



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**Facultad de Ciencias Exactas**

**Departamento de Química**

---

Trabajo de Tesis Doctoral

**Caracterización del Daño Eléctrico en Geles de  
Silicona**

---

Laura Inés Kovalevski

Directores: Dra. Isabel María Irurzun  
Dr. Lucas Matías Salvatierra

**2018**

Esta Tesis se realizó bajo la dirección de Isabel Irurzun y la co-dirección de Lucas Matías Salvatierra en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP). La misma se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP para acceder al título de doctor.

La Plata, Septiembre de 2018

*A la memoria de mi madre,  
Por su gran generosidad y comprensión, su bondad y sabiduría.*



## *Resumen y Objetivos*

---

El objetivo principal de esta Tesis es profundizar en el estudio de los mecanismos de ruptura dieléctrica en materiales dieléctricos blandos como lo son los geles de silicona. Estos polímeros son ampliamente utilizados en una gran variedad de aplicaciones eléctricas en telecomunicaciones, electrónica y en la industria automotriz. Combinan las ventajas de las propiedades eléctricas y químicas de las siliconas con las propiedades particulares de los geles. Desde el punto de vista mecánico, las características más relevantes son bajo módulo, capacidad de deformación, amortiguamiento mecánico y adherencia.

En los últimos años se desarrollaron aplicaciones en las que se usan geles de silicona (o polímeros ultra-blandos) como material aislante; por ejemplo, en la unión de cables de potencia o el encapsulamiento de circuitos electrónicos de potencia como IGBTs de alto voltaje (Transistor Bipolar de Puerta Aislada), donde el material está expuesto a intensidades de campo eléctrico elevadas. Pese al uso cada vez más frecuente de este tipo de materiales en aplicaciones de aislamiento de media y alta tensión, se requiere un conocimiento aún más exhaustivo de los mecanismos de envejecimiento y propagación del daño eléctrico bajo diversas condiciones.

Los geles de silicona presentan propiedades inusuales con características tanto de líquidos como de sólidos. Consisten en una red levemente reticulada de polímero de silicona, que le da al gel su característica elástica, y proporciona interesantes propiedades mecánicas, a la vez que conserva y retiene una fase líquida formada por oligómeros de silicona de bajo peso molecular. Una vez alcanzado el punto de gelificación, estos geles de silicona dejan de fluir (como lo hacían un instante anterior en el estado de aceites), incluso a alta temperatura (hasta 200 °C), y son mucho más blandos que las gomas de silicona. Los geles pueden volver a su forma original después de una gran deformación mecánica y por lo tanto poseen una capacidad de auto-recuperación importante en cuya característica se centra el objetivo de esta Tesis.

Por otro lado, en un sólido el daño producido por una descarga eléctrica es permanente, mientras que en un líquido se forman cavidades gaseosas que desaparecen rápidamente. En un gel blando se da un comportamiento intermedio que depende del grado de entrecruzamiento.

Hay muy pocos datos disponibles en la literatura sobre las propiedades eléctricas de geles de silicona, mecanismos de auto-recuperación y fenómenos de transporte de carga y ruptura, muy especialmente a altos voltajes.

Esta Tesis se organiza de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se introduce y se presentan los fundamentos teóricos que sustentan el trabajo. En el Capítulo 2 se describe el procedimiento experimental. Comienza con una descripción básica de las técnicas de caracterización química y mecánica utilizadas. Posteriormente se describe el dispositivo experimental construido y utilizado para generar y analizar el daño eléctrico. Este dispositivo, así como todos los programas y herramientas de cálculo fueron desarrollados específicamente en esta Tesis. En los Capítulos 3 y 4 se presentan los Resultados. El primero la Caracterización Química y Mecánica y en el último la Caracterización Eléctrica que constituye el aspecto principal de la Tesis. El Capítulo 5 posee una discusión general de los resultados previos. El Capítulo 6 presenta estudios complementarios de deformación electrostática y ensayos de frecuencia. Por último, se presentan las Conclusiones.

## *Abstract*

---

The main objective of this Thesis is to study in depth the dielectric breakdown mechanisms in soft dielectric materials such as silicone gels. These polymers are widely used in a wide variety of electrical applications in telecommunications, electronics and the automotive industry. They combine the advantages of the electrical and chemical properties of silicones with the particular properties of gels. From the mechanical point of view, the most relevant characteristics are low modulus, deformation capacity, mechanical damping and adhesion.

In the last years applications were developed in which silicone gels (or ultra-soft polymers) are used as insulating material; for example, in the connection of power cables or the encapsulation of electronic power circuits as high voltage IGBTs (Bipolar Isolated Gate Transistor), where the material is exposed to high electric field strengths. Despite the increasingly frequent use of this type of material in medium and high voltage insulation applications, an even more exhaustive knowledge of the mechanisms of aging and propagation of electrical damage under various conditions is required.

Silicone gels have unusual properties with characteristics of both liquids and solids. They consist of a slightly reticulated network of silicone polymer, which gives the gel its elastic characteristic, and provides interesting mechanical properties, while preserving and retaining a liquid phase formed by low molecular weight silicone oligomers. Once the gel point has been reached, these silicone gels stop flowing (as they did an earlier moment in the oil state), even at high temperature (up to 200 ° C), and are much softer than silicone gums. The gels can return to their original form after a great mechanical deformation and therefore have an important capacity for self-recovery in whose characteristic the objective of this Thesis is focused.

On the other hand, in a solid the damage produced by an electric shock is permanent, while in a liquid gaseous cavities are formed that disappear quickly. In a soft gel there is an intermediate behavior that depends on the degree of crosslinking.

There are very few data available in the literature on the electrical properties of silicone gels, self-recovery mechanisms and phenomena of load transport and rupture, especially at high voltages.

This Thesis is organized as follows: Chapter 1 introduces and presents the theoretical foundations that underpin the work. In Chapter 2 the experimental procedure is described. It begins with a basic description of the chemical and mechanical characterization techniques used. Subsequently, the experimental device constructed and used to generate and analyze electrical damage is described. This device, as well as all the programs and calculation tools were specifically developed in this Thesis. In Chapters 3 and 4 Results are presented. First the Chemical and Mechanical Characterization and in the last the Electrical Characterization that constitutes the main aspect of the Thesis. Chapter 5 is a general discussion of previous results. Chapter 6 presents complementary studies: electro-strain of polymer matrix and frequency patterns in different microstructures. Finally, Conclusions are presented.

<b>Resumen y Objetivos</b>	i
<b>Abstract</b>	iii
<b>Índice</b>	v
<b>Capítulo 1. Introducción y Fundamentos</b>	1.1
1.1. Introducción	1.2
1.2. Propiedades Eléctricas de los polímeros	1.3
1.2.1. Siliconas: Estructura Química y Propiedades	1.4
1.2.2. Geles de Silicona Dieléctricos: Características	1.7
1.3. Deterioro y Ruptura en Polímeros por Campos Eléctricos	1.8
1.3.1. Etapa de Iniciación	1.12
1.3.1.1. Mecanismos de Conducción y Transporte de Cargas	1.13
1.3.1.2. Inyección de Cargas Espaciales	1.14
1.3.1.3. Escisión de Cadenas	1.14
1.3.1.4. Proceso de Auto-oxidación	1.15
1.3.2. Etapa de Propagación	1.15
1.3.2.1. Cuantificación del Daño Espacial	1.18
1.3.2.2. Propagación en Líquidos	1.19
1.3.2.3. Descargas Parciales	1.19
1.3.2.4. Descargas Parciales en Líquidos	1.20
1.3.2.5. Electroluminiscencia	1.21
1.3.3. Etapa de Ruptura	1.22
1.3.3.1. Mecanismos de Ruptura Eléctrica	1.23
1.3.3.2. Caos Determinista en Mecanismos de Ruptura	1.24
1.3.3.3. Ruptura Eléctrica en Cavidades Gaseosas	1.25
1.3.3.4. Ruptura Eléctrica en Líquidos	1.25
1.3.3.5. Ruptura Eléctrica en Geles	1.27
Referencias	1.28
<b>Capítulo 2. Procedimiento Experimental</b>	2.1
2.1. Descripción del Material	2.2
2.2. Composición de las Muestras	2.3
2.3. Caracterización Química	2.4
2.3.1. Absorción Infrarroja. Aspectos Fundamentales	2.4
2.3.2. Medición en el Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	2.6

2.3.3. Ensayo de Muestras	2.7
2.4. Caracterización Mecánica	2.7
2.4.1. Descripción General del Estudio Reológico	2.7
2.4.2. Conceptos: Esfuerzo de Corte y Velocidad de Deformación	2.8
2.4.3. Comportamientos Reológicos	2.9
2.4.4. Clasificación y Características de los Materiales	2.10
2.4.4.1. Fluidos No- Newtonianos	2.11
2.4.4.2. Materiales Viscoelásticos	2.11
2.4.5. Ensayos de Relajación del Esfuerzo	2.13
2.4.6. Ensayos de Fluencia (o Creep) y Recuperación de la Deformación	2.14
2.4.7. Ensayos Oscilatorios o Dinámicos	2.14
2.4.8. Medición de Parámetros Reológicos: Preparación y Ensayos de Muestras	2.17
2.5. Caracterización del Daño Eléctrico	2.19
2.5.1. Preparación de muestras	2.19
2.5.2. Dispositivo Experimental	2.20
2.5.3. Tipos de ensayos efectuados	2.23
2.5.4. Tratamiento de los Resultados	2.25
Referencias	2.27
<b>Capítulo 3. Caracterización Química y Mecánica</b>	<b>3.1</b>
3.1. Caracterización Química	3.2
3.2. Caracterización Mecánica	3.7
3.2.1. Caracterización Mecánica en una Muestra Gel	3.7
3.2.1.1. Proceso de Curado	3.7
3.2.1.2. Barridos en Frecuencia a Diferentes Temperaturas	3.10
3.2.1.3. Obtención de la Energía de Activación	3.11
3.2.2. Caracterización Mecánica en Función de la fracción de A	3.12
3.2.2.1. Proceso de Curado	3.12
3.2.2.2. Barridos de Frecuencia a Diferentes Temperaturas	3.16
3.2.2.3. Obtención de la Energía de Activación	3.17
<b>Capítulo 4. Caracterización del Daño Eléctrico</b>	<b>4.1</b>
4.1. Caracterización del Daño Eléctrico en Muestras de la Primera Región Gel	4.2

4.1.1. Dinámica de crecimiento	4.2
4.1.2. Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa I	4.4
4.1.3. Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa II	4.13
4.2. Caracterización del Daño Eléctrico en Función del Porcentaje del Componente A	4.14
4.2.1. Dinámica de crecimiento	4.14
4.2.2. Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa I	4.16
4.2.3. Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa II	4.20
4.3. Resumen de los Resultados	4.20
Referencias	4.23
<b>Capítulo 5. Discusión General de los Resultados</b>	5.1
Referencias	5.10
<b>Capítulo 6. Estudios Complementarios</b>	6.1
6.1. Electro-Creep-Recuperación	6.2
6.2. Caracterización Eléctrica en Función de la Frecuencia Aplicada	6.10
6.2.1. Cálculo de la Dimensión Fractal	6.13
Referencias	6.17
<b>Conclusiones Generales y Trabajo Futuro</b>	C.1
<b>Anexo I: Scripts utilizados para el Procesamiento de Datos</b>	A.1
<b>Publicaciones</b>	P.1
<b>Agradecimientos</b>	

# *Capítulo 1:*

## *Introducción y Fundamentos*

---

## **1.1 INTRODUCCIÓN**

Desde el uso de la celulosa para fabricar papel en la antigua china y del caucho para impermeabilizar embarcaciones, el uso de materiales provenientes de la naturaleza ha sido ubicuo en la historia humana. Los materiales mencionados tienen algo en común y es que están conformados por polímeros. Un polímero es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a una cadena formada por eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero se llama monómero y puede o no ser equivalente al material de partida del que se forma el polímero [1]. Las diferencias entre las propiedades termo-mecánicas de los polímeros, que permiten clasificarlos como plásticos, fibras y los elastómeros o cauchos, están determinadas principalmente por las fuerzas intermoleculares e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes [2]. Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory (1953) y Carothers (Mark 1940) en dos grupos conocidos como polimerización de reacción por etapas o condensación, y polimerización de reacción en cadena de un radical o anión o por adición. En el primer tipo, la unidad química repetitiva del polímero tiene una fórmula molecular diferente de la de los monómeros de partida, tras la eliminación o condensación de ciertos grupos. Por el contrario, las unidades estructurales de los polímeros por adición tienen las mismas fórmulas moleculares que sus monómeros, aunque la disposición de los enlaces es diferente. En la polimerización por etapas la principal característica es el crecimiento lento de las cadenas poliméricas de una manera sistemática y escalonada. Los monómeros se combinan entre sí para dar dímeros y trímeros que a su vez pueden combinarse consigo mismos o entre ellos para dar oligómeros y así sucesivamente. Como resultado de este mecanismo por etapas, sólo se produce un polímero de alto peso molecular al final de la polimerización. Por el contrario, en la polimerización por adición o en cadena, existe un punto activo al final de la cadena en crecimiento por donde se van adicionando sucesivamente los monómeros uno a uno. Estas cadenas crecen rápidamente y el extremo creciente de la cadena tiene un radical que debe ser desplazado después de la adición de un monómero. A pesar de las diferencias en la naturaleza de los centros activos, las polimerizaciones por adición tienen normalmente las siguientes etapas en común: (a) la polimerización debe ser iniciada, lo que significa que se debe generar un centro activo sobre el monómero; (b) las cadenas se propagan, es decir, los monómeros se adicionan a los centros activos y simultáneamente el centro activo se transfiere al nuevo monómero adicionado; (c) la polimerización termina

debido a la destrucción de los centros activos; (d) puede darse una transferencia de cadena, en donde se transfiere el centro activo a otra molécula (monómero, disolvente, otra cadena polimérica, etc.) [3].

## **1.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS POLÍMEROS**

En términos generales las propiedades eléctricas de los materiales se refieren a la respuesta del material bajo la influencia de un campo eléctrico. La conductividad eléctrica es una propiedad física que caracteriza la facilidad con la que una carga eléctrica puede fluir a través de un material. Este valor se extiende en un amplio rango de aproximadamente treinta órdenes de magnitud, clasificando el comportamiento eléctrico de los materiales. De acuerdo a su conductividad los materiales se pueden clasificar como conductores, semiconductores y dieléctricos o aislantes [4]. La distinción básica entre un semiconductor y un dieléctrico reside en la diferencia del gap de energía entre las bandas de valencia y de conducción. Así, la conductividad de un elemento está determinada por la energía necesaria para desplazar los electrones desde su nivel normal de energía (banda de valencia) hasta un nivel más elevado (banda de conducción). Este gap o diferencia energética varía con cada tipo de átomo. En un conductor las bandas de valencia y de conducción están solapadas y los electrones más externos pueden conducir la corriente eléctrica. En un semiconductor existe una separación energética entre ambas bandas, dentro de la cual no hay estados permitidos. Sin embargo, como este gap de energía es relativamente pequeño, inferior a 4 eV, es posible excitar electrones a una banda de conducción. En un material dieléctrico, el gap es mayor a 4 eV, y los electrones no pueden ser excitados fácilmente para el transporte o conducción de la carga eléctrica.

