

## TEOS/PDMS-modificado como Barrera Térmica

SALAZAR-HERNÁNDEZ, Carmen<sup>†\*</sup>, MENDOZA-MIRANDA, Juan Manuel, CARRERA-RODRÍGUEZ, Marcelino y MIRANDA-AVILÉS, Raúl

*Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Guanajuato. Instituto Politécnico Nacional. Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fracc. Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato México.*

*Departamento de Minas, Metalurgia y Geología. División de Ingenierías Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato, Ex. Hacienda de San Matías S/N. Col. San Javier. C.P. 36000, Guanajuato. México.*

Recibido 17 de Octubre, 2017; Aceptado 8 de Diciembre, 2017

### Resumen

Los aislantes térmicos son materiales que se caracterizan por su alta resistencia térmica y baja conducción de calor, formando así barreras que impiden el paso del calor entre dos medios. En este proyecto se desarrolló la síntesis de recubrimientos cerámicos TEOS/PDMS (ORMOCERs) empleando polidimetil-siloxanos con diferentes grupos funcionales: Metilo con el polidimetilsiloxano (PDMS), fenilo empleando el co-polímero de polidimetil-difenil-siloxano (PDS) y el polidimetil amino terminado (PDMS-N). La espectroscopía de infrarrojo permitió determinar la unión química de los dos componentes (TEOS/PDMS); mientras que la microscopía electrónica de barrido indicó que se obtuvieron capas uniformes con un espesor promedio de 20  $\mu\text{m}$ . Finalmente se determinaron las conductividades térmicas para los diferentes ORMOCERs considerando un sistema de capas; se estudió el efecto de la concentración del PDMS y el grupo funcional en los recubrimientos sobre la conductividad térmica medida en los materiales a diferentes temperaturas: 35°C, 50°C y 80°C. Los resultados indicaron que los ORMOCERs propuestos son excelentes aislantes térmicos con valores de k promedio menores a 1 W/Km.

**SiO<sub>2</sub>, PDMS, ORMOCER, conductividad térmica**

### Abstract

Thermal insulators are materials that are characterized by their high thermal resistance and low heat conduction, thus forming barriers that prevent the passage of heat between two media. In this project the synthesis of TEOS/PDMS ceramic coatings (ORMOCERs) was developed using polydimethylsiloxanes with different functional groups: Methyl with polydimethylsiloxane (PDMS), phenyl using the polydimethyl-diphenylsiloxane (PDS) copolymer and Polydimethyl amino terminus (PDMS-N). Infrared spectroscopy allowed to determine the chemical bonding of the two components (TEOS/PDMS); while scanning electron microscopy indicated that uniform layers with an average thickness of 20  $\mu\text{m}$  were obtained. Finally the thermal conductivities for the different ORMOCERs were determined considering a system of layers. The effect of the concentration of the PDMS and the functional group on the coatings on the thermal conductivity measured in the materials at different temperatures: 35°C, 50°C and 80°C was studied. The results indicated that the proposed ORMOCERs are excellent thermal insulators with average k values lower than 1 W / Km.

**SiO<sub>2</sub>, PDMS, ORMOCER, Thermal conductivity**

**Citación:** SALAZAR-HERNÁNDEZ, Carmen, MENDOZA-MIRANDA, Juan Manuel, CARRERA-RODRÍGUEZ, Marcelino y MIRANDA-AVILÉS, Raúl. TEOS/PDMS-modificado como Barrera Térmica. Revista de Operaciones Tecnológicas 2017. 1-4:55-62

<sup>†</sup> Investigador contribuyendo como primer autor.

\*Correspondencia al Autor Correo Electrónico: msalazarh@ipn.mx

## Introducción

Las investigaciones actuales en el desarrollo de los motores de combustión se apuntan principalmente en el aumento de su rendimiento y eficiencia, los cuales se ven afectados por las pérdidas de calor durante el proceso. Aproximadamente solo el 25% de energía del combustible es usada como potencia efectiva del motor mientras que un 70% de la energía se desperdicia por pérdidas de calor en la refrigeración y en los gases de escape [1]. Entonces, las pérdidas de calor son cruciales para un buen desempeño en los motores ya que gran parte de la energía suministrada por el combustible se ve gastada en pérdidas de calor y por lo tanto se traduce en menos trabajo efectivo realizado por el mecanismo que se traduce en una baja eficiencia térmica [1].

