Influence of grain boundary defect and internal stress states on properties of ferroelectric materials*, Ferroelectrics, 135, p. 343–369.
- [53] C. Gomez-Yanez, J.J. Cruz-Rivera, O. Dominguez-Espinos, H. Balmori-Ramirez, J.A. Romero-Serrano (2003) *Dissolution of Zr and Y into BaTiO₃ by mechanical alloying*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 24, p. 87-94.

APÉNDICES

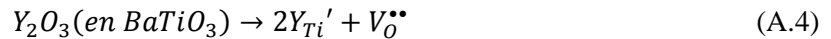
Apéndice A

Mecanismos de compensación de carga

Los iones de Y^{3+} pueden sustituir tanto a los iones de Ba^{2+} como a los de Ti^{4+} en la red cristalina del $BaTiO_3$. Debido a la diferencia en valencia, el sistema se compensa del desbalance en carga por varios mecanismos. Cuando el Ba^{2+} es sustituido se pueden llevar a cabo dos mecanismos de compensación que se plantearán usando la notación Kröger-Vink:



Mientras que, cuando el Ti^{4+} es reemplazado, son posibles otros dos mecanismos de compensación así como se muestra a continuación:



Es posible que todos los mecanismos de compensación (A.1 - A.4) estén presentes al mismo tiempo; sin embargo, bajo ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno, uno de esos mecanismos domina [48,49]. Las propiedades eléctricas tales como la resistividad, dependen del mecanismo dominante. Los mecanismos (A.1) y (A.3) implican un decremento en la resistividad debido a la presencia de portadores de carga. Cuando el mecanismo (A.1) domina, el cerámico se comporta como un semiconductor tipo n mientras que el mecanismo (A.3) implica un comportamiento

tipo *p*. Cuando el mecanismo A.4 domina, el material puede ser usado como un conductor de oxígeno. Es importante, sin embargo, aclarar el fenómeno de compensación de carga.

Algunos análisis termodinámicos sugieren que los mecanismos (A.3) y (A.4) son más probables que se produzcan [33]. Sin embargo, se ha observado que a bajas temperaturas y concentraciones de Y menores de 1%, el mecanismo (A.1) es dominante [50]. Un trabajo previo de Lee y Smith ha mostrado que el Y^{3+} actúa como un aceptor cuando hay un exceso de BaO pero actúa como un donador cuando el exceso es de TiO_2 [51]. Buchanan et al. observaron ambas sustituciones [52]. Estudios realizados por Zhi et al. indican que el itrio pudo sustituir al bario el cual tiene una solubilidad pequeña de ~1.5 %at. a 1440-1470 °C. Sin embargo, la solubilidad del itrio en los sitios Ti del $BaTiO_3$ es alta (~12.2 %at. a 1515 °C). El Y fue disuelto en el $BaTiO_3$ por aleación mecánica y del comportamiento de la celda unitaria del $BaTiO_3$ como función de la concentración de Y, se deduce que el mecanismo (A.1) fue el dominante [53]. Esta variedad de resultados puede ser racionalizado si se considera que la incorporación de itrio en el $BaTiO_3$ es influenciado no sólo por el radio iónico, sino también por otros factores tales como la estructura electrónica, la polarizabilidad y el carácter de los enlaces de los iones de itrio [31,33].

Factores termodinámicos y cinéticos determinan la posición del soluto Y^{3+} en la red tetragonal del $BaTiO_3$. La energía requerida para formar una vacancia de Ba^{2+} in la red de BT es de 5.94 eV, mientras que para formar una vacancia de Ti^{4+} se requieren 7.56 eV [48]. A bajas temperaturas de sinterización se espera que la mayoría de las vacancias se localicen en los sitios de red del catión Ba^{2+} por lo cual los iones Y^{3+} ocuparán esos sitios disponibles. Cuando se usa una temperatura de sinterización mayor, se producirá en la red una concentración significativa de sitios vacíos de Ba^{2+} y Ti^{4+} y el Y^{3+} ocupará preferencialmente esos sitios que llevarán al sistema finalmente a un equilibrio termodinámico. Tomando en cuenta que el $BaTiO_3$ se funde a 1600 °C, 1500 °C parece ser una temperatura de sinterización suficientemente alta para observar la disolución favorecida termodinámicamente del Y^{3+} en la red del $BaTiO_3$.

Apéndice B

Ocupación molecular de los ácidos carboxílicos empleados como surfactantes

Se modelaron las moléculas de ácido carboxílico empleadas en la funcionalización del polvo cerámico mediante el software de modelación molecular ACD/ChemSketchel cual permite estimar la distancia que hay entre átomos en una molécula. Considerando que el grupo carboxil es el que tendrá contacto con la superficie del polvo cerámico, se midió esa distancia más un cierto “radio de ocupación” y con ello se obtienen valores que coinciden con la literatura para cada uno de las moléculas consideradas.