Los materiales dieléctricos poseen un rol fundamental en el rendimiento y la fiabilidad de la mayoría de los sistemas eléctricos. Actualmente, los materiales poliméricos han ido lentamente desplazando a los vidrios y cerámicas, y se van convirtiendo en los aislantes más utilizados debido a su confiabilidad, disponibilidad, facilidad de fabricación y costo [5]. Su conductividad es muy baja, por lo general es inferior a  $10^{-13} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  [6]. Por otra parte, la selección del polímero adecuado para una aplicación determinada depende de los requisitos eléctricos, mecánicos, térmicos, químicos y medio ambientales y de las condiciones de funcionamiento del sistema. Por ejemplo, para aisladores en cables se desean materiales que tengan baja conductividad eléctrica para reducir las pérdidas y para inhibir el calentamiento y

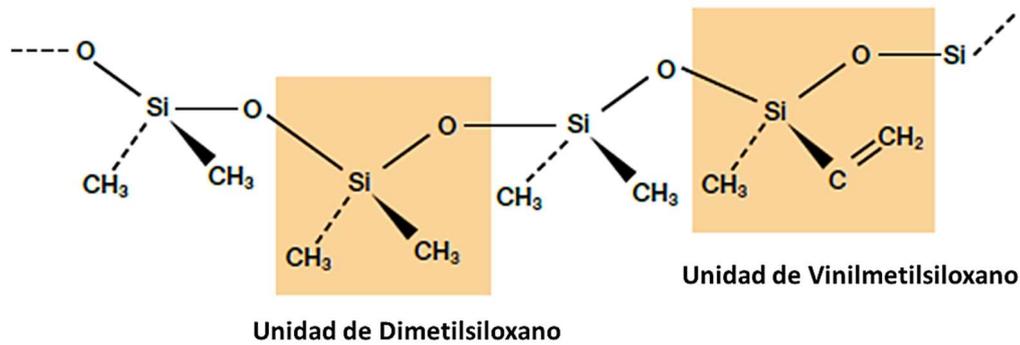
otros efectos que puedan llevar a la ruptura del material. En aplicaciones de alto campo eléctrico, como en capacitores, es necesario contar con materiales de alta resistencia dieléctrica, y un bajo factor de disipación o permitividad. También se requieren buenas propiedades mecánicas, como alta resistencia a la tracción debido a las tensiones inducidas durante la fabricación. Las propiedades térmicas son importantes ya que puede producirse acumulación de calor debido a pérdidas eléctricas, rotación de dipolos y las corrientes provenientes de descargas parciales. Es crítico, por lo tanto, que el dieléctrico opere confiablemente bajo altas temperaturas y que no se produzca la ruptura térmica del polímero. La compatibilidad química del polímero con los elementos eléctricos es una consideración significativa a tener en cuenta para evitar cualquier interacción de este tipo.

Una de las principales preocupaciones en el rendimiento y la vida útil de los dieléctricos es el impacto de las radiaciones. Estos materiales son sensibles a distintos grados de radiación de alta energía. Con la exposición a la radiación pueden experimentar diversas alteraciones en su estructura, tales como escisión de cadenas y reticulación secundaria. Como resultado, estos cambios en sus propiedades físicas y/o químicas podrían acortar prematuramente la vida útil del dieléctrico. El grado de daño experimentado por un material debido a la radiación depende mucho de varios factores, como el tipo de radiación, la dosis, la presencia de oxígeno y las altas temperaturas, etc. Además, los efectos relativos de la radiación difieren de un material a otro [5]. Para poder entender los mecanismos de envejecimiento, degradación y ruptura dieléctrica en polímeros, es imprescindible comprender su morfología, estructura química y los mecanismos de conducción y de transporte de cargas en los mismos.

### **1.2.1 Siliconas: Estructura Química y Propiedades**

El término silicona se emplea para describir a la familia de compuestos basados en una cadena principal de átomos de silicio y oxígeno alternados. Químicamente las siliconas son polímeros de alto peso molecular que, como se muestra en la fig. 1-1, no contienen átomos de carbono en su estructura principal. Cada átomo de silicio tiene una valencia igual a cuatro. Por lo tanto, no sólo se acopla a los dos átomos de oxígeno adyacentes, sino también a otros dos átomos, formando así dos enlaces fuera de la cadena principal. Esta estructura se representa como  $[R_2SiO]_n$ , donde "n" es el número de veces que la estructura  $R_2SiO$  se repite. El grupo "R" suele ser un grupo metilo ( $CH_3$ ), etilo ( $C_2H_5$ ), propilo ( $C_3H_7$ ), fenilo ( $C_6H_{11}$ ) o una combinación de los mismos. Las cadenas del polímero pueden estar unidas unas a otras por

enlaces covalentes de entrecruzamiento, generando un retículo o red estructural tridimensional.



*Figura 1-1. Estructura química de una silicona.*

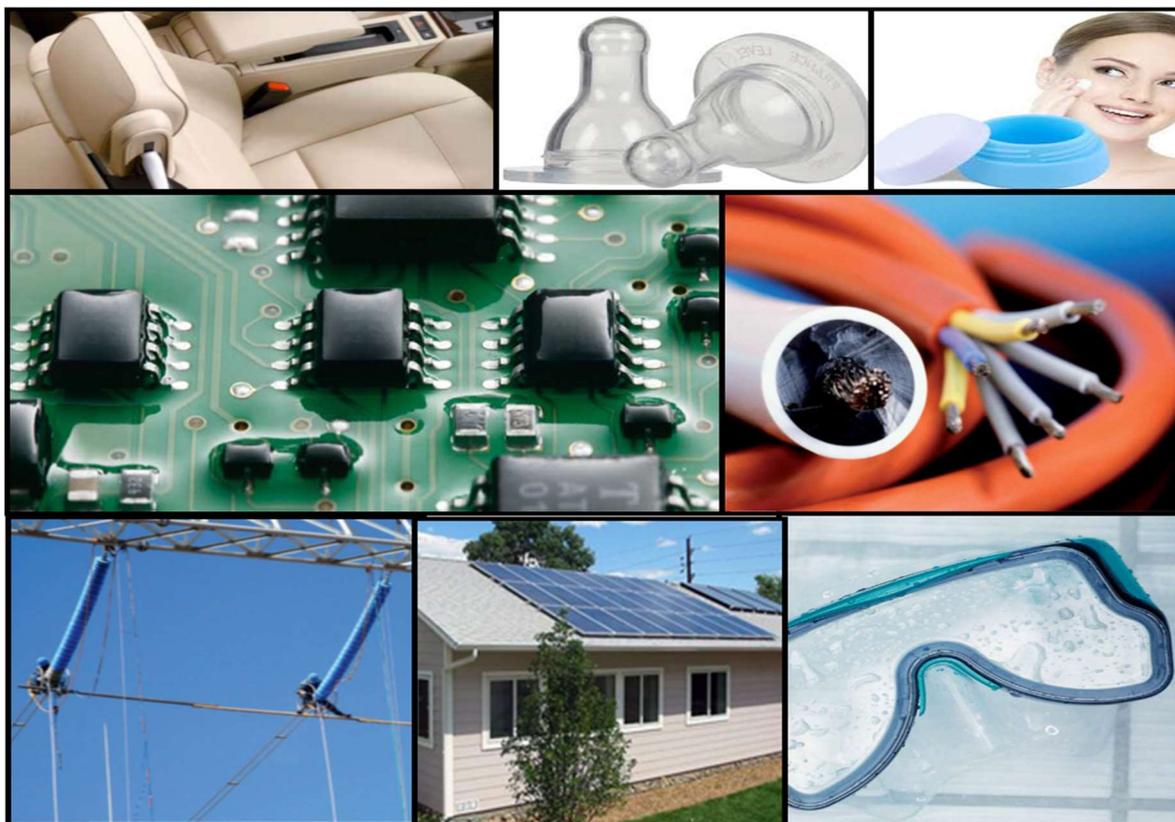
El átomo de silicio es menos electronegativo que el de carbono, lo que significa que al formar enlaces con el carbono y oxígeno, éstos son menos covalentes y parcialmente iónicos. Esta naturaleza polar de los enlaces, junto con el gran tamaño de los átomos de silicio, le confiere al enlace Si-O-Si gran libertad de movimiento y flexibilidad. La libre rotación alrededor de enlaces unidos al silicio, incluyendo el enlace Si-O, es un factor que contribuye a las propiedades inusuales de las cadenas de las siliconas [7].

Gracias a su estructura química, exhiben un amplio abanico de propiedades eléctricas, físicas, mecánicas y químicas [8]. En comparación con otros materiales, las siliconas se destacan por una excelente y duradera hidrofobicidad (repelencia al agua), lo que contribuye a minimizar las corrientes de fuga y a evitar descargas por acumulación de suciedad incluso en el caso de contaminación de la superficie.

La energía del enlace Si-O es de 106 kcal/mol, mucho más alta que la energía de enlace del carbono que es de 84.9 kcal/mol de otros cauchos orgánicos [7]. Esta diferencia en las energías de enlace explica la buena estabilidad a altas temperaturas de los mismos. En comparación con otros materiales, los cauchos de silicona son especialmente resistentes a la radiación UV, al ozono y a otros contaminantes.

Debido a estas características las agresiones meteorológicas que imperan en regiones costeras o desiertos no influyen de manera significativa en las propiedades de las siliconas. Éstas sólo se inflaman por encima de los 340 °C, lo que les confiere una gran seguridad funcional. No

obstante, si llegaran a arder, no desprenden gases tóxicos; por este motivo se aplican preferentemente en áreas donde se exige una elevada protección contra incendios. Otra ventaja de las siliconas es que debido a su muy baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), conservan la elasticidad hasta una temperatura de  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que las hace especialmente aptas para su utilización a elevadas alturas y en regiones polares.



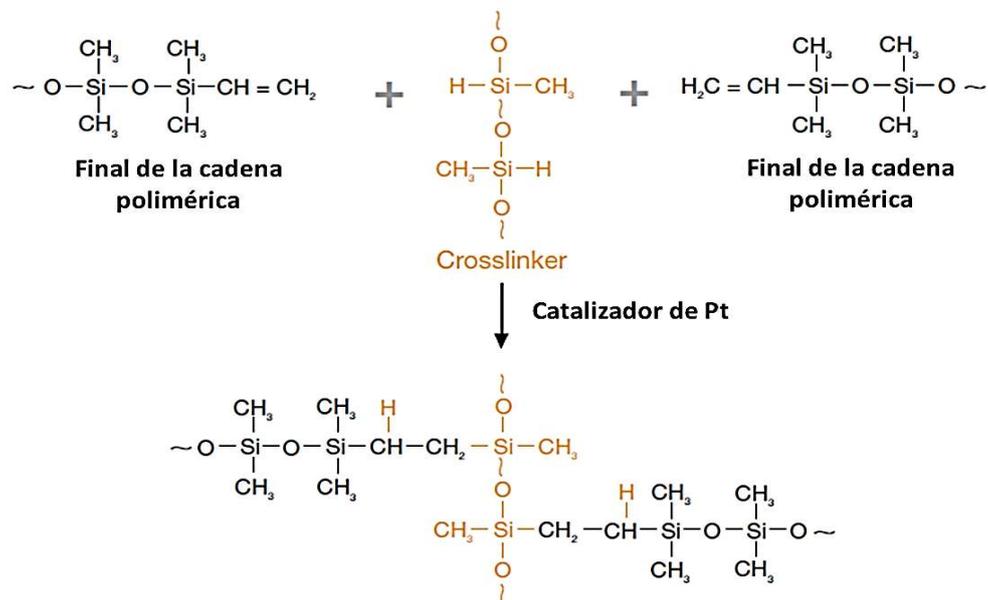
*Figura 1-2. Elementos conformados por diferentes tipos de siliconas.*

Además, exhiben una elevada resistencia eléctrica y un factor de disipación dieléctrica bajo. Se caracterizan por un envejecimiento eléctrico extraordinariamente lento en comparación con otros materiales dieléctricos [9].

Diferencias entre el grado de entrecruzamiento da a las siliconas una combinación de propiedades únicas, lo que hace posible su obtención y empleo como fluidos, emulsiones, geles, resinas y elastómeros en numerosas aplicaciones y diversos campos tecnológicos (fig. 1-2) [10].

### 1.2.2 Geles de Silicona Dieléctricos: Características

Los geles de silicona consisten químicamente en una cadena de polidimetilsiloxano (PDMS) y pertenecen al grupo de los materiales RTV-2 (Room Temperature Vulcanizable) [11]. Es decir, se entrecruzan por adición (curan), por lo general a temperatura ambiente y mediante dos componentes que deben mezclarse (fig. 1-3). En aplicaciones dieléctricas, la reacción de entrecruzamiento se lleva a cabo usando polímeros con radicales vinílicos para poder trabajar sobre la apertura de enlaces  $\pi$  y así conseguir la reticulación deseada. La reacción de adición se produce principalmente en el carbono terminal y es catalizada por complejos organometálicos de platino.



**Figura 1-3.** Fórmula estructural de un polímero de silicona en un sistema de curado por adición.

Esta reacción no genera subproductos, como en los entrecruzamientos por condensación y se la adición se produce sobre el carbono beta. Sin embargo, el manejo de estos geles en dos partes: polímero con enlaces vinílicos y catalizador Pt en un componente, y polímero más oligómeros de SiH en el otro, requiere de ciertas precauciones para evitar la inhibición del catalizador [10]. Los geles de silicona combinan las ventajas de las propiedades químicas de las siliconas con las propiedades físicas únicas de los geles. Al igual que las siliconas elastoméricas, los geles tienen un amplio rango de temperatura de empleo. A pesar de su

característica mayormente amorfa, existe una componente semicristalina que funde entre los -60 °C y -4 °C. Por otra parte, la temperatura de transición vítrea es -123 °C, lo que significa que los geles de silicona se pueden utilizar continuamente a temperaturas muy bajas manteniendo sus propiedades mecánicas: bajo módulo, elasticidad y adherencia. Ello es resultado de su baja densidad de reticulación o crosslinking y de una elevada fracción de segmentos de bajo peso molecular (aceite actuante como autoplastificante). Los geles de silicona con bajos grados de entrecruzamiento presentan una resistencia a la tracción (entre 6.9 kPa y 21 kPa) y un esfuerzo de relajación entre un 10% y un 60%, lo cual les permite adaptarse y adherirse alrededor de cables eléctricos. Cuando el gel se comprime alrededor de una conexión eléctrica, la baja energía superficial, combinada con su adherencia hace que pueda adsorberse sobre la superficie del cable, rellenando huecos e inhibiendo la migración de humedad por la interfaz gel-cable. Además, pueden sufrir una deformación severa sin romperse o quebrarse. Su dureza, oscila entre menos de 5 in-lb/in<sup>3</sup> (34.5 kPa) a valores mayores de 87 in-lb/in<sup>3</sup> (600 kPa). Después de una gran deformación pueden volver a su forma original debido a la elasticidad de la red entrecruzada. La conductividad térmica es de unos 0.3 W/m.K, y el coeficiente de expansión térmica es de 0.001 °C<sup>-1</sup> y su densidad a 25 °C es 0.97 g/cm<sup>3</sup> [12]. A una temperatura de 25 °C y con un 100% humedad relativa, las siliconas pueden absorber hasta 200 ppm de agua, que es más o menos el doble de un aceite de transformador mineral. Las propiedades dieléctricas de los geles de silicona, medida por la norma ASTM D 150, son similares a las de los aceites y a las grasas de silicona. La permitividad relativa de los geles de silicona temperatura ambiente es de aproximadamente 2.7 y es independiente de frecuencia en el rango de 0.1 Hz a 35 MHz. Debido a esto, son ampliamente utilizados en las industrias eléctrica y electrónica como aisladores eléctricos de media tensión, para la unión de cables de alimentación y como encapsulantes en circuitos electrónicos, como en transistores de alta potencia tipo IGBTs (del inglés *Insulated Gate Bipolar Transistor*) [11]. Por otra parte, los recubrimientos o pinturas de RTVs son de amplia difusión en el tratamiento de recuperación y mantenimiento de aisladores de vidrio o cerámicos en líneas de transmisión o distribución de energía eléctrica [13].

### **1.3 DETERIORO Y RUPTURA EN POLÍMEROS POR CAMPOS ELÉCTRICOS**

Los materiales poliméricos pueden soportar un intenso campo eléctrico pero no conservan indefinidamente el carácter dieléctrico que poseen cuando se los fabrica. El valor del campo

eléctrico por el cual se presenta la ruptura se llama rigidez dieléctrica y se mide en voltio por metro (V/m). Diferentes procesos pueden conducir a la ruptura de un material dieléctrico como resultado de la aplicación de un campo eléctrico.