Hoy en día la solución a ésta problemática está en el uso de barreras térmicas como recubrimientos superficiales de los motores, sin embargo la elaboración de éste tipo de revestimientos resulta ser muy costosa ya que se elaboran a partir de elementos de tierras raras tales como: Lantano (La), Gadolinio (Ga), Itrio (Y), Thorio (Th), Nóbido (Nb), Zirconio (Zr) [2-8]. Lo anterior permite que exista la necesidad de buscar nuevas barreras térmicas con bajo costo de producción.

Entre los cerámicos de bajo costo de producción y con un bajo coeficiente de conductividad térmica se encuentra la sílice. La Tabla 1 compara las propiedades térmica de algunos metales y cerámicos; donde se puede apreciar que K para las sílice es muy baja (2-0.4 W/mK) en comparación con la de los metales. Sin embargo, la principal desventaja de este aislante térmico es el comportamiento rígido del material que ocasiona valores despreciables en el coeficiente de expansión térmica (0.5 1/°C).

Por lo tanto, en la actualidad se han diseñado estructuras cristalinas de cerámicos base sílice embebiendo en ella cationes metálicos incluyendo varias tierras raras [3].

Material	Cp (J/kg K)	K W/m k)	$\alpha$ (1/°C)X10 <sup>-6</sup>
<b>Metales</b>			
Aluminio	900	247	23.6
Cobre	386	398	16.5
AISI-1025	486	51.9	12.5
AISI-316	502	16.3	16.0
<b>Cerámicos</b>			
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	775	30.1	8.8
Sílice vítrea (SiO <sub>2</sub> )	740	2-0.4	0.5
Vidrio de sosa y cal ((Na/Ca) <sub>x</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> )	840	1.7	9.0

Cp: Capacidad calorífica

K: Conductividad térmica

$\alpha$ : Coeficiente de expansión térmica

**Tabla 1** Propiedades térmicas de varios materiales [3]

En este trabajo se propone la caracterización de un recubrimiento tipo ORMOCER (TEOS/PSDMS) como posible aislante térmico para superficies metálicas de uso industrial.

## Objetivos

Estudiar el efecto de un recubrimiento cerámico (SiO<sub>2</sub>/PDMS-modificado) como barrera térmica para el acero.

## Metodología de Investigación

### Síntesis de Recubrimiento TEOS/PDMS

Las cantidades de reactivos empleados para la obtención de los recubrimientos cerámicos se muestran en la Tabla 2. La síntesis fue basada en lo reportado por Salazar y colaboradores [9,10]; donde se empleó una primera etapa de hidrólisis del precursor de sílice (TEOS) a 80°C usando DBTL como catalizador de policondensación. Posteriormente se adicionó el polisiloxano de acuerdo con el tipo de recubrimiento que se deseaba obtener, después se adicionó etanol y agua para el control de la viscosidad. La mezcla fue agitada magnéticamente por un periodo de 30 minutos para obtener una disolución homogénea. Después fue adicionado 1 mL de una disolución 1:1 en volumen de Etanol: Agua; la mezcla se dejó agitar por 5 min para homogenizar la solución y poder aplicarse a la superficie metálica.

Recubrimiento	TEOS (g)	PDMS (g)	PDS (g)	PDMS-N (g)	DBTL (g)
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS-10%	10	1	---	---	0.2
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS-20%	10	2	---	---	0.2
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS-40%	10	4	---	---	0.2
R. SiO <sub>2</sub> /PDS-10%	10	---	1	---	0.2
R. SiO <sub>2</sub> /PDS-20%	10	---	2	---	0.2
R. SiO <sub>2</sub> /PDS-40%	10	---	4	---	0.2

**Tabla 2** Composición de los recubrimientos cerámicos.

La aplicación de la solución sol de ORMOCER (TEOS/PDMS-modificado) al sustrato se realizó empleando la técnica dip-coating o inmersión; donde se controló la velocidad de secado inmersión a 1 mm/min y la de secado a 0.5 mm/min.

### Caracterización de Recubrimientos ORMOCER

#### Caracterización Química

Para la espectroscopia de infrarrojo se empleó un equipo ATR-TF Nicolet-iS10, obteniendo el promedio de 16 barridos, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y una ventana espectral de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>.

Esta técnica permite identificar si la sílice formada del precursor cerámico (TEOS) es unida químicamente con el PDMS; a través de la identificación de los principales grupos funcionales.