B.1 Molécula de ácido esteárico.

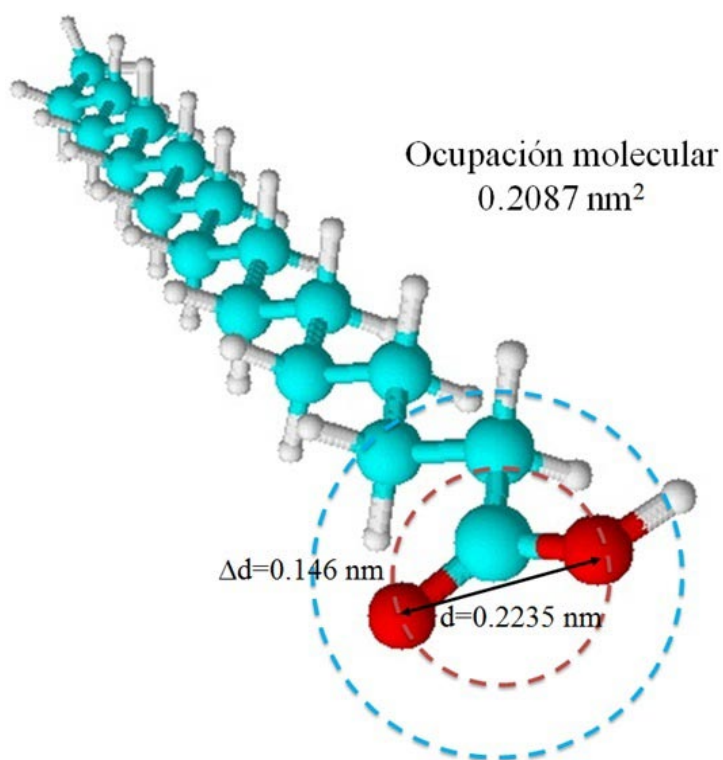


Figura B.1 Ocupación molecular del ácido esteárico [ACD/ChemSketch].

B.2 Molécula de ácido láurico.

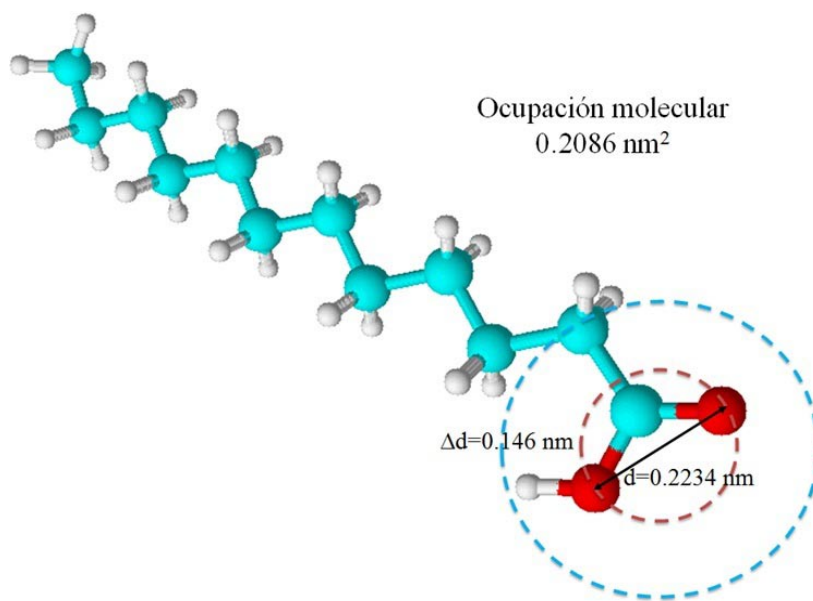


Figura B.2 Ocupación molecular del ácido láurico [ACD/ChemSketch].

B.3 Molécula de ácido oleico.