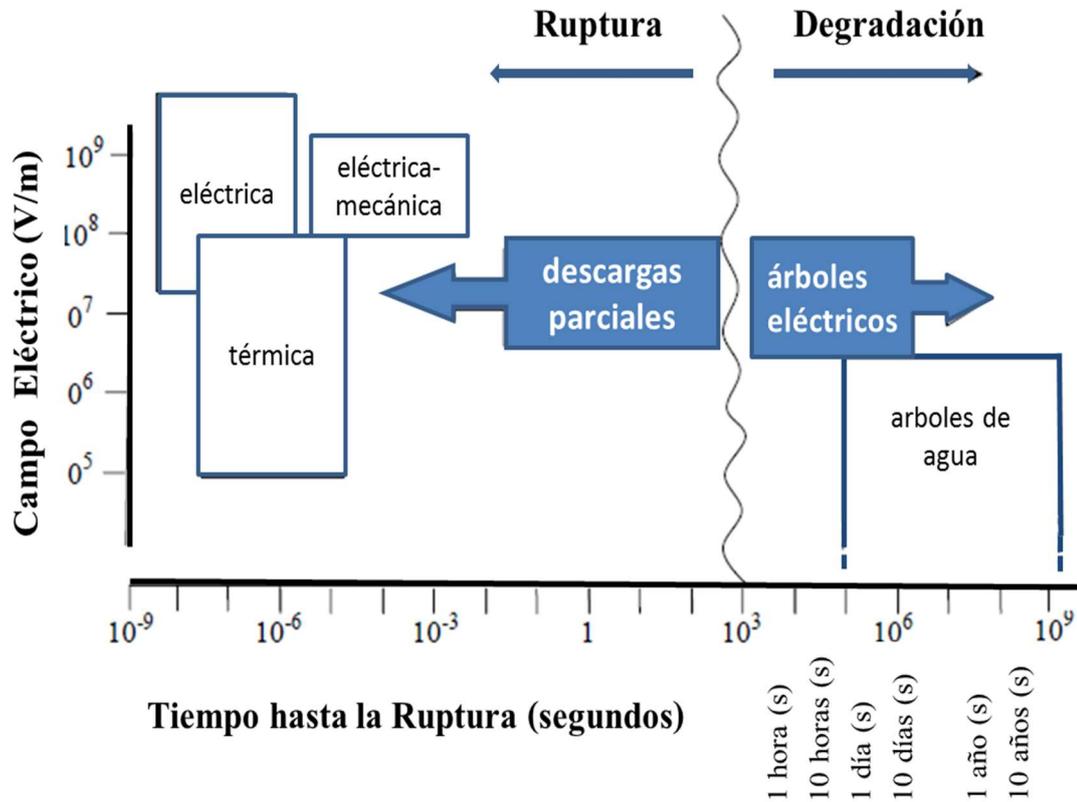


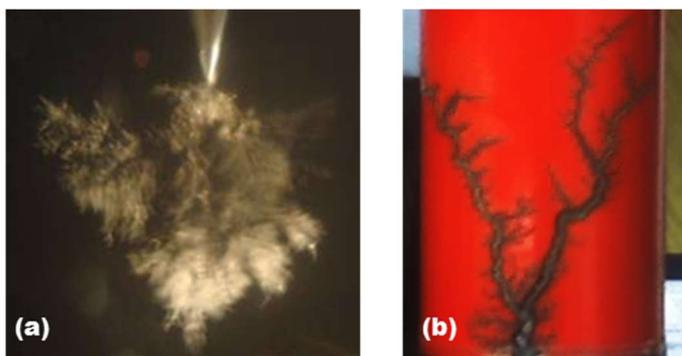
Figura 1-4. Diversos mecanismos de degradación y ruptura.

Los procesos que pueden tener lugar sobre las escalas del tiempo y del campo eléctrico aplicado se muestran en la fig. 1-4 [6]. Los mecanismos de ruptura dieléctrica se pueden clasificar en eléctricos, térmicos, electromecánicos y mediante descargas parciales. La ruptura eléctrica generalmente es precedida por procesos de envejecimiento y degradación. En la Tabla 1-1 se muestran las características de estos tres procesos. Los procesos de envejecimiento son extremadamente lentos y no visibles, salvo por técnicas experimentales específicas. El envejecimiento, por tanto, puede producir un límite en la duración efectiva del polímero incluso en ausencia de un campo eléctrico aplicado [14].

La distinción entre ruptura y degradación no es clara ya que depende de las escalas de tiempo, los defectos superficiales que puedan tener el material, las impurezas, y otras condiciones a las cuales pueden estar sujetos. Como consecuencia pueden aumentar su conductividad y

reducir su resistencia mecánica. La degradación lleva a que finalmente el material no pueda cumplir su función de aislador. En este caso, su vida de servicio termina a pesar de no haber ocurrido una avería eléctrica catastrófica.

El deterioro a largo plazo y la ruptura dieléctrica, en polímeros sometidos a tensiones alternas está asociado generalmente con el fenómeno de arborescencia eléctrica.



**Figura 1-5.** Fenómeno de arborescencia eléctrica. (a) *Árbol eléctrico interno generados en resina epoxy transparente.* (b) *Árbol eléctrico superficial generado en una pértiga de maniobra de alta tensión.*

Este fenómeno puede ser tanto superficial como interno (fig. 1-5). En ambos casos, un iniciador está casi siempre presente, el cual puede ser una proyección en punta de un electrodo de alta tensión, como una burbuja de aire ocluido o una impureza de distinta constante dieléctrica. Un árbol eléctrico es una red de canales tubulares llenos de gas, emitidos dentro de un aislador cuando es sometido a una alta tensión eléctrica. En materiales ópticamente transparentes o translúcidos, estos canales llenos de gas forman estructuras en forma de árbol fácilmente visibles (fig. 1-5 (a)).

Con el tiempo, los canales crecen en la dirección del campo eléctrico, lo que a menudo resulta en la falla completa del dieléctrico. Hay dos tipos básicos de árboles eléctricos. Aquellos que crecen en un ambiente seco a baja humedad y se conocen como árboles eléctricos, y los árboles que crecen en un ambiente húmedo y por lo general a tensiones más bajas que los árboles eléctricos, conocidos como árboles de agua (*watertrees*), árboles químicos, o árboles electroquímicos. Bajo ciertas condiciones pueden producirse combinaciones de árboles eléctricos y electroquímicos [15]. La arborescencia eléctrica es de interés para las industrias

de generación eléctrica, transmisión y distribución ya que es una de las causas de falla del aislante en máquinas eléctricas, celdas y en transformadores. El crecimiento de árboles eléctricos sometidos a tensión alterna y/o continua ha sido estudiada en diversos materiales poliméricos, incluyendo polietileno, copolímeros de etileno/propileno, y resinas epoxi [16].

El proceso de crecimiento de un árbol eléctrico se **inicia** en una región de elevado campo eléctrico en el dieléctrico donde se forma un vacío inicial. Esto es seguido por la **propagación** de estructuras ramificadas que consisten en canales tubulares llenos de gas. Las descargas eléctricas (descargas parciales) dentro de la estructura de árbol conducen el proceso de crecimiento hasta que la misma une a los electrodos. Grandes corrientes pueden, entonces, fluir, y llevar a la **ruptura** del aislador.

**Tabla 1-1:** Características de los procesos de Ruptura, Degradación y Envejecimiento.

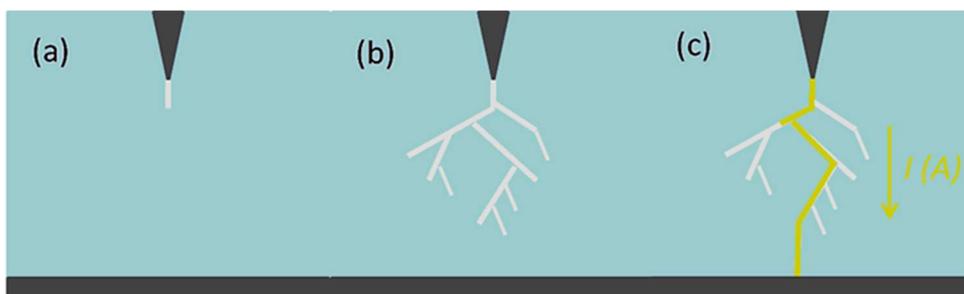
	Ruptura	Degradación	Envejecimiento
Efecto	Catastrófico: el material dieléctrico queda inutilizable	Conduce a la ruptura: reduce la tensión de ruptura	Puede conducir a la degradación: puede no reducir la tensión de ruptura
Velocidad	Rápido: ocurre en $\ll 1s$	Disminuye el tiempo de vida requerido por el sistema: $\sim$ horas - años	Proceso Continuo: abarca toda la vida de servicio
Evidencia	Observación directa: observación ocular del dieléctrico	Observable directamente: puede requerir técnicas microscópicas o químicas	Difícil de observar: puede incluso ser difícil probar su existencia
Lugar	Filamento continuo: unión entre electrodos	Ocurre en partes débiles: puede formar estructuras fractales	Se asume que se produce a lo largo del dieléctrico
Tamaño	$>mm$ : depende de la energía del evento	$>\mu m$ : puede formar estructuras mayores	$>nm$ : escala molecular
Ejemplos	Térmica Electromecánica Intrínseca	Árboles eléctricos Árboles de agua Descargas parciales	Escisión de enlaces Nano cavidades Formación de trampas Cambios no eléctricos (oxidación, etc.)

El proceso de ruptura eléctrica puede dividirse entonces en tres etapas: etapa de iniciación, propagación, y ruptura.

### 1.3.1 Etapa de Iniciación

El estudio de la propagación del daño eléctrico en materiales dieléctricos permite desarrollar programas de evaluación, diagnóstico y mantenimiento para evitar inminentes fallas catastróficas en equipos eléctricos. Para estudiar la distribución del daño eléctrico en una determinada muestra se pueden utilizar distintas combinaciones de geometrías que van a depender del tipo de muestra y de las características que se desean estudiar. Un ejemplo podría ser utilizar una geometría de caras planas paralelas en donde la muestra se monta entre dos superficies conductoras equipotenciales entre las cuales se aplica una diferencia de potencial eléctrico constante. Si bien esta geometría es fácil de implementar los valores de rigidez dieléctrica y el tiempo de ruptura que se obtienen muestran una gran variabilidad. Si además se quisiera observar el proceso dinámico de la propagación de la falla, probablemente este método sería inapropiado. Este tipo de medidas son de amplio interés ya que en líneas de alta tensión el campo eléctrico es fuertemente inhomogéneo o también llamado divergente. Para este tipo de experimentos una configuración de electrodos aguja-plano, la cual consiste en que uno de los electrodos es un filamento cónico (en punta). Para poder comparar distintas muestras se debe utilizar el mismo tipo de punta y la misma separación entre la aguja y el electrodo plano.

La etapa de iniciación de árboles eléctricos (fig. 1-6a) puede definirse como el período entre la aplicación de un potencial en el sitio de iniciación y la creación de una cavidad llena de gas (primer canal tubular) capaz de soportar descargas parciales (DP). Durante este tiempo se transfiere energía al polímero la cual es utilizada para formar la cavidad de soporte de descargas [17]. El tiempo de duración de esta etapa es altamente variable [6] dependiendo tanto del voltaje aplicado, como del origen del daño eléctrico, y la morfología del material.



**Figura 1-6.** Esquema de las etapas de formación de un árbol eléctrico. (a) Iniciación, (b) Propagación, (c) Ruptura.

La cuestión principal del proceso de iniciación es la manera por la cual la inyección de carga al polímero causa daños físicos suficientes para la formación de un canal o túbulo de descarga [18]. Hay diversos modelos propuestos de la manera que puede ocurrir.

#### 1.3.1.1 Mecanismos de Conducción y Transporte de Cargas

R. J. Densley propuso varios mecanismos para determinar la manera en la cual puede ocurrir la etapa de iniciación [15]:

- (a) la concentración del campo eléctrico producida es lo suficientemente grande para iniciar descargas parciales en cavidades locales nano/micrométricas situadas cerca de la punta de la aguja. Las magnitudes de las descargas producidas son demasiado pequeñas para ser medidas. La descomposición del gas dentro de una cavidad requiere electrones para iniciar la descarga. En cavidades de gran tamaño, la radiación natural puede producir los electrones iniciadores, pero para las cavidades cuyos diámetros son del orden del micrómetro o menor, la probabilidad de que los electrones se produzcan por radiación natural sumado a la variación en la densidad y a la distribución de tamaño de las cavidades, puede introducir una considerable dispersión en el tiempo de iniciación de un árbol eléctrico. Las descargas parciales en algunas o en todas las cavidades pequeñas producen una erosión rápida del aislador generando canales de descarga en la punta de la aguja que resultan en una estructura arborescente visible.
- (b) la tensión mecánica producida por la concentración de líneas de campo eléctrico alrededor de una inhomogeneidad debido a las fuerzas de Maxwell puede causar compresión y/o la fatiga del aislador dando por resultado la formación de grietas o microcavidades. Las descargas parciales en las grietas o cavidades intensifican el campo eléctrico en las extremidades de las mismas para producir la ruptura intrínseca local que se extiende y resulta en la formación del árbol. Sin embargo, varios estudios han demostrado que este mecanismo no cuenta para la iniciación del árbol por sí mismo. Primero se necesitan algunos procesos que conducen a un debilitamiento de las propiedades del material [19].
- (c) en resinas epoxi las cavidades pueden generarse y propagarse en regiones de alto campo eléctrico alrededor de la punta de un electrodo, por ejemplo de una aguja. Los árboles pueden crecer de las extremidades de una cavidad por la acción de descargas parciales y por ruptura locales intrínsecas. La generación de dichas cavidades ha sido

atribuida a un bombardeo de electrones. Los electrones pueden ser inyectados en el dieléctrico durante el hemicycle negativo, y aunque muchos de los electrones regresan durante el hemicycle positivo, algunas cargas pueden quedar atrapadas en el mismo. Los electrones inyectados y atrapados son acelerados por el campo aplicado y aunque ocurren colisiones elásticas, no pierden cantidades significativas de energía. Los electrones energéticos o calientes pueden adquirir suficiente energía ( $\sim 10$  eV) para ionizar un polímero provocando la escisión de cadenas, descomposición y eventualmente la formación de una cavidad.

(d) los árboles pueden crecer inmediatamente después de la tensión aplicada, debido a la ruptura intrínseca local en la punta de la aguja.

T. Tanaka [20] también propone algunos mecanismos de iniciación de árboles eléctricos.

#### 1.3.1.2 Inyección de Cargas Espaciales

Suponiendo una respuesta lineal del dieléctrico con tensión aplicada en ausencia de inyección de cargas, cualquier desviación de la linealidad se la atribuye a un efecto de carga espacial. Se encontró que la inyección de carga espacial ocurre en cada ciclo de excitación eléctrica. Así, una tensión alterna con suficiente amplitud puede inyectar y extraer a portadores en cada hemicycle, respectivamente. Puesto que una parte de la carga inyectada se quedará atrapada durante el posterior hemicycle, se puede formar una carga heterogénea y provocar un aumento transitorio del campo local. Dependiendo de la tensión aplicada, este aumento del campo provoca deterioro local y podría superar la fuerza de ruptura cuando el voltaje es alto [19].

#### 1.3.1.3 Escisión de Cadenas

Bajo corrientes alternas, las cargas son inyectadas y extraídas del polímero. Durante este proceso, algunos electrones son acelerados, interactúan con las moléculas de polímero y producen radicales libres. Se ha demostrado que los electrones con una energía cinética de 3 a 4 eV son capaces de romper enlaces. Una región deteriorada puede ser observada si se aplica una tensión superior a la tensión crítica durante mucho tiempo. La formación de la región deteriorada se atribuye a reacciones inducidas por los radicales libres y escisiones de los enlaces del polímero [18].