### Caracterización Física: Adherencia

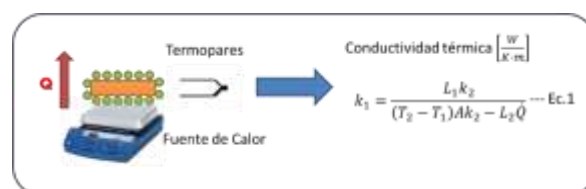
Las pruebas de adherencia se realizaron con un equipo PosiTest AT-A. El equipo evalúa la adhesión de un recubrimiento en base a la fuerza de tensión máxima que se registra en el momento que el recubrimiento se remueve del sustrato; el diseño del equipo así como la prueba se basaron en las normas ASTM D4541, D7234 e ISO 4624 [11].

### Caracterización Física: Microscopia Electrónica de Barrido

La inspección de la morfología, acabado de los recubrimientos fue observada en un Microscopio Electrónico de Barrido MEB JOEL-6510 plus; observando todas las imágenes a 500X. Además, se realizó el análisis químico de los componentes de cada uno de los recubrimientos con el analizador de electrones dispersos (EDS).

### Determinación de Conductividad Térmica

La conductividad térmica (K) se determinó considerando un modelo de conductividad térmica de capas (Ecuación 1); las probetas fueron calentadas con una fuente de calor y se determina la temperatura a diferentes posiciones empleando termopares tipo K (véase Figura 1).



**Figura 1** Sistema empleado para la determinación de la conductividad térmica

## Resultados y Análisis de Resultados

### Caracterización Química

La Figura 2a muestra el espectros de infrarrojo obtenidos para el recubrimientos R. SiO<sub>2</sub>/PDMS; se observó el grupo siloxano a 1007 cm<sup>-1</sup> (□<sub>as</sub>) y a 856,789 y 702 Si (□<sub>s</sub>); los C-H de los grupos -CH<sub>3</sub> se identificaron como un triplete a 2917 cm<sup>-1</sup> (□<sub>s</sub>). Para el R. SiO<sub>2</sub>/PDS, los grupos C-H de los fenilos se identificaron como un doblete a 3067 cm<sup>-1</sup> (□<sub>s</sub>); mientras que C=C se identificó entre 710-697 cm<sup>-1</sup> (véase Figura 2b). La Figura 2c muestra el espectro para los R. SiO<sub>2</sub>/PDMS-N donde se identificaron los grupo Si-N a 854 cm<sup>-1</sup> y el modo de vibración C-N de deformación a 1256 cm<sup>-1</sup>(□).

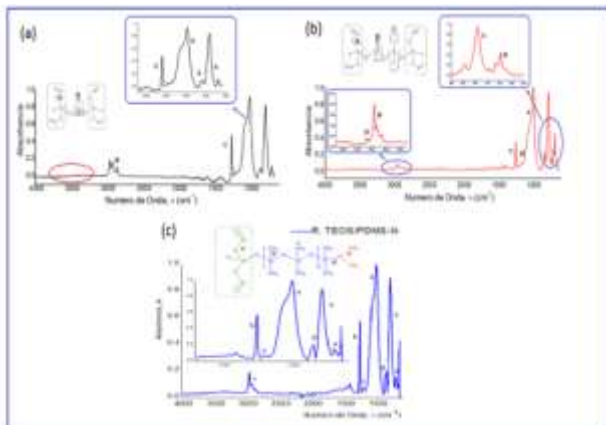


Figura 2

### Caracterización Física de ORMOCER

#### Morfología: Microscopía Electrónica de Barrido

Los recubrimientos cerámicos se aplicaron por dip-coating en superficies de acero, las cuales fueron lijadas hasta acabado espejo y lavadas con agua y etanol por 3 min empleando ultrasonido.

La Figura 3 muestra los recubrimientos cerámicos aplicados al metal, ambos formaron una capa delgada transparente; sin embargo, en los recubrimientos R.SiO<sub>2</sub>/PDS y R. SiO<sub>2</sub>/PDMS-N se depositaron pequeños grumos que se resaltan con círculos rojos.

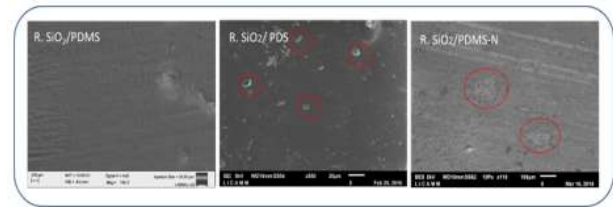


Figura 3 Microscopía Electrónica

### Adherencia

La adherencia es una propiedad de la materia por la cual se juntan dos superficies de sustancias iguales o diferentes cuando entran en contacto, manteniéndose unidas por fuerzas intermoleculares; es decir es la resistencia de los recubrimientos para ser separados del sustrato. Uno de los métodos más empleados para la determinación de la adherencia es la determinación de la resistencia de desprendimiento de los recubrimientos “Pull-off adhesión”; que se regula con la norma ASTM-454 y se recomienda para recubrimientos delgados con espesores menores a 5 mils<sup>1</sup> (12.7 μm) [11].