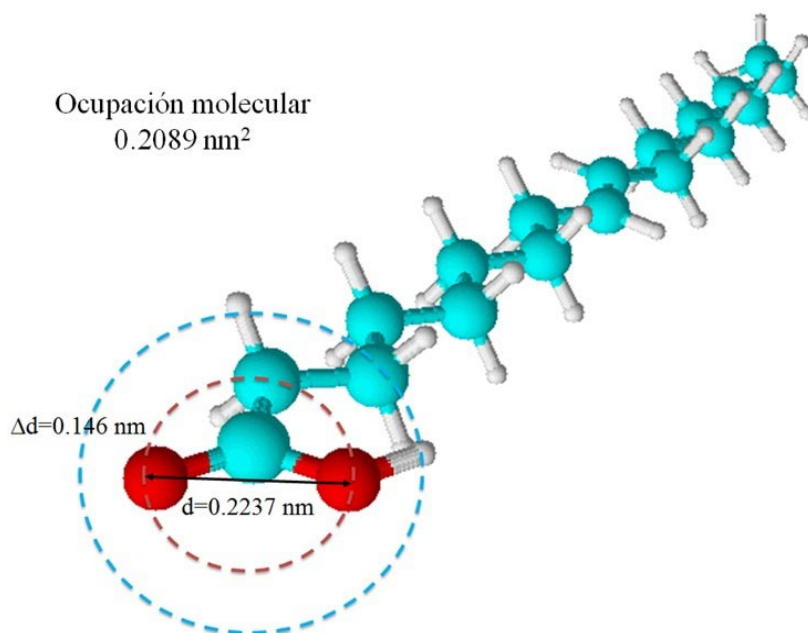


Figura B.3 Ocupación molecular del ácido oleico [ACD/ChemSketch].

B.4 Molécula de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

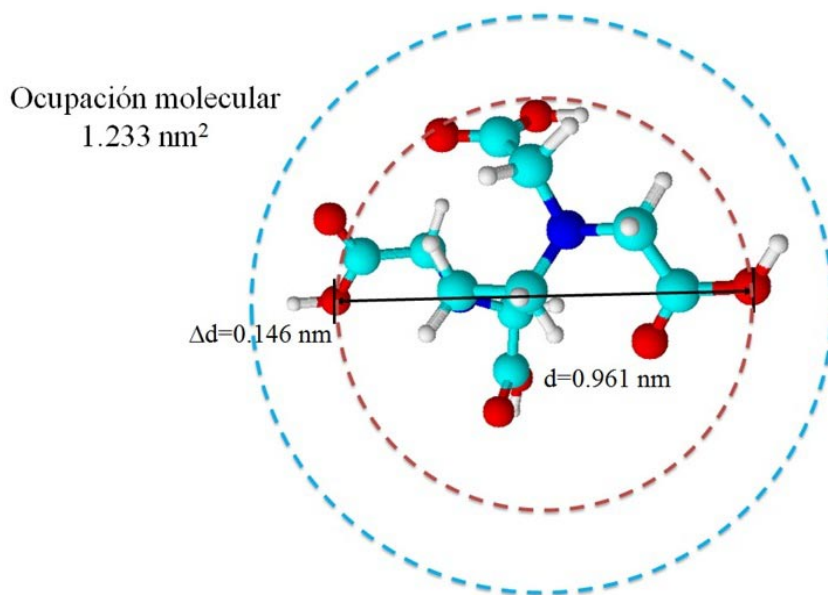


Figura B.4 Ocupación molecular del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) [ACD/ChemSketch].

Apéndice C

Principio de refracción dieléctrica

El efecto de la presencia de un dieléctrico lineal, homogéneo e isótropo en una región del espacio libre es un cambio en la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas en esa región con respecto al vacío y otros dieléctricos.

Considerando la interfaz formada por dos materiales con diferentes permitividades k_1 y k_2 respectivamente (compósito/aire) empleados en estos sistemas aisladores, el principio de refracción dieléctrica se puede plantear según la siguiente ecuación:

$$\frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} = \frac{E_{t1}/E_{t2}}{E_{t2}/E_{t2}} = \frac{E_{n1}}{E_{n2}} = \frac{D_{n2}/k_2}{D_{n1}/k_1} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{C.1})$$

Donde E_t es el campo eléctrico tangencial, E_n es el campo eléctrico normal y D es la corriente de desplazamiento. Esta relación se ilustra en la Fig. 3.10 para cuando $k_1 > k_2$:

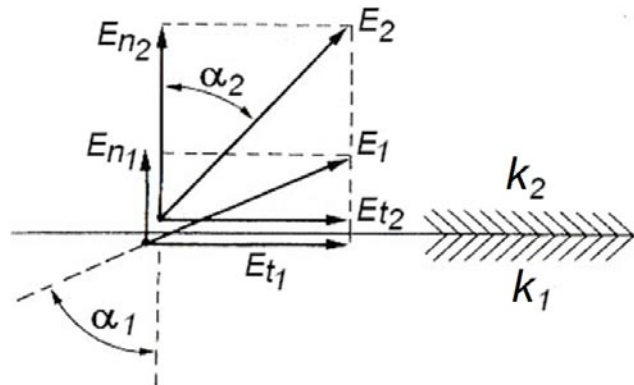


Figura C.1 Ley de refracción para campo eléctrico E , en una interfaz con $k_1 > k_2$.