#### 1.3.1.4 Proceso de Auto-oxidación

Cuando los radicales libres reaccionan con el oxígeno, comienza un proceso de auto-oxidación, el cual es una reacción en cadena, donde el radical libre reacciona con el oxígeno para producir peróxido de hidrogeno, éste se descompone y produce a su vez más radicales libres. La repetición de este evento es lo que rompe la cadena del polímero. La energía de activación de la auto-oxidación es baja por lo que posee una elevada importancia en el proceso de iniciación de árbol eléctrico.

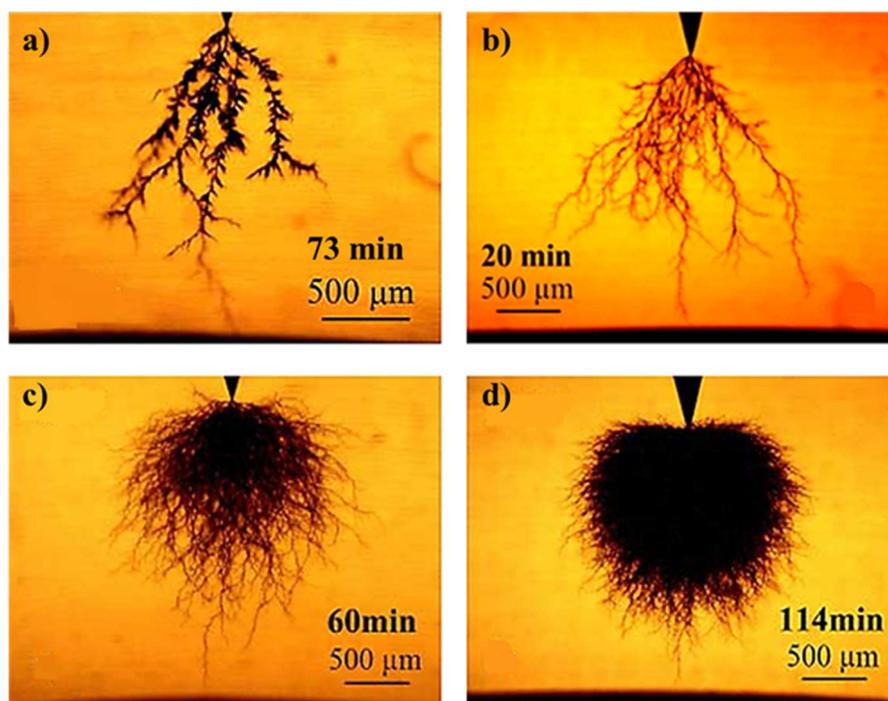
#### **1.3.2 Etapa de Propagación**

En esta etapa se generan ramificaciones a la rama inicial formándose una estructura de características fractales llamada árbol eléctrico (fig. 1-6b). Se considera que termina esta etapa cuando una rama alcanza el contraelectrodo. Es universalmente aceptado que el indicador que marca la transición desde el inicio a la etapa de propagación es la presencia de pulsos de corriente debido a las descargas en un canal tubular lleno de gas [18]. Se conoce de la literatura que el proceso ocurre en forma de pasos en los que se van agregando ramas del orden de 4  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  de longitud y 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Esta etapa es la más estudiada debido a que durante su desarrollo el material sigue actuando como aislante eléctrico, a diferencia de la etapa de ruptura donde empieza a haber una corriente de fuga importante. La etapa de propagación no es tan variable como la etapa de iniciación. Sin embargo, puede durar desde segundos hasta años dependiendo de la configuración y el material. El crecimiento de árboles eléctricos bajo potenciales eléctricos alternos ha sido ampliamente estudiado en un amplio rango de materiales poliméricos. En general para su estudio se utiliza una geometría punta-plano para los electrodos. Se asume que las descargas causan un daño local lo que genera eventualmente una extensión tubular o ramificada, aunque resta aún terminar de comprender completamente el conjunto de los mecanismos físicos involucrados [21].

Se puede explicar el mecanismo de propagación de árboles eléctricos a partir del entendimiento del patrón de descargas parciales a partir de la punta de la aguja que se extienden a través de uno o más canales del árbol. La fuerza intrínseca local del campo eléctrico aumenta cerca del electrodo, lo que puede terminar en la ruptura del material. Las descargas parciales son necesarias para que el árbol pueda propagarse y pueden causar la

descomposición del material en gases. La composición de los mismos dependerá del material y también la temperatura local producida por las descargas [15].

Como se muestra en la fig. 1-7, durante la propagación el árbol eléctrico, el mismo puede adoptar diversas formas tridimensionales complejas que dependen del voltaje aplicado, la frecuencia y de otros factores morfológicos [21]. Pueden caracterizarse como estructuras en forma de arbusto o formas ramificadas. Este fenómeno ha sido vinculado con el régimen de descargas parciales en el canal de árbol [22].



*Figura 1-7. Distintos tipos de árboles eléctricos en muestras de recubrimientos para cables de XLPE al aplicar diferentes tensiones. Branch tree a) 9 kV; b) 11 kV. Bush tree c) 9 kV d) c) 15 kV. Figuras tomadas de la referencia [23].*

Los árboles ramificados, que tienen el aspecto de un árbol en invierno se producen a bajas tensiones y bajas frecuencia (50 Hz), o a altas temperaturas. Los árboles del tipo arbusto son estructuras altamente densas y se producen a voltajes y frecuencias altas a temperatura ambiente. El daño en este tipo de árboles se concentra en un pequeño volumen que lleva a una pequeña longitud por unidad de daño, y por lo tanto su crecimiento es más lento que en los árboles ramificados. Por esta razón, se puede pensar que son menos peligrosos en el corto

plazo [24]. Los árboles eléctricos de tipo ramificado contienen relativamente pocos canales, la mayoría de los cuales crecen generalmente en la dirección del campo. Los árboles de tipo arbusto consisten en una densa maraña de canales tubulares que se forman a partir de una amplia ramificación de túbulos, por lo que no suelen ser conductores [22].

Se han propuesto varios modelos para el crecimiento de los árboles eléctricos, tanto estocásticos como determinísticos [25]. Ambos enfoques asumen que el árbol se extiende de forma gradual, pero difieren en la manera en la que se determina la dirección de la extensión del mismo. El éxito de los modelos estocásticos es la predicción de que los árboles eléctricos son estructuras fractales. El algoritmo utilizado para determinar la dirección de extensión del árbol, es un factor crucial ya que las formas de árbol producidas no han recibido aún una fundamentación física. En cambio, el enfoque determinista trata las descargas del árbol y generación de daños como un sistema cuantitativo, totalmente definido por las propiedades del material y de la tensión aplicada [18].

La mayor contribución del enfoque estocástico es su capacidad para crear estructuras fractales similares a las observadas experimentalmente. Se basa en la selección al azar de la dirección de propagación de canal tubular y no tiene en cuenta los factores físicos del proceso. El modelo determinista trata las descargas de árbol como un evento determinístico controlado por los potenciales locales. Se presupone que las descargas se organizan dentro del árbol y por lo tanto, entregan energía al polímero en las puntas de las descargas, una fracción puede utilizarse para causar daños. La energía se acumula como energía electrostática en la punta del árbol hasta que se alcanza un nivel crítico. Se hace una selección al azar de la dirección de la extensión del árbol con la salvedad de que el campo en esa dirección excede un valor umbral. El punto débil de este modelo es la selección de dirección algorítmica. Sin embargo, la observación experimental de caos determinista en el número de descargas no necesariamente descarta una elección estocástica de la dirección de extensión de árbol [18].

El desarrollo de modelos numéricos deterministas para la simulación de descargas parciales durante el crecimiento de los árboles permite un estudio más detallado de los factores que influyen en el crecimiento del árbol. El modelo por sí mismo determina la distribución espacial de descargas dentro de la estructura de árbol para un conjunto dado de parámetros y condiciones de límite electrostáticas. En estos modelos, los eventos de descargas parciales se suponen que son avalanchas de electrones localizados que se producen dentro de los canales del árbol [26].

El efecto de las cargas espaciales producidas como consecuencia de la actividad de descargas parciales, se ha incorporado en un modelo determinista de descargas por avalancha (DAM). Se ha demostrado que la dimensión fractal de las estructuras del árbol producido depende de la disponibilidad de electrones para avalanchas posteriores, de la cantidad de carga producida en cada descarga, de la fracción de cargas que se recombinan durante un tiempo y en menor medida del valor inicial de la distancia mínima necesaria para la ionización por impacto. También, se han encontrado otros factores como la recombinación de cargas positivas y negativas en la determinación de las estructuras de árbol [26].

### 1.3.2.1 Cuantificación del Daño Espacial

La idea de geometría fractal, introducida por Mandelbrot al final de 1970 ha proporcionado una herramienta clave para el análisis de varios fenómenos en la naturaleza [27]. Existen diversos métodos para estimar la dimensión fractal de árboles eléctricos [28]. Entre ellos podemos mencionar: (i) Sandbox; (ii) Función de correlación; (iii) Conteo de cajas (box counting); (iv) Radio de giro; (v) Radio de punta; (vi) Extensión axial.

Los primeros cuatro métodos son generales, y se utilizan en una gran cantidad de casos. Los dos últimos son métodos introducidos particularmente para calcular la dimensión fractal de la estructura de los árboles eléctricos. Los primeros tres métodos son puramente espaciales y operan sobre la estructura completa; los tres últimos son métodos de análisis de la evolución temporal de la masa con diferentes medidas de la extensión de la estructura. La dimensión es obtenida mediante el ajuste de la función:

$$M(r) = M_0 r^{D_f} \quad (1-1)$$

donde  $M$  es la masa y  $r$  es la extensión del árbol. El método box counting es uno de los más extendidos en la literatura, siendo utilizado para estimar la dimensión fractal de puntos, curvas, volúmenes, imágenes irregulares, etc. En la práctica, se utilizan cajas cuadradas de lado  $r$  para cubrir la estructura (sin que se solapen), contabilizando el número de cajas necesarias. De esta manera para cada longitud de lado  $r$  tenemos  $M(r)$  cajas. La dimensión fractal  $D_f$  se obtiene ajustando la función  $M(r) = M_0 r^{D_f}$ .

### 1.3.2.2 Propagación en líquidos

La estructura de los filamentos de los arboles eléctricos y sus características (velocidad, corriente y emisión de luz, conductividad, etc.), dependen de muchos parámetros, especialmente la composición química del líquido, el voltaje aplicado (la forma, su magnitud y polaridad), el arreglo de los electrodos (la distancia entre los electrodos, el de radio de curvatura), y la presión hidrostática. Dependiendo de las condiciones experimentales se observan diferentes estructuras y modos de propagación de los filamentos. Los principales parámetros que rigen la estructura de los filamentos a través de los electrodos, son el campo eléctrico local en la punta del filamento, el campo eléctrico promedio entre los electrodos y las propiedades físico-químicas del líquido [29].

### 1.3.2.3 Descargas Parciales

Las descargas parciales (DP) son el resultado del aumento del campo eléctrico local dentro de las inclusiones o las cavidades gaseosas que pueden estar presentes en un material dieléctrico. Pueden conducir a transformaciones químicas y formación de radicales libres (es decir, la escisión de los enlaces moleculares bajo el bombardeo iónico y electrónico) que conducen a la falla del material. Una descarga parcial sólo se estabiliza en períodos de tiempo muy cortos, por lo general menores a un micro segundo, lo que resulta en una limitada posibilidad de observar el proceso [30]. Las descargas parciales en sistemas dieléctricos abarcan una gran variedad de fenómenos físicos, que van desde la emisión de cargas y corrientes de fuga a lo largo de la superficie del aislador, emisión de luz, inyección de cargas en líquidos y en sólidos por fenómenos de media intensidad como la arborescencia eléctrica y filamentos hasta la generación de chispas. La mayoría de estos tipos de descarga contribuyen a la degradación del dieléctrico y algunos de ellos pueden desencadenar la ruptura [31].

Comprender los fenómenos involucrados en el origen de las descargas parciales, por tanto, se ha convertido en un importante campo de investigación y su interpretación está siendo implementada como una herramienta importante para la identificación de defectos de aislamiento, su cuantificación y la evaluación del riesgo [31].

En el estudio de descargas parciales son necesarias por lo menos tres etapas en el manejo de información para recopilar suficientes datos. Estas etapas son: la detección, la clasificación y finalmente la localización. La detección se realiza generalmente con un detector de descarga

clásico que tiene un ancho de banda de 250 kHz. Estos detectores están comercialmente disponibles. La detección de descargas a veces se realiza de forma acústica o medios ópticos. La detección eléctrica muestra la presencia y la magnitud de las descargas, pero nada más. La clasificación tiene como objetivo reconocer los defectos que causan las descargas, tales como descargas internas o superficiales, arborescencia, etc. Esta información es vital para la estimación de la peligrosidad de la descarga. La localización tiene como objetivo ubicar la posición de la descarga en el dieléctrico. En un caso ideal, esta posición revela el tipo de material o de la interfaz entre los materiales y la fuerza del campo local y donde se realiza la descarga que también es información vital para la evaluación de los riesgos [32].

La descarga puede ocurrir como consecuencia del aumento de un campo eléctrico restringido a una región que es relativamente pequeña comparada con las dimensiones del espacio o de la separación entre los electrodos. Este aumento del campo puede estar asociado con cambios bruscos en la naturaleza del medio aislante, que puede ser causada por vacíos en dieléctricos sólidos o espacios de gas en las interfaces dieléctrico-conductor o dieléctrico-dieléctrico. La actividad de DP ocurre en las regiones que están al menos parcialmente en la fase de gas. Estas regiones corresponden, por ejemplo, a oclusiones en sólidos o 'burbujas' y se producen por la vaporización de un líquido. El fenómeno de DP que se produce alrededor de conductores en aire u otros gases se refiere comúnmente como "efecto corona". Hay que destacar que la presencia de la fase gaseosa es un requisito asumido para la formación de descargas parciales. Si las descargas se producen en líquidos, la formación de un canal ionizado asociado con la descarga eléctrica requiere que el líquido primero sea vaporizado, es decir, que formen cavidades gaseosas. Las DP que se producen en dieléctricos sólidos se desarrollan dentro de huecos o grietas que contienen gas, o a lo largo de las superficies en la interfaz gas-sólido [33].

#### 1.3.2.4 Descargas Parciales en Líquidos

Como ya se ha mencionado, los geles son capaces de volver a su forma original tras una deformación grande. Por lo tanto, podemos esperar cierta capacidad de "auto-recuperación" cuando este material es sometido a DP. En un sólido, una cavidad resultante de DP creará un defecto permanente. En los líquidos, las descargas son debido a filamentos constituidos por cavidades gaseosas ionizadas. Esas cavidades, a presión atmosférica, desaparecen rápidamente después de algunos  $\mu$ s. En un gel, puede esperarse un comportamiento

intermedio. En la actualidad, existen muy pocos datos disponibles con respecto a propiedades eléctricas de los geles: el transporte de cargas, los mecanismos de descargas parciales, el significado de los patrones de descargas parciales, etc. Los resultados obtenidos bajo la aplicación de impulsos de voltajes muestran que muchas características en geles son idénticas a los observados previamente en hidrocarburos líquidos y en silicona líquidas, como el tipo de proyecciones en la polaridad positiva (expansión de cavidades y filamentos rápidos); un filamento único en polaridad negativa (cavidad lenta); y voltajes de iniciación similares.

La principal diferencia de los geles en comparación con líquidos es la degradación estructural del gel por descargas repetidas, ya que muestran una capacidad limitada de auto-recuperación. Contrario a los líquidos, los geles son incapaces de recuperarse después de una serie prolongada de descargas. Otra diferencia principal con los líquidos es que el tiempo de extinción de cavidades iniciadas por filamentos es mucho mayor en geles. Una cavidad puede durar más de 10 ms, en comparación con 10  $\mu$ s en líquidos no viscosos. Este hecho permite explicar cómo se pueden establecer regímenes de DP en geles. En un potencial alterno, las cavidades inducidas por un filamento durante un hemicycle permanecen hasta el siguiente ciclo y un régimen permanente de descargas parciales puede darse fácilmente [34].