La Tabla 3 indica los valores de esfuerzo requerido para lograr el desprendimiento del dolly en los recubrimientos cerámicos, la adherencia observada para ambos fue similar y se requirió una fuerza de tensión entre 199 -240 N; la cual registra la fuerza necesaria para retirar el pegamento y el recubrimiento cerámico.

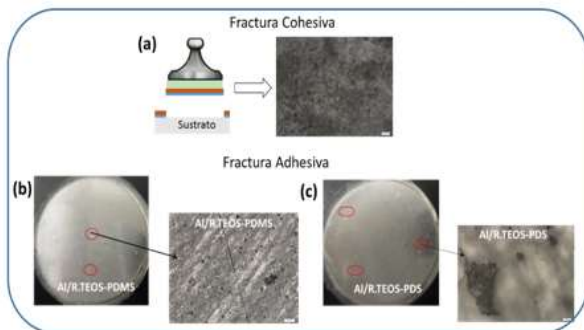
El pegamento empleado fue resina epóxica, la cual requirió una fuerza de desprendimiento de 72 N; entonces la fuerza neta requerida para desprender el cerámico fue de 127-167 N.

Recubrimiento	$\square$ desprendimiento (MPa)	F desprendimiento (N) <sup>1</sup>	F <sub>pull off</sub> cerámico (N) <sup>2</sup>
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS	0.635 ± 0.075	199.48 ± 23	127.12
R. SiO <sub>2</sub> /PDS	0.765 ± 0.045	240.3 ± 14.14	167.94
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS-N	0.789 ± 0.036	247.9 ± 5.44	---
Silicona Comercial [12]	39-119		39-119

<sup>1</sup> se utilizó un dolly de 20mm de diámetro con área de contacto de 314.16 mm<sup>2</sup>

<sup>2</sup> F<sub>pull off</sub> = F<sub>desprendimiento</sub> - F<sub>desprendimiento de pegamento</sub>.

**Tabla 3** Resistencia al desprendimiento de los recubrimientos cerámicos



**Figura 4**

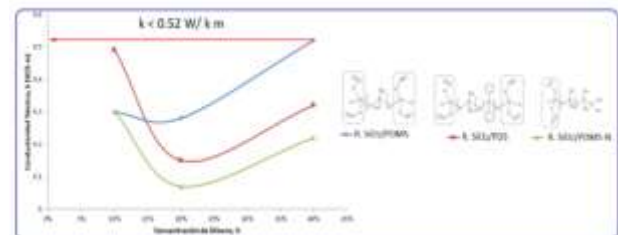
El tipo de fractura observada para los recubrimientos cerámicos durante el ensayo de adherencia se muestra en la Figura 4. La Figura 4a muestra un ejemplo de fractura cohesiva mostrada por un recubrimiento polimérico; en este caso la superficie del dolly quedó homogéneamente cubierta con el recubrimiento. Los recubrimientos cerámicos mostraron fracturas adhesivas (véase Figura 4b y 4c); donde el recubrimiento que se desprende queda parcialmente adherido en la superficie del dolly, se resaltan con círculos rojos los pequeños pedazos de recubrimiento incrustados en el pegamento.

En las micrografías observadas a 5x de aumento de la superficie del dolly con los recubrimientos cerámicos, se puede apreciar los pequeños fragmentos de vidrio dentro de la resina epóxi. En ella se observa una distribución no homogénea del recubrimiento en la superficie y alrededor del 5% de la superficie del dolly contiene el recubrimiento cerámico; lo anterior indica una adherencia alta de los cerámicos en la superficie del metal.

### Determinación de Conductividad Térmica

#### Efecto de la concentración de siloxano en la estructura del ORMOCERS

La Figura 5 muestra el efecto de la concentración del polisiloxano en la estructura de la sílice sobre los valores de conductividad térmica K; la cual fue calculada empleando una temperatura de equilibrio de 45°C. De acuerdo con los resultados obtenido se puede indicar que la conductividad térmica para todos los ORMOCERS fue menor a 0.52 W/km; lo que establece que dichos cerámicos son excelentes aislantes térmicos ( $k \leq 1$  W/km).