#### 1.3.2.5 Electroluminiscencia

La Electroluminiscencia (EL) es la radiación lumínica en el espectro UV-vis emitida por un material sólido cuando se somete a una tensión eléctrica. Es el resultado de la relajación radiativa de los estados excitados que se crean por la aplicación del campo. La detección visible de la EL en un determinado material es la evidencia de la generación de estados excitados de energía entre 1.8 y 4.1 eV correspondientes a longitudes de onda de 700 nm (amarillo) y 300 nm (azul) respectivamente [35].

Se proponen dos mecanismos para el fenómeno de electroluminiscencia. El primero de ellos se basa en que el impacto de los electrones calientes lleva a la excitación o ionización de las moléculas de polímero. Los electrones inyectados por la aplicación de una corriente desde el electrodo o extraídos del polímero durante el hemicycle negativo y positivo se aceleran por el campo eléctrico y chocan con las moléculas que son excitadas o ionizadas. La luz se emite cuando algunos cromóforos excitados vuelven a su estado fundamental (excitación de impacto), o en el momento de recombinación de cargas que involucra a centros luminiscentes

(ionización de impacto). En este mecanismo, la energía es suministrada por aceleración de los electrones en el polímero, es decir, es la energía cinética de los portadores que provoca la excitación. El segundo mecanismo es la recombinación entre portadores de carga opuesta. Durante el hemiciclo negativo, los electrones son inyectados y atrapados. Cuando el voltaje aplicado va hacia el hemiciclo positivo, algunos electrones atrapados previamente vuelven al electrodo pero los que no vuelven se recombinan con los “huecos” (cargas aparentes positivas, de la teoría de bandas de conducción) que se inyectan durante el hemiciclo positivo. La luz se emite a través del proceso de recombinación. En este mecanismo, el campo eléctrico sólo asiste a la inyección de electrones y huecos. En ambos mecanismos, la electroluminiscencia es debido al efecto de las cargas inyectadas que causan el proceso de iniciación del árbol eléctrico y la degradación del polímero. Por lo tanto, puede ser un precursor de la iniciación del árbol y un buen indicador de la degradación de los materiales poliméricos [19].

### **1.3.3 Etapa de Ruptura**

Si el voltaje a través de un dieléctrico es continuamente aumentado, existirá un punto en el cual la tensión de ruptura dieléctrica será superada y sucederá el colapso del material. A altos voltajes, la liberación de toda la energía usualmente implica la oxidación o quemado de la región afectada, a veces muy localizada, entre los 2 electrodos (fig. 1-6c). La ruptura dieléctrica se puede dar por distintas causas. Existe un valor intrínseco de rigidez dieléctrica, pocas veces alcanzado, y asociado a aquellos electrones que pudieron ser excitados y acelerados para provocar más colisiones. También existe un proceso de colapso electromecánico, cuando el campo deforma o comprime al material; y otro asistido térmicamente, cuando existen fenómenos de calentamiento por efecto Joule por una pequeña conductividad o por efectos de campos de alta frecuencia.

El voltaje que lleva a la ruptura de un sistema eléctrico (VRD) depende de la geometría del electrodo que incluye además la distancia  $d$  entre los mismos. El factor geométrico determina el tipo de campo eléctrico desarrollado por la aplicación de un potencial externo. Se sabe que, para un valor dado de  $d$ , el VRD será más alto para un campo uniforme, menor para un campo divergente y aún más bajo en un campo convergente. También va a depender de la forma de la onda del potencial aplicado y el tiempo de duración. La densidad del medio  $\delta$  es también de gran importancia: VRD aumenta con  $\delta$ . La probabilidad de la ruptura del material depende en

gran medida los factores antes mencionados, así como de las condiciones de la interfaz metal dieléctrico. Estas condiciones pueden influir en la transferencia de electrones desde el electrodo al dieléctrico. Incluso en la ausencia de un campo eléctrico los electrones se escapan desde el electrodo al dieléctrico. Como la profundidad de penetración de estos electrones dependerá de la densidad del material, será mayor para los gases y menor para sólidos [36].

#### 1.3.3.1 Mecanismos de Ruptura Eléctrica

Se distinguen tres mecanismos principales de ruptura dieléctrica:

a) *Ruptura Térmica*: se debe a un desbalance térmico. Se caracteriza por un aumento de temperatura del material debido a que el calor disipado por la muestra es menor que el calor producido por efecto Joule de las corrientes de fuga al aplicar un campo eléctrico. El aumento de la temperatura provoca a su vez un aumento de la conductividad eléctrica del material y en consecuencia de la corriente que circula a su través que da lugar, en poco tiempo, a la ruptura dieléctrica. El aumento de temperatura y, por tanto, la condición de ruptura, depende del equilibrio entre la velocidad con la que se genera el calor y la velocidad con la que este es disipado.

Sin embargo, esta corriente no es la única fuente de calor. Los fenómenos de relajación que están presentes en los dieléctricos sometidos a un campo alterno, también pueden generar pérdidas dieléctricas que contribuyen a su vez al calentamiento [37].

b) *Ruptura electrónica*: es un mecanismo muy rápido y no es precedido por un aumento de la temperatura. El cambio en la estructura es el resultado de la acción del campo eléctrico. Se han propuesto dos teorías para explicar la ruptura electrónica. La primera de ellas, llamada "descomposición intrínseca", considera que la ruptura se produce cuando la inestabilidad de la corriente electrónica aparece en el dieléctrico [37]. La fuerza intrínseca se asume que se alcanza cuando electrones en el aislador ganan la suficiente energía por el campo aplicado al cruzar la zona prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. Se han propuesto varios modelos en un intento de predecir el valor crítico del campo que causa la ruptura intrínseca, pero sin embargo no se ha obtenido una solución completamente satisfactoria [38]. La segunda teoría, llamada "ruptura por avalanchas" asume que el campo eléctrico para el proceso de multiplicación electrónica alcanza proporciones inadmisibles. El material deja de ser un dieléctrico y entonces, se convierte en conductor. Algunas teorías

fijan que son necesarios 40 eventos de ionización para provocar la ruptura dieléctrica del material.

c) *Ruptura Electromecánica*: es el resultado de la conjugación de estrés: eléctrico y mecánico. Depende principalmente de las características mecánicas de la muestra. Cuando el material es sometido a un campo eléctrico, la presión electrostática debido a las atracciones mutuas entre los electrodos puede reducir su grosor por deformación mecánica. Si esta presión electrostática es lo suficientemente alta como para producir una deformación considerable, se incrementará el campo eléctrico resultando en un acercamiento al valor de ruptura del material [37].

La ruptura dieléctrica puede ocurrir muy rápidamente, a escala molecular, con velocidades menores a un segundo. Esto se diferencia del envejecimiento dieléctrico el cual es un proceso continuo que transcurre durante horas o años durante todo el servicio, siendo su tamaño, dependiente de la energía del evento, mayor a un milímetro. El efecto producido por el proceso de envejecimiento dieléctrico puede conducir a la degradación del aislante. En la degradación el voltaje aplicado puede conducir a la ruptura dieléctrica. El efecto es catastrófico produciendo la pérdida del material. Es difícil de observar y poder probar la existencia del proceso del envejecimiento, siendo la degradación observable directamente mediante técnicas químicas o microscópicas.

#### 1.3.3.2 Caos Determinista en Mecanismos de Ruptura

En mecanismos de ruptura eléctrica se transfiere la energía desde campo eléctrico aplicado al dieléctrico. Un componente de retroalimentación positiva aumenta la tasa de transferencia de energía, mientras que otro de retroalimentación negativa se opone al aumento. Los términos de realimentación introducen una dependencia no lineal de algún factor que se ve obligado a cambiar por la transferencia de energía desde el campo aplicado. A bajos valores de campo aplicado, los componentes de la retroalimentación negativa y positiva se compensan y el sistema se mueve a un estado de equilibrio dependiente de campo. Sobre un campo crítico (o voltaje), sin embargo, domina el componente de retroalimentación positiva, ningún equilibrio es posible, y la tasa de transferencia de energía acelera continuamente, el dieléctrico se daña y ocurre la falla eléctrica. Todos estos mecanismos son deterministas en el sentido de que la evolución de las propiedades del sistema tales como corriente eléctrica, temperatura, el

espesor del material, etc., se rigen por ecuaciones dinámicas exactas. Por lo tanto, es de esperarse que la evolución del sistema pueda seguirse exactamente, siempre y cuando se conozcan las condiciones iniciales. Pero como ningún estado inicial se conoce con precisión, esta propiedad de caos determinista significa que la predicción de un estado futuro sólo puede realizarse en un intervalo de tiempo limitado y depende de la definición del estado inicial. La tasa en que divergen las secuencias a partir de estados casi similares y la manera en que las secuencias se desarrollan, están determinados por los valores de forma y los parámetros de las ecuaciones que gobiernan el proceso [39].

#### 1.3.3.3 Ruptura Eléctrica en Cavidades Gaseosas

Las descargas eléctricas en cavidades gaseosas son uno de los mecanismos más importantes para provocar la ruptura dieléctrica de un aislante. La tensión eléctrica es mayor en áreas de baja constante dieléctrica como en cavidades, grietas y delaminaciones dentro del dieléctrico. El estudio de la distribución del campo eléctrico en los alrededores de cavidades es muy importante para el diseño de equipos. El aumento del campo en cavidades es altamente dependiente de la forma de la cavidad y su eje de orientación con respecto al campo eléctrico aplicado. Una cavidad con su eje paralelo a la dirección del campo eléctrico aplicado produce un aumento de la tensión muy alto. La tensión de la cavidad aumenta a medida que la permitividad del dieléctrico circundante aumenta.

#### 1.3.3.4 Ruptura Eléctrica en Líquidos

La ruptura eléctrica en líquidos es más compleja en comparación con la ruptura en un gas o en un sólido. Características físicas, como la viscosidad del fluido, la electro-convección, la temperatura, la densidad y la presión dificultan el análisis y la modelización de los mecanismos de ruptura y conducción. La mayoría de los líquidos tienen características más similares a sólidos que a gases, como las altas permitividades y densidades, pero mantienen la capacidad de fluir de un gas. Las investigaciones sobre la conducción en líquidos dieléctricos comenzaron hace muchos años debido a su importancia para aplicaciones como material dieléctrico. Los efectos del envejecimiento, la contaminación y el contenido de gas afectan la calidad de líquidos. La identificación de los modos de falla o condiciones requeridas para la falla del líquido conducen a la comprensión de cómo se desarrollará la ruptura [40].

La principal causa de la alta conductividad (por lo menos hasta alrededor de 1 MV/cm) en líquidos polares (permitividad relativa  $\epsilon_r > 10$ ) es la inyección de cargas en los electrodos debido a las reacciones electroquímicas, es decir, oxidación o reducción de especies neutras en la interfase líquido/metal. La fuerza de inyección está relacionada con la concentración de electrolitos en el líquido, es decir, de su baja conductividad. En líquidos no polares (p.ej. el ciclohexano) que contienen algunos aditivos electrolíticos o impurezas, se destacan dos mecanismos específicos en la creación de iones. El primero es la creación de iones en la mayor parte del líquido por la disociación de los electrolitos en el campo eléctrico (efecto 3D-Onsager). El segundo mecanismo, es debido a la inyección de iones unipolares desde un electrodo metálico, donde la dependencia de la inyección de la corriente aplicada encontrada es coherente con un modelo donde la interfaz metal-líquido es considerada como una región de acumulación, con iones escapando de esta región (efecto 1D-Onsager). En líquidos sometidos a muy altos campos eléctricos (varios MV/cm), se identificó un proceso de ionización de impacto. En la avalancha local los procesos son siempre muy rápidos ( $\approx ns$ ) e independientes de la presión hidrostática en el líquido (incluso para  $P_\infty > P_c$ ). A este proceso le sigue la generación de ondas de choque y de una cavidad de vapor microscópica. Este proceso de volatilización muy rápido explica por qué es tan difícil de observar un proceso de ruptura en líquidos. Los mecanismos de propagación de filamentos están asociados con procesos diferentes o evolutivos o de conducción en la punta del canal del filamento. Su propagación es inducida por una serie de impulsos de corriente y de avalanchas sucesivas de electrones en las burbujas de vapor [41].

En líquidos dieléctricos pueden distinguirse tres etapas en su ruptura: (1) la creación de una cavidad de vapor que se expande rápidamente al contra electrodo (2) la inestabilidad de la superficie de la cavidad, y (3) seguido a la inestabilidad, el desarrollo de filamentos u otras estructuras cuya velocidad de crecimiento depende de la viscosidad y pueden llevar a la ruptura.

La cavidad de vapor aparece unos microsegundos después de que se aplica el voltaje, y se supone que la misma se forma como resultado del calentamiento Joule (debido a la conducción de alto campo en el líquido) en presencia de una presión electrostática negativa. Esta presión negativa se genera en el líquido por el campo electrostático actuando en los espacios de carga del líquido adyacente al electrodo. Una vez que la cavidad se forma, se expande rápidamente impulsada por una fuerza. Existen dos componentes principales de la fuerza que conduce a la pre-ruptura, una componente electrostática  $P_{es}$  y la presión de vapor

P<sub>v</sub>. La variabilidad en el crecimiento y en la distorsión de las regiones ionizadas, conducidas por el campo y equilibradas por las fuerzas hidrodinámicas, son las que dan lugar a la gran diversidad de fenómenos de ruptura de líquidos dieléctricos [42].

#### 1.3.3.5 Ruptura Eléctrica en Geles

Se comprobó que el envejecimiento eléctrico en un campo eléctrico homogéneo es insignificante. En un campo no homogéneo, la presencia de descargas parciales conduce a la degradación del material. En comparación con otros materiales poliméricos, como por ejemplo en polietileno o en resina epoxi, no se ha detectado un crecimiento continuo de canales conductores en la dirección del campo eléctrico resultante de descargas parciales en los extremos de los canales del árbol eléctrico [11].

Los resultados de las mediciones de ruptura dieléctrica de geles de siliconas aplicando tensión alterna y continua muestran altos valores de rigidez dieléctrica pero no se evidencian efectos de la temperatura [43]. A altos voltajes, el campo eléctrico local puede llegar a ser lo suficientemente grande como para inducir descargas parciales. Por otro lado, los filamentos en un campo divergente dan lugar a la ruptura del gel si la separación entre electrodos es pequeña. El estudio de los mecanismos de ruptura dieléctrica en geles ha demostrado poseer un comportamiento muy similar al obtenido en líquidos, con el desarrollo de cavidades y filamentos, y al mismo tiempo con características evidentemente pertenecientes a los sólidos [44].

**Referencias**

- [1] Fred W. Billmeyer, Jr “Textbook of Polymer Science”, 3rd Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1984. ISBN: 0471031968.
- [2] Raimond B. Seymour and Charles E. Carraher, Jr, “Polymer chemistry”, 7th edition, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2006. ISBN: 1420051024.
- [3] Michael M. Coleman and Paul C. Painter, “Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text”, 2nd Edition, Taylor& Francis, 1998.
- [4] S. C. Tjong and Y.W.Mai. “Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites”. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. NJ, USA, Elsevier, 2010.
- [5] Javaid R. Laghari and Ahmad N. Hammoud. “A Brief Survey of Radiation Effects on Polymers Dielectrics”, IEEE Transactions on Nuclear Science Vol. 37, 1076-1086, 1990.
- [6] L. A. Dissado and J. C. Fothergill, “Electrical Degradation and Breakdown in Polymers”, IEEE Materials and Devices Series 9, Ed. G.C. Stevens (Ed.), P. Peregrinus Ltd. London, UK, 1992.
- [7] Sydney H. Goodman and Hanna Dodiuk-Kenig. “Handbook of Thermoset Plastics” 3rd Edition, Elsevier, 2014.
- [8] W. Lynch, “Handbook of Silicone Rubber Fabrication”, Van Nostrand Reinhold (Wiley and Sons), NJ, USA, 1978.
- [9] Manual técnico, “Soluciones para el sector de transmisión y distribución” Wacker Chemie München, Germany, 2010.
- [10] Colas A., “Chimie Nouvelle”, Dow Corning technical brochures Vol. 8 (30), pp. 847, 1990.
- [11] Finis G. and Claudi A., “On the Dielectric Breakdown Behavior of Silicone Gel under Various Stress Conditions”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 14, No. 2; April 2007.
- [12] H. G. Yaworski and Rudy Bukovnik, “Silicone Gel Technology for Power Cable Accessories”, Transmission and Distribution Conference and Exposition, IEEE/PES. Atlanta, GA, USA, 2001

- [13] Craig G., Roberts D. and Yaworski H. G., “The Use of Silicone Gels for Jointing Power Cables”, IEEE Transmission and Distribution conference, Los Angeles, USA, 1996.
- [14] L. A. Dissado, G. Mazzanti and G. C. Montanari “The Role of Trapped Space Charges in the Electrical Aging of Insulating Materials”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 4, 496-506, 1997.
- [15] R. J. Densley, “An investigation into the growth of electrical trees in XLPE cable insulation”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, vol. EI-14, pp. 148-158, 1979.
- [16] S. J. Dodd, “A deterministic model for the growth of non-conducting electrical tree structures,” Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 36, pp. 129–141, 2003.
- [17] K. Wu and L. A. Dissado, “Model for Electrical Tree Initiation in Epoxy Resin”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 12, pp. 655-668, 2005.
- [18] L. A. Dissado, “Understanding Electrical Trees in Solids: From Experiment to theory”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 9, pp. 483-497, 2002.
- [19] N. Shimizu and C. Laurent, “Electrical Tree Initiation”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 5, pp.651-659, 1998.
- [20] T. Tanaka. “Space Charge Injected via Interfaces and Tree Initiation in Polymers”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 8, pp. 733-743, 2001.
- [21] L. A. Dissado, S. J. Dodd, J. V. Champion, P.I. Williams and J. M. Alison, “Propagation of Electrical Tree Structures in Solid Polymeric Insulation”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 4-3, pp. 259-279, 1997.
- [22] A. El-Zein, M.M. El Bahy and M. Talaat, “Types Of Electrical Trees In Solid Insulation Under Electrical And Mechanical Energy Basis”, IEEE Power System Conference, 2008.
- [23] Xiangrong Chen. Yang Xu, Xiaolong Cao. S. J. Dodd and L. A. Dissado, “Effect of Tree Channel Conductivity on Electrical Tree Shape and Breakdown in XLPE Cable Insulation Samples” IEEE Trans. on Dielectr. and Electr. Insul., Vol. 18, 847-860 2011.
- [24] L.A.Dissado and J.C.Fothergill, “The Role Of Local Space Charge Concentrations In Producing Branched Tree Structures”. 4th International Conference on Electric Charge in Solid Insulators (CSC4), 2001.

- [25] J. V. Champion, S. J. Dodd and J. M. Alisonz “The correlation between the partial discharge behaviour and the spatial and temporal development of electrical trees grown in an epoxy resin” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 2689–2695, 1996
- [26] Nikola Chalashkanov “Influence of Water Absorption and Temperature on Charge, Transport and Electrical Degradation in Epoxi Resin”, PhD Thesis, Department of Engineering, University of Leicester, 2011.
- [27] K. Kudo “Fractal Analysis of Electrical Trees”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul.*, Vol. 5, pp. 713-727, 1998.
- [28] A. L. Barclay, P. J. J. Sweeney, L. A. Dissado, and G. C. Stevens, “Stochastic modelling of electrical treeing: fractal and statistical characteristics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 23, pp. 1536–1545, 1990.
- [29] A. Beroual, M. Zhan, A. Badeut, K.Kist, A. J. Schwabe, H. Yamashita, K. Yamazawa, M. Danikas, W. G. Chadband, Y. Torshin, “Propagation and structure of streamers in liquid dielectrics”, *IEEE EI-Mag.*, Vol. 14, pp. 16-17, 1998.
- [30] C Heitz, “A generalized model for partial discharge processes based on a stochastic process approach”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 1012–1023, 1999
- [31] Lutz Niemeyer, “A Generalized Approach to Partial Discharge Modeling”, *IEEE Trans. Dielectr.Electr.Insul.*, Vol. 2-4, pp. 510-528, 1995.
- [32] F. H. Kreuger, E. Gulski and A. Krivda, “Classification of Partial Discharges”, *IEEE Trans. Dielectr.Electr.Insul.*, Vol. 28-6, pp. 917-931,1993.
- [33] Vam Brunt. “Stochastic Properties of Partial-discharge Phenomena”, *IEEE Trans. Dielectr.Electr.Insul.*, Vol. 26-5, pp. 902-948, 1991.
- [34] T. M. Do, O. Lesaint and J.-L. Augé, “Streamers and Partial Discharge Mechanisms in Silicone Gel under Impulse and AC Voltages”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul.*, Vol. 15, pp. 1526-1534, 2008.
- [35] V. Griseri, L.A. Dissado, J.C. Fothergill G. Teyssedre and C. Laurent. “Electroluminescence Excitation Mechanisms in an Epoxy Resin under Divergent and Uniform Field”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul.*, Vol. 9-1, pp. 150-160, 2002.

- [36] E. O. Forster, “The Search for Universal Features of Electrical Breakdown in Solids, Liquids and Gases”, IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EI-17, 517-521, 1992.
- [37] L. Vouyovitch, N.D. Alberola and L. Flandin “Dielectric Breakdown of Epoxy Based Composites: Relative Influence of Physical and Chemical Aging”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 13-2, pp. 282-292, 2006.
- [38] E. Kuffel, W.S. Zaengl and J. Kuffel, “High Voltage Engineering Fundamentals”, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 2000
- [39] L. A. Dissado, “Deterministic Chaos in Breakdown Does it Occur and what can it Tell Us?”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 9, pp. 752-762, 2002.
- [40] Michael Butcher, Andreas A. Neuber, Michael D. Cevallos, James C. Dickens, and Hermann Krompholz, “Conduction and Breakdown Mechanisms in Transformer Oil”, IEEE Transactions On Plasma Science, Vol. 34, 467 - 475, 2006.
- [41] A. Denat “High Field Conduction and Pre-breakdown Phenomena in Dielectric Liquids”, IEEE Trans. Dielectr. Electr.Insul., Vol. 13, pp. 518-525, 2006.
- [42] P. Keith Watson, W. G. Chadband and M. Sadeghzadeh-Araghi, “The Role of Electrostatic and Hydrodynamic Forces in the Negative-point Breakdown of Liquid Dielectrics”, IEEE Trans. Dielectr.Electr.Insul., Vol. 26, pp. 543-559, 1991.
- [43] M. T. Do, J.-L. Augé and O. Lesaint, “Dielectric losses and breakdown in silicone gel”, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Kansas City, USA, 2006.
- [44] M. T. Do, J.-L. Augé and O. Lesaint, “Breakdown field in silicone gel under needle-plane geometry”, Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials, Yokkaichi, Mie, Japan, 2008.



# *Capítulo 2*

## *Procedimiento Experimental*

---

En este capítulo se presenta las metodologías y las técnicas experimentales utilizadas. Primeramente, se describe la composición y características del material empleado. Luego, se explican las técnicas de caracterización química y mecánica que fueron utilizadas: espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR) y reometría oscilatoria; mediante las cuales por ejemplo se estudió el proceso de curado y las propiedades mecánicas finales de las muestras. Finalmente, se describe la técnica de observación y estudio del daño eléctrico, desarrollada específicamente para esta tesis.

## **2.1 DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL**

El material utilizado para los estudios contemplados en el desarrollo de esta tesis doctoral consistió un gel de silicona comercial de uso específicamente dieléctrico. Se comercializa como un kit de mezclado de dos componentes, denominados Parte A y Parte B. Es un producto de RS Components Ltd., ofrecido como encapsulante especialmente diseñado para proteger las propiedades eléctricas de circuitos electrónicos. El curado se realiza mediante la mezcla de ambas partes líquidas en relación 1 a 1, durante al menos 48 hs a temperatura ambiente o a tiempos menores de 4 hs a 60-65 °C. El estado final obtenido es el de un gel semi-líquido semi-elastomérico [1].

Algunas de sus principales características son:

- Gran capacidad de absorción de esfuerzo mecánico.
- Cualidad de auto-recuperación (*self-healing*, en inglés) de líquidos.
- La estabilidad física y eléctrica se mantiene durante un intervalo amplio de temperatura: desde -40 °C a 180 °C.
- Adherencia permanente a la mayoría de los materiales.
- Resistente a la reversión química luego del curado.
- Amortiguamiento de vibraciones.
- Es adecuado para aquellas aplicaciones que requieren un sellado a largo plazo evitando los efectos perjudiciales de la humedad y otros contaminantes.
- Rigidez Dieléctrica es de 23 kV/mm.



**Figura 2-1.** Parte A y B del gel de silicona dieléctrico de Rs Componets Ltd.

## 2.2 COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

Durante la preparación de las muestras se encontró que modificando la relación de mezcla sugerida por proveedor 1:1 de las dos componentes (Parte A y Parte B) se podían obtener diferentes estados microestructurales. Se preparó una amplia gama de muestras para poder estudiar la evolución de propiedades contenidas entre la proporción 1:0 (líquido parte A puro) y la relación de 0:1 (líquido parte B puro), pasando por la condición de gel tal como es ofrecido por el fabricante. En la Tabla 2-1 se indica el porcentaje de la parte A, la relación entre cada componente, y los ensayos a los que fueron sometidas las muestras: Absorción Infrarroja, Análisis Mecánico y Arborescencia Eléctrica.

**Tabla 2-1:** Nomenclatura de las muestras y del tipo de ensayo realizado, FTIR: Absorción Infrarroja; M: Análisis Mecánico y AE: Arborescencia Eléctrica

Muestra (% parte A)	Relación A:B	FTIR	M	AE
0%	0:1	•		•
25%	1:3			•
33%	1:2			•
40%	1:1.5			•
45%	1:1.22		•	•
50%	1:1 (*)	•	•	•
55%	1.22:1		•	•
60%	1.5:1		•	•
66%	2:1		•	•
70%	2.33:1	•	•	•
75%	3:1		•	•
80%	4:1	•	•	•
90%	9:1	•	•	•
100%	1:0	•		•

(\*) Relación sugerida por el proveedor para obtener un producto de gel de silicona dieléctrico, tal como que se ofrece en el mercado.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

### 2.3.1 Absorción Infrarroja. Aspectos Fundamentales

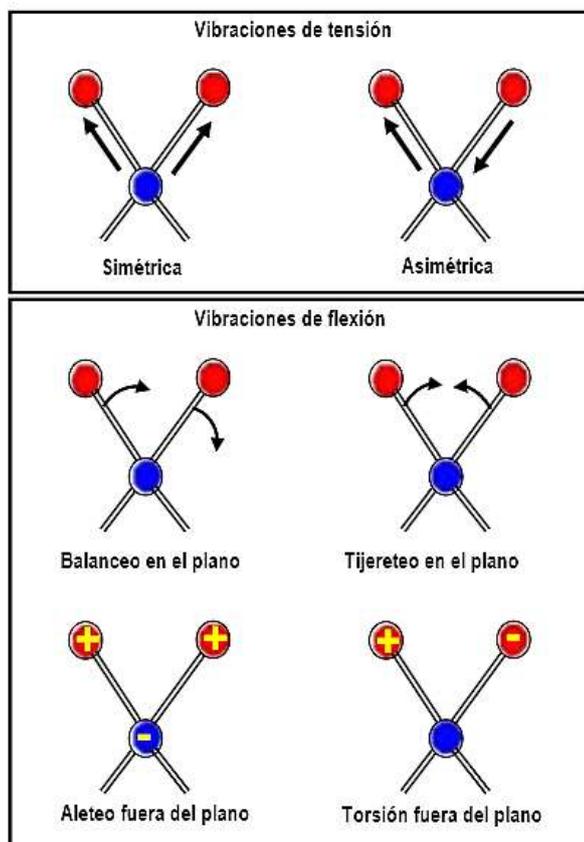
La espectroscopía de absorción infrarroja (IR) es un método que permite obtener información sobre la identidad química de una muestra. En términos básicos, el espectro es una consecuencia de la absorción de la radiación electromagnética a frecuencias que se correlacionan con la vibración de conjuntos específicos de enlaces químicos dentro de una molécula. En primer lugar, es importante pensar en la energía contenida por una molécula en un momento dado, como la suma de las contribuciones de los términos de energía:  $E_{\text{total}} = E_{\text{elec.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot.}} + E_{\text{trans.}}$  [2]. Los grupos funcionales de una molécula poseen una combinación característica de enlaces, es decir, presentan un conjunto específico de absorciones en el infrarrojo.

Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por lo tanto de la energía de radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), la interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. Una molécula, al absorber radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren de muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro IR de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios de estado de energía vibracional [3].

El movimiento de vibración y de rotación de las moléculas sólo puede tener lugar a energías discretas. Las formas de almacenar energía vibracional se las llama modos normales de vibración, cada uno de ellos determinado por una frecuencia característica. Las vibraciones entran en las categorías de tensión y flexión (fig. 2-2) [3]. Por ejemplo, el modo que una molécula diatómica puede vibrar es la de elongación o estiramiento (en inglés: *stretching*) una molécula poliatómica con  $N$  átomos tiene  $3N$  grados de libertad: 3 de traslación, 3 de rotación (2 si es lineal) y  $3N-6$  modos de vibración diferente ( $3N-5$  si es lineal). El caso más sencillo es el de las moléculas diatómicas en el que sólo existe una “forma” de almacenar energía vibracional.

En la fig. 2-2 se muestran las vibraciones de tensión, que producen cambios en las distancias de enlace: elongaciones o *stretching*, que pueden ser simétricas o asimétricas, y vibraciones de flexión se caracterizan por cambios en el ángulo de enlace o *bending* y pueden ser de

cuatro tipos: de tijerete o *scissoring*, de balanceo o *rocking*, de aleteo o *wagging* y de torsión o *twisting*, respectivamente. Estas a su vez pueden ser simétricas o asimétricas en el plano o simétricas y asimétricas fuera del plano.



**Figura 2-2.** Modos de vibración molecular. *NOTA:* (+) indica un movimiento del plano de la página hacia el observador; (-) indica un movimiento del plano de la página alejándose del observador.

Entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia. Como cada absorción IR corresponde a un movimiento molecular específico se puede visualizar qué tipos de movimientos exhibe una molécula observando su espectro IR. La mayoría de los monómeros y polímeros pueden identificarse mediante la espectroscopía de absorción infrarroja en la que la energía, en el intervalo de longitudes de onda de 1 a 50  $\mu\text{m}$ , está asociada con el espectro de vibración y rotación molecular de las moléculas del polímero [4]. Las aplicaciones de las técnicas espectroscópicas, y específicamente la medición en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se basan en el estudio de la estructura y composición del material. FTIR es una técnica extensamente utilizada en la identificación y

caracterización de materiales poliméricos, y en otras aplicaciones en las que determinados procesos tienen una relación con el espectro del material al aparecer o desaparecer determinados picos o bandas. En consecuencia, permite realizar un seguimiento de los procesos de degradación de materiales poliméricos que al llevar asociada la rotura de algunos enlaces, provoca algunos cambios en el espectro característico del material.