**Figura 5**

Los valores de K medidos para los ORMOCERS ( $K < 0.52$  W/k m) se encuentran en los rangos reportados para una sílice vítrea ( $K = 0.5-2.2$  W/K m); lo cual sugiere que la introducción de los siloxanos en los recubrimientos cerámicos no modifica la capacidad de aislante térmico en la sílice.

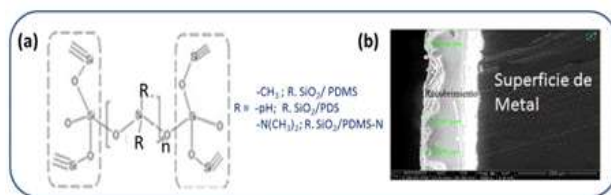
Sin embargo, la concentración de siloxano en la estructura de la sílice tiene un efecto de segundo orden sobre la K de los ORMOCERs (véase Tabla 4).

Recubrimiento	Conductividad Térmica, K (W/K m)
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS	$k = 5 \times 10^{-3} X^2 - 0.0016 X + 0.4133$
R. SiO <sub>2</sub> /PDS	$k = 1.4 \times 10^{-3} X^2 - 0.0765 X + 1.113$
R. SiO <sub>2</sub> /PDMS-N	$k = 1 \times 10^{-3} X^2 - 0.0535 X + 0.733$

X indica la concentración del siloxano (PDMS; PDS; PMDS-N) en la red de la sílice

**Tabla 4** Efecto de la concentración del siloxano en la red de la sílice sobre los valores de conductividad térmica

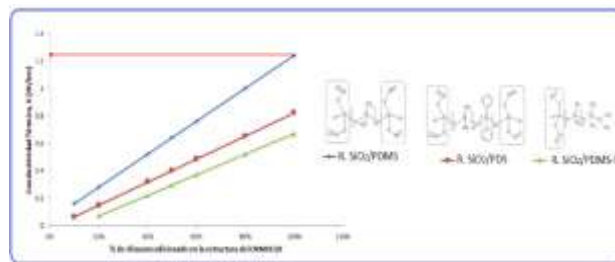
El contenido de siloxano en la estructura del ORMOCER; como se muestra en la Figura 6a modifica el valor de la conductividad térmica debido a que se disminuye el porcentaje de cerámico (SiO<sub>2</sub>) en el ORMOCER; sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos, debido a que la fracción orgánica adicionada en la sílice son cadenas de polisiloxanos; el valor de K se ve poco afectado quedando valores de  $K < 0.52$  W/k m; una conductividad predominante a una sílice vítrea.



**Figura 6**

Las cadenas de siloxano deberían afectar de forma lineal el valor de K; sin embargo se observó un comportamiento de segundo orden. Lo anterior se debe a que el recubrimiento depositado no forma una capa homogénea, presenta una rugosidad en su superficie oscilando el espesor del recubrimiento entre 100-120  $\mu$ m (véase Figura 6b). La Figura 7 muestra la simulación del comportamiento de K en función de la concentración de siloxano en el ORMOCER; para la obtención de estos datos se empleó la ecuación lineal observada en los datos experimentales de K cuando la concentración de siloxano en el ORMOCER fue mayor a 20%.

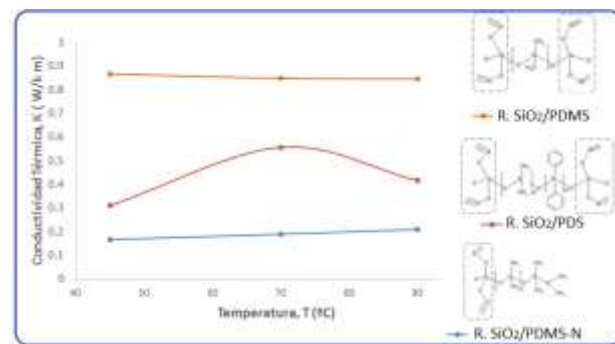
El valor de K máximo se obtiene en un cerámico obtenido con el 100% de polisiloxano y fue de 1.2 W/km, también se observó que el mejor aislante fue el R. SiO<sub>2</sub>/PDMS-N con un valor mínimo y máximo de 0.07-0.67 W/Km