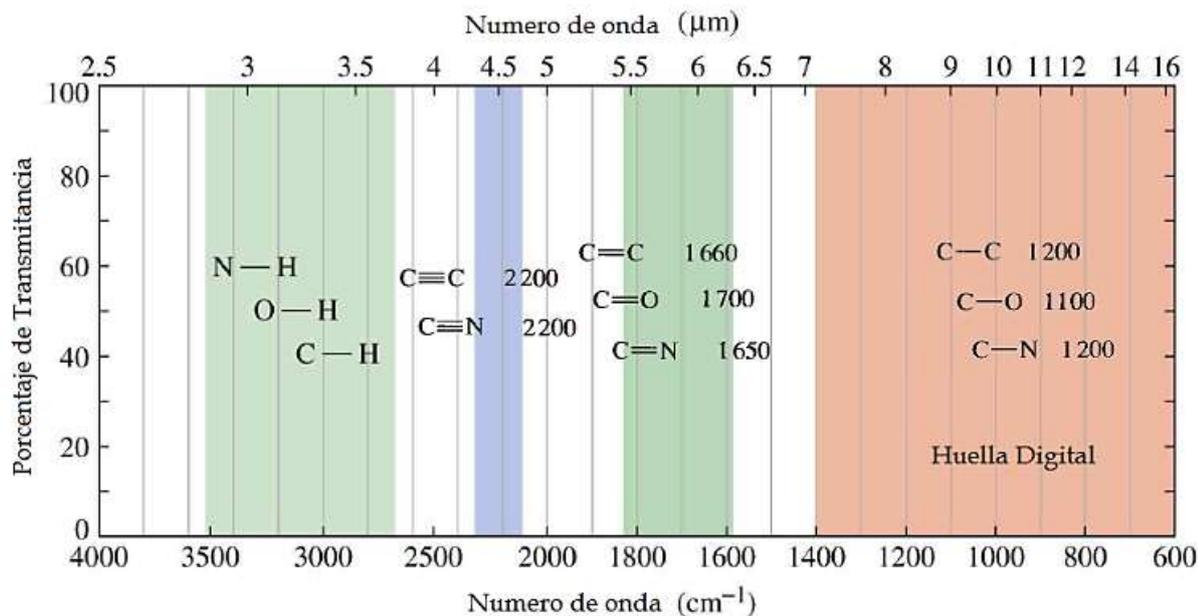


Figura 2-3. Frecuencias vibracionales para algunos enlaces característicos.

### 2.3.2 Medición en el Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La forma clásica de utilizar la espectroscopia infrarroja es la de escanear la frecuencia de la luz incidente para que el detector pueda registrar los cambios producidos en la intensidad de la luz a aquellas frecuencias en las que la muestra absorbe energía [5]. El análisis de la información vibracional consiste en la aplicación de una operación matemática como es la transformada de Fourier a la señal que llega al detector. El procesado de la señal proporciona como resultado final un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida (%A) o transmitida (%T) en función de la energía de vibración expresada como número de onda o frecuencia. La transmitancia T de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución y se expresa como porcentaje. La absorbancia A de una solución es una medida que relaciona en forma logarítmica la radiación incidente y la que transmite la muestra.

### **2.3.3 Ensayo de Muestras**

Para la realización de los ensayos de absorción infrarroja las muestras fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro por Transformada de Fourier (FT-IR) Perkin Elmer, modelo Spectrum One, a temperatura ambiente. Antes de colocar las muestras en el equipo, se tomó un espectro de referencia, sólo con la celda soporte de cloruro de sodio (NaCl) como blanco.

En la celda soporte se colocaron films de la parte A y la parte B que se midieron por separado. Para la preparación de las diferentes concentraciones ambos componentes se mezclaron intensamente en forma manual durante 3 minutos. Luego, para evacuar burbujas de aire ocluidas se realizó un desgasificado de 2 minutos a temperatura ambiente (22 °C) y rápidamente se colocaron las preparaciones sobre la superficie de la celda del espectrofotómetro. Posteriormente y para poder registrar todo el proceso de curado se realizaron mediciones a diferentes intervalos de tiempo: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 13, 15, 20, 30, 45, 60, 240 y 1440 minutos.

El equipo permitió la medición de forma directa y segundos después se obtuvo el espectro de la transmitancia en función de la longitud de onda. El análisis de los espectros se realizó dentro del intervalo de número de onda correspondiente a  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . En especial se estudió la absorción del grupo SiH a la longitud de onda de  $2127\text{ cm}^{-1}$  y se centró en los intervalos del espectro correspondientes a  $2000$  y  $2040\text{ cm}^{-1}$ . El software del equipo permite exportar los datos del espectro en formato ASCII para ser procesados con otro programa informático y poder obtener integración de los picos y para así normalizarlos. Se compararon los espectros obtenidos para cada una de las condiciones de las diferentes muestras, con el fin de establecer la composición de cada componente y si las diferentes composiciones reflejan algún cambio significativo en la estructura del polímero.

## **2.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

### **2.4.1 Descripción general del estudio Reológico**

La reología es la disciplina científica que se dedica al estudio de la manera en la cual los materiales responden a un esfuerzo mecánico o tensión aplicada [6]. El término reología fue formalmente introducido en 1929 por el Dr. Eugene Cook Bingham quien fue en gran parte

responsable de la formación de la Sociedad Americana de Reología [7]. Antiguamente los estudios reológicos se orientaban a caracterizar principalmente materiales tales como asfaltos, pinturas, plásticos y gomas. A partir de la segunda mitad del siglo XX, la reología como ciencia independiente ha sufrido un importante desarrollo debido al interés que a nivel industrial suscitan materiales plásticos, soluciones de polímeros, fluidos biológicos, cuyo comportamiento dinámico no puede explicarse mediante las leyes clásicas.

Las teorías clásicas de la elasticidad y la hidrodinámica distinguen de forma radical entre sólidos y fluidos mediante los conceptos de sólido perfectamente elástico y, en el otro extremo, el fluido puramente viscoso [8,9]. Ambos conceptos no constituyen más que idealizaciones del comportamiento dinámico de los materiales, que se cumplen sólo en casos límites. Entre estos comportamientos extremos se engloba un gran número de materiales, definidos como materiales viscoelásticos, porque presentan tanto características de flujo viscoso como de sólido elástico.

#### **2.4.2 Conceptos: Esfuerzo de Corte y Velocidad de Deformación**

En la fig. 2-4 se muestra una capa de un fluido que se encuentra confinado entre dos superficies sólidas paralelas (placas). La placa inferior se encuentra dispuesta de manera estacionaria mientras que la placa superior es sometida a un esfuerzo de corte. Cada placa tiene un área de contacto con el fluido igual a A y ambas están separadas una determinada distancia. Para un tiempo  $t = t_0$ , si se aplica una fuerza F a la placa superior, una vez superadas las condiciones estacionarias, la placa se moverá con una velocidad constante. El esfuerzo o tensión es una magnitud que se define como una fuerza por unidad de superficie (F/A), teniendo por lo tanto unidades de presión, que provoca el desplazamiento ordenado de los elementos del fluido, y se la denomina *Esfuerzo de Corte* o cillaza:  $\sigma \left( \frac{N}{m^2} \right)$ .

Esta fuerza de cizalla ejercida sobre el material causará la deformación del mismo,  $\gamma$  (%). La *Velocidad de Deformación de Corte*  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) se define como el gradiente de velocidades entre los platos.

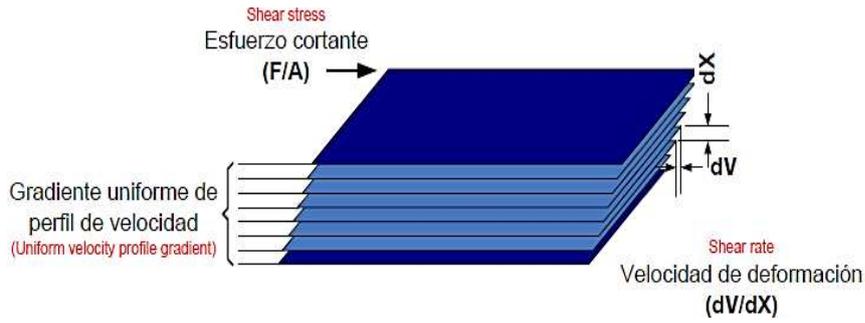


Figura 2-4. Fuerza de cizalla entre dos placas paralelas.

### 2.4.3 Comportamientos Reológicos

Un material puede presentar un comportamiento u otro dependiendo de la magnitud del esfuerzo o de la deformación aplicada, así como de la historia de cizalla previa. Cuando el comportamiento es puramente viscoso se puede verificar que el esfuerzo y la velocidad de deformación de corte  $\dot{\gamma}$  son proporcionales. Newton denominó a esta constante de proporcionalidad *viscosidad*. El modo que un fluido Newtoniano responde a un esfuerzo aplicado sobre el mismo queda descrito por la Ec. 2-1, donde  $\sigma$  representa la fuerza que actúa en un área,  $v$  corresponde a la velocidad relativa,  $x$  es la distancia entre las placas, y  $\eta$  el coeficiente de viscosidad o viscosidad Newtoniana.

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2-1)$$

A esta ecuación se la conoce como Ley de Newton de la viscosidad, los fluidos que se comportan acorde a esta ley exhiben una relación lineal entre el esfuerzo y  $\dot{\gamma}$  (fig. 2-5) por lo que la representación de  $\sigma$  en función de  $\dot{\gamma}$  es una curva cuya pendiente instantánea será la viscosidad.

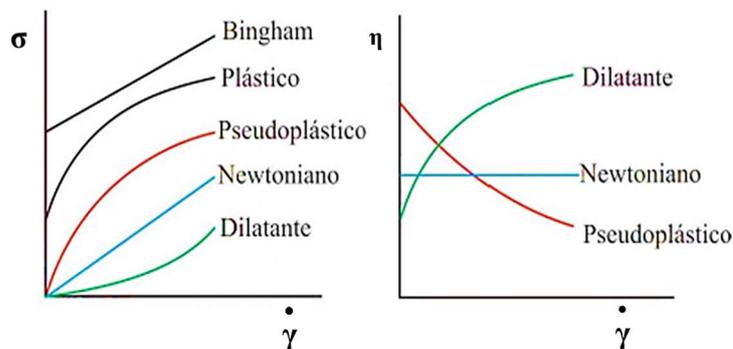


Figura 2-5. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamientos.

Asimismo, la viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. Tiene una enorme importancia ya que pequeñas variaciones en la viscosidad pueden modificar el comportamiento reológico del material con que se trabaja. La dependencia de la viscosidad con la temperatura es exponencial, siendo la expresión más común la ecuación de Arrhenius:

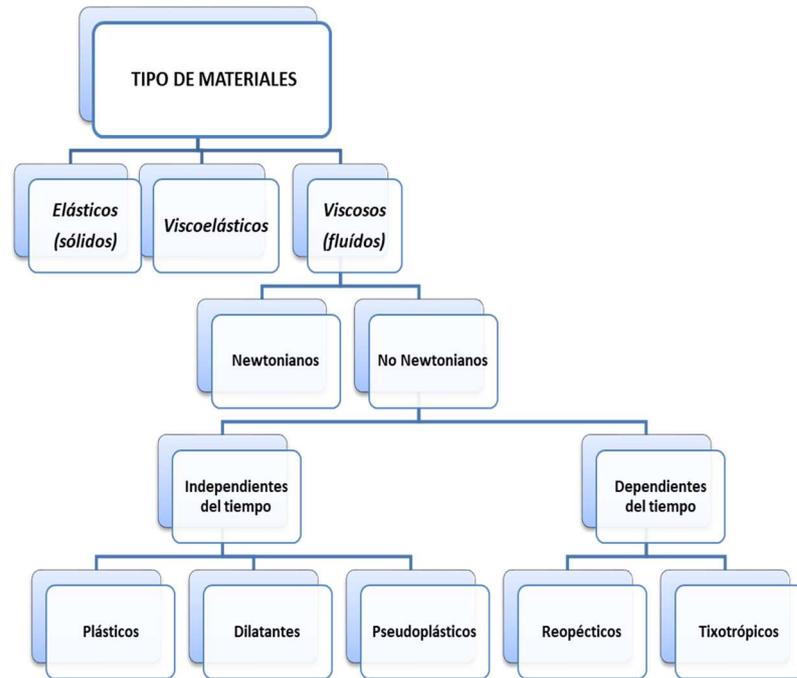
$$\eta(T)=A e^{-Ea/RT} \quad (2-2)$$

donde  $\eta$  representa la viscosidad en función de la temperatura, A representa el factor preexponencial de Arrhenius o factor de frecuencia, Ea es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

#### **2.4.4 Clasificación y Características de los Materiales**

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma(\gamma) \quad \longrightarrow \text{Sólidos Elásticos} \\ \sigma &= \sigma(\dot{\gamma}) \quad \longrightarrow \text{Líquidos} \\ \sigma &= \sigma(\gamma, \dot{\gamma}) \quad \longrightarrow \text{Viscoelásticos} \end{aligned}$$

La fig. 2-6 muestra la clasificación de los materiales con respecto a su comportamiento reológico ante la aplicación de un esfuerzo de cizalla. Aquí se ve que estos pueden presentar una amplia gama de comportamientos incluyendo sistemas complejos que presentan simultáneamente propiedades elásticas y viscosas, es decir sustancias viscoelásticas.



**Figura 2-6.** Clasificación reológica de los fluidos.

#### 2.4.4.1 Fluidos No-Newtonianos

Son aquellos en los que  $\sigma$  es únicamente función de  $\dot{\gamma}$  ( $\sigma(\dot{\gamma})$ ) pero no cumplen la ley de Newton (Ec. 2-1) y por lo tanto no siguen una relación de proporcionalidad entre  $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$ . Se los clasifica en 2 grupos:

I. *Independientes del Tiempo*: son fluidos cuya viscosidad es independiente del tiempo, pero dependen de la velocidad de corte ( $\sigma=\sigma(\dot{\gamma})$ ) [10]. Los mismos se pueden comportar como:

- *Fluido Reofluidizante o Pseudoplástico (Shear Thinning)*
- *Fluido Reoespesante o Dilatante (Shear Thickening)*
- *Fluido Plástico Ideal de Bingham (Viscoplástico)*
- *Fluido Real*

También podemos mencionar otros modelos matemáticos, que permiten representar comportamientos viscoplásticos más complejos, como la ecuación de Herschel-Bulkley (1926) y el Modelo de Casson (1959) [10].

II. *Dependientes del Tiempo*: son fluidos cuya viscosidad depende del tiempo y pueden además depender de la velocidad de corte, ( $\sigma=\sigma(\dot{\gamma},t)$ ) . Se clasifican en:

- *Fluidos Tixotrópicos.*
- *Fluidos Reopéticos*

#### 2.4.4.2 Materiales Viscoelásticos

El comportamiento elástico es propio de los sólidos, en los cuales la energía de deformación se recupera totalmente cuando desaparece la fuerza, regresando a la forma original (se absorbe la energía aplicada transformándola durante su deformación en energía potencial). Las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos ideales se describen mediante la ley de Hooke:

$$\sigma = G\gamma \quad (2-3)$$

de manera que el esfuerzo ( $\sigma$ ) es directamente proporcional a la deformación instantánea ( $\gamma$ ) y  $G$  es la constante de proporcionalidad que representa el módulo de elasticidad. Desviaciones de la linealidad pueden observarse en sólidos elásticos en los que el esfuerzo es una función no lineal de  $\gamma$ ,  $\sigma = \sigma(\gamma)$ . El comportamiento viscoso, en cambio, es típico de los fluidos puros los cuales se deforman de manera irreversible ya que la energía de deformación se disipa en forma de calor y no se recupera la forma original al desaparecer la fuerza.

Los materiales que tienen un comportamiento intermedio entre estos dos extremos reciben el nombre de *materiales viscoelásticos*. El término de viscoelasticidad engloba el comportamiento de materiales que pueden exhibir tanto elasticidad como flujo cuando son sometidos a un esfuerzo. Un material viscoelástico posee una estructura interna que es capaz de almacenar energía a bajas deformaciones, energía que libera luego al cesar la deformación para volver a su configuración original, de manera similar a un resorte. Claro está, si la deformación es de magnitud suficiente, la estructura interna colapsa y se produce el flujo del material.