**Figura 7**

### Valor de K para los ORMOCERs con el 20% de siloxano a diferentes temperaturas

La Figura 8 muestra el comportamiento de la k para los diferentes ORMOCERs con el 20% de siloxano, cuando se varió la temperatura de equilibrio (35°C, 70°C y 90°C); en todos los casos se determinaron valores de conductividad térmica menores a 0.9 W/km. El recubrimiento R.SiO<sub>2</sub>/PMDS mostro un valor de K constante de 0.845 W/km; mientras que para el R. SiO<sub>2</sub>/PDS, la k varía entre 0.3104 a 0.416 W/Km de 35°C a 90°C. La conductividad térmica para el recubrimiento SiO<sub>2</sub>/PDMS-N varió linealmente con la temperatura de 0.167-0.209 W/km



**Figura 8**

## Conclusiones

Los resultados obtenidos de la caracterización química por espectroscopia de infrarrojo indicaron que la síntesis propuesta permitió el entrecruzamiento de la sílice con las cadenas orgánicas de siloxanos; en todos los casos se identificaron los grupos funcionales de cada polisiloxano empleado y los de la sílice a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . La microscopía electrónica de barrido indicó que los ORMOCERS se depositaron heterogéneamente en la superficie del metal, lo cual podría afectar la capacidad aislante del material.

Los perfiles de temperatura indicaron la conductividad térmica de los recubrimientos cerámicos base  $\text{SiO}_2$ /Polisiloxanos disminuye un 98.2% a un 99.8%, respecto a la conductividad térmica del acero. Se determinaron valores de  $k$  menores a  $0.52 \text{ W/km}$  a  $45^\circ\text{C}$  para todos los ORMOCERS cuando se varió el contenido de siloxano en la estructura de la sílice. Estos resultados indicaron que la adición del siloxano al ORMOCER evita la formación de fracturas en la capa del aislante pero no afecta el valor de  $k$  en los cerámicos. De acuerdo a la comparación con otras barreras térmicas los recubrimientos cerámicos obtenidos podrían ser empleados para su aplicación en máquinas térmicas y la industria aeronáutica.

## Agradecimientos

Se agradece al CONACyT por el apoyo económico a través del proyecto CB-186327/2012/ SIP-2013-Re/099. También se agradece al Instituto Politécnico Nacional por los proyectos: SIP-20161105 y SIP20170091. Se agradece a Daniel M. Gonzalez Aguilar por su apoyo técnico.

## Referencia

Amaya Hoyos C.A; Thermal Barrier Coating; Revista Informador Técnico (2009) 73; 27-34

Clarke D.R, Phillpot S.R; Thermal Barrier Coating Materials; Materials Today (2005) June; 22-27

Ramezanzadeh B, Haeri Z, Ramezanzadeh M; A facile route of making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids ( $\text{SiO}_2$ -GO); fabrication of  $\text{SiO}_2$ -GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance; Chemical Engineering Journal (2016) 303: 511-528

Slamecka K, Skaika P, Pokluda J, Celko L; Finite elements simulation of stresses in a plasma-sprayed thermal barrier coating with an irregular top-coat/bond-coat interface; Surface & Coating Technology (2016) 304: 574-583

Soleimanipour Z, Baghshane S, Shoja-Razavi R, Salehi M; Hot corrosion behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  laser clad plasma sprayed YSZ thermal barrier coating; Ceramics International (2016) 42: 17698-17705

Cao X.Q, Vassalen E, Stoeber D; Ceramic materials for thermal barrier coating; Journal of the European Ceramic Society (2004) 24: 1-10

Zhilin T, Liya Z, Jiemin W, Peng W, Jialin L, Jingyang W; Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications; Journal of the European Ceramic Society (2016) 36: 189-202

Mahade S, Curry N, Bjorklund S, Markocsan N, Nylén P; Thermal conductivity and thermal cyclic fatigue of multilayered  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray; Surface & Coating Technology (2015) 283: 329-336

Salazar-Hernández C, Salazar-Hernández M, Pérez-González E.E, Juárez-Ríos H, Carrera-Rodríguez M; Recubrimiento anticorrosivo tipo ormosil empleando DBTL como catalizador de policondensación. Revista Iberoamericana de Ciencias (2014). 1, 54-56

C. Salazar-Hernández, M. Salazar-Hernández, R. Carrera-Cerritos, E. Elorza, J.M. Mendoza-Miranda, R. Navarro, DBTL as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating, J. Sol-Gel Sci and Technl (2017) 81: 405-412

Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. Norm ASTM Standar D4541

Kim J, Chisholim BJ, Bahr J; Adhesion study of silicone coatings: the interaction of thickness, modulus and shear rate on adhesion force; The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research (2007) 23: 113-120