A diferencia de otros materiales, el comportamiento mecánico de los polímeros está condicionado por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares. Las fuerzas aplicadas a polímeros y las deformaciones que éstas producen no son completamente locales originando el peculiar comportamiento viscoelástico de estos materiales. Mientras que la energía suministrada a un material perfectamente elástico se almacena en su totalidad, y un líquido

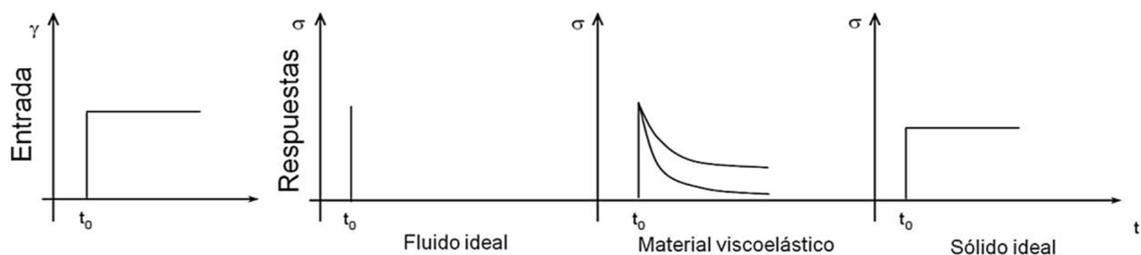
puramente viscoso la disipa íntegramente, los materiales poliméricos manifiestan ambos fenómenos [11].

El estudio de la viscoelasticidad implica establecer relaciones entre el esfuerzo, la deformación o velocidad de cizalla y el tiempo. Es muy útil a la hora de obtener información sobre la microestructura del material [12], estudiar el comportamiento de un material durante su almacenamiento, detectar posibles separaciones de componentes, etc. En este tipo de comportamientos es posible encontrar dos situaciones diferentes. En el caso en el que tanto el esfuerzo como la deformación sean relativamente pequeños, de manera que la estructura del material se conserva en estado prácticamente imperturbado, las relaciones entre ambas magnitudes y el tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes y el comportamiento se denomina "viscoelasticidad lineal". Esto implica que la relación entre la deformación y el esfuerzo es sólo función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo [13,14]. En el caso contrario, en el que la cizalla aplicada sea suficientemente elevada como para producir destrucción estructural, a dicho comportamiento se le denominará "viscoelasticidad no lineal".

La viscoelasticidad, sean o no respuestas lineales, puede evaluarse por medio de varios procedimientos experimentales, de los cuales pueden destacarse ensayos de relajación del esfuerzo, de fluencia o creep, recuperación de la deformación y por último ensayos oscilatorios.

### **2.4.5 Ensayos de Relajación del Esfuerzo**

Este tipo de ensayo consiste en la aplicación de una deformación constante sobre el material, y la observación de la variación del esfuerzo en función del tiempo. En la fig. 2-7 se observa el estímulo producido sobre el material en un ensayo de relajación del esfuerzo y las diferentes respuestas que puede presentar el mismo dependiendo de su comportamiento.



**Figura 2-7.** Estímulo y respuesta en función del tiempo de diferentes tipos de materiales ante un ensayo de relajación del esfuerzo.

La ecuación obtenida es la característica para este tipo de experimentos:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (2-4)$$

donde  $G(t)$  es el módulo de relajación en corte o cizalla y describe la relajación del esfuerzo después de la deformación aplicada [15].

Para un sólido elástico,  $G(t)$  alcanza una situación de equilibrio dada por el módulo de rigidez en equilibrio  $G_e = \text{constante}$ , mientras que para líquidos newtonianos (o puramente viscosos), el material se relaja muy rápidamente.

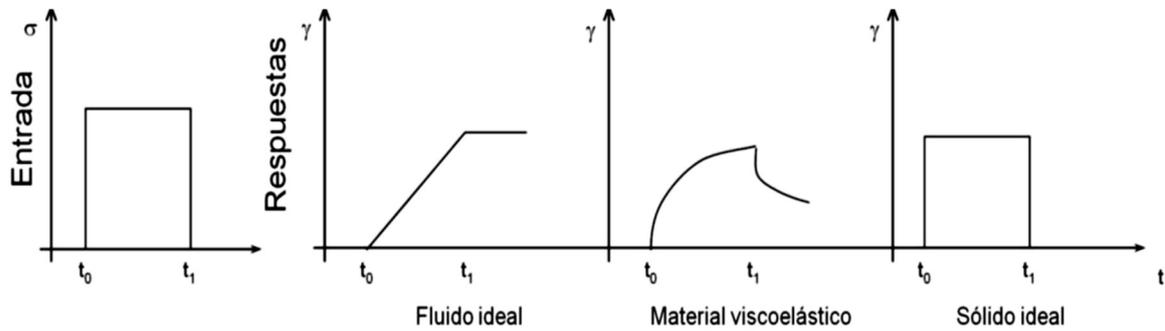
#### **2.4.6 Ensayos de Fluencia (o Creep) y Recuperación de la Deformación**

En los ensayos de Creep-Recuperación se registra la deformación de un fluido cuando se lo somete a un esfuerzo de magnitud conocida,  $\tau_0$ , por un período de tiempo y se observa la posterior recuperación al retirar el esfuerzo. En la fig. 2-8 se esquematiza la respuesta de sólidos elásticos y de fluidos viscoelásticos. La deformación del sólido elástico tiene la misma duración que la aplicación del esfuerzo, mientras que el fluido ideal se deforma continuamente hasta alcanzar una tasa de deformación estacionaria:  $\dot{\gamma}_\infty$ .

A la deformación en función del tiempo se la puede representar en términos de cedencia y se la denomina función compliancia o resilencia,  $J(t)$ :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau} \quad (2-5)$$

La recuperación de la deformación mide la capacidad de un fluido para volver a la conformación que presentaba antes de ser deformado. Un material sólido elástico recupera su configuración original cuando cesa el esfuerzo mientras que un material viscoelástico exhibe sólo una pequeña recuperación (recuperación parcial)  $\gamma_r = \sigma_0 J_e^0$ ; siendo  $J_e^0$  la compliancia de flujo estacionario. Gran parte de la energía suministrada al material se pierde a través de la disipación viscosa o de flujo.



**Figura 2-8.** Estímulo y respuesta en función del tiempo de diferentes tipos de materiales ante un ensayo de fluencia (Creep) y recuperación.

#### 2.4.7 Ensayos Oscilatorios o Dinámicos

Otro tipo de ensayo muy extendido para evaluar la respuesta de fluidos complejos en la región viscoelástica lineal, es a través de la aplicación de un esfuerzo de corte oscilatorio de baja amplitud (pequeña deformación). Es una técnica no destructiva que posibilita que las medidas se realicen sin provocar daño estructural a la muestra, lo que permite relacionar los parámetros reológicos dinámicos con la estructura molecular en un estado de equilibrio próximo a una situación de reposo [16].

El esfuerzo en este caso sigue siendo de corte, pero la función de velocidad de deformación dependiente del tiempo es periódica (una función coseno). Cuando una muestra es sometida a una pequeña deformación, el esfuerzo generado también es sinusoidal y tendrá la misma frecuencia. El esfuerzo o la deformación sinusoidal puede expresarse en forma matemática como:

$$\gamma = \gamma_0(\sin \omega t) \quad (2-6)$$

Donde  $\gamma_0$  es la amplitud de la onda de deformación,  $\omega$  es la velocidad angular ( $\omega=2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia de oscilación) y  $t$  es el tiempo.

Un material sometido a una deformación sinusoidal, que tenga una respuesta viscoelástica lineal, responde con un esfuerzo de cizalla que sigue también una función sinusoidal respecto al tiempo a la misma frecuencia, con un ángulo de desfase,  $\delta$ , y con una amplitud característica de la naturaleza de dicho material [17].

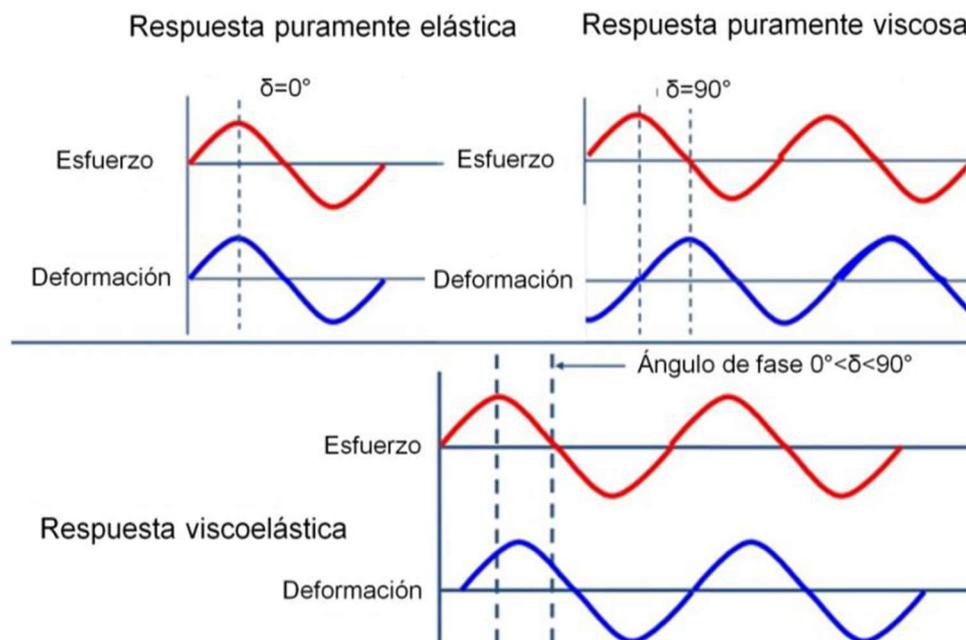
El esfuerzo resultante a la deformación será:

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2-7)$$

Donde  $\delta$  es el ángulo de fase y representa el desfase entre el esfuerzo y la deformación.

En la fig. 2-9 se ilustra el esfuerzo aplicado y la deformación para diferentes tipos de materiales durante un ensayo oscilatorio dinámico.

- Si es un material elástico ideal el esfuerzo y la deformación se encuentran en fase:  $\delta \approx 0^\circ$ .
- Si el material es puramente viscoso, entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase:  $\delta \approx 90^\circ$ .
- Si es un material viscoelástico  $\delta$  tendrá valores entre 0 y  $90^\circ$ .
- Entre 0 y  $45^\circ$ , dominará la componente sólida y entre  $45^\circ$  y  $90^\circ$  la líquida.



**Figura 2-9.** Ángulos de fase entre el esfuerzo y la deformación para un sólido elástico, un fluido newtoniano y un material viscoelástico.

Una manera útil de emplear las variables dinámicas es en forma de sus equivalentes complejas, obteniendo ciertas funciones viscoelásticas. Las relaciones entre estas componentes de la deformación y el esfuerzo oscilatorio son la base para las definiciones de

varias funciones del material. La más común es el módulo de corte complejo,  $G^*$ , que se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación en oscilación [13].

$$G^* = G'(\omega) + G''(\omega) \quad (2-8)$$

$G'(\omega)$  se denomina *módulo de almacenamiento o módulo elástico* y está asociado a la energía almacenada por ciclo, mientras que  $G''(\omega)$  se define como el *módulo de pérdidas o módulo viscoso* y representa la energía disipada por ciclo. La relación entre la componente viscosa y la elástica se denomina *tangente de pérdida o  $\tan(\delta)$*  y es una medida de la razón de energía almacenada y disipada en un ciclo de deformación por unidad de volumen e indica el carácter viscoelástico del material:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2-9)$$

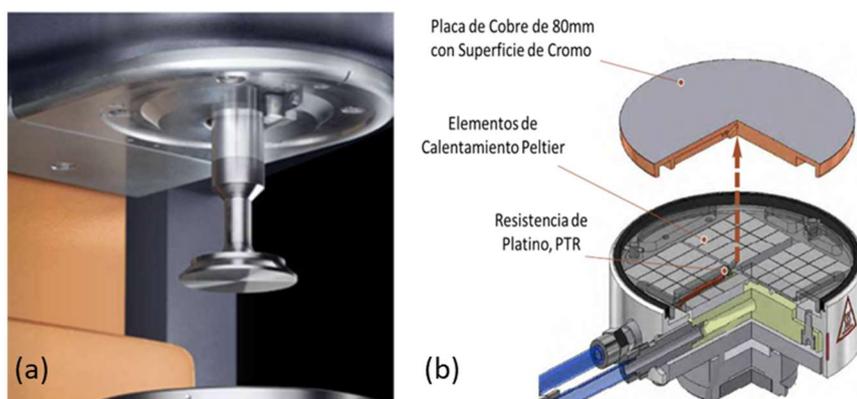
#### **2.4.8 Medición de Parámetros Reológicos: Preparación y Ensayos de Muestras**

La caracterización del comportamiento reológico de las muestras se llevó a cabo con un reómetro, de esfuerzo y velocidad controlada, AR-G2 de TA Instruments (fig. 2-10). Está constituido por una unidad principal que contiene un transductor y un motor, y una caja de control separada que contiene los componentes electrónicos.



*Figura 2-10. Reómetro oscilatorio AR-G2 de TA Instruments.*

Las muestras se colocan entre una plataforma inferior y una geometría superior desmontable, que se une al eje de rotación del instrumento. Las dos partes constituyen el sistema de medición. Hay una amplia gama de geometrías disponibles; entre ellas, placas paralelas, cono y placa, cilindros concéntricos y de torsión. Asimismo, la plataforma inferior forma parte del sistema de control de temperatura del tipo Peltier, la cual utiliza este efecto termoeléctrico para controlar la temperatura con precisión, produciendo calentamientos y enfriamientos rápidos (fig. 2-11). La placa Peltier está compuesta de un disco de cobre con una superficie dura de cromo de un diámetro de 80 mm. Presenta un rango de temperatura de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de hasta  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  por minuto y una precisión de  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el centro de la placa se halla el sensor de temperatura [18].



**Figura 2-11.** (a) Sistema de medición placas paralelas. (b) Composición Placa Peltier.

Para la preparación de las diferentes muestras, ambos componentes se mezclaron intensamente en forma manual durante 3 minutos. Las muestras definidas según la concentración de cada componente se pueden observar en la Tabla 2-1. Posteriormente, se realizó un desgasificado de 2 minutos a temperatura ambiente ( $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Con una espátula de poliestireno se cargó la muestra directamente sobre la Placa Peltier procurando que esté centrada y formando un disco cuyo borde no se extienda de la zona que ocupa el plato móvil al descender. Un exceso o defecto de muestra en el llenado dará lugar a valores de medida erróneos. Para poder lograr esto se bajó lentamente el cabezal con el disco móvil y así se redujo el espacio entre ambas geometrías (gap) hasta que visualmente se comprobó que la forma de los bordes era la correcta. Se trabajó en todo momento con un gap de 1 mm. Con la placa Peltier, se usó la geometría de plato plano liso de acero inoxidable de 40 mm de diámetro.

Se diseñó una rutina de ensayos que se utilizó para todas las muestras estudiadas:

1. Pre-análisis (muestra de prueba)
  - a. Obtención del Rango viscoelástico lineal, mediante barrido de deformación sobre muestras curadas.
2. Análisis (muestras definitivas)
  - a. Curado in-situ a 65 °C, mediante un barrido de tiempo, a 0.2 Hz, 1 % de deformación.
  - b. Barridos de frecuencia entre 0.1 y 100 Hz, a 1 % de deformación, a temperaturas constantes de 65, 40, 20 y 0 °C.
  - c. Análisis adicionales de Creep-Relajación de esfuerzo.

## **2.5 CARACTERIZACIÓN DEL DAÑO ELÉCTRICO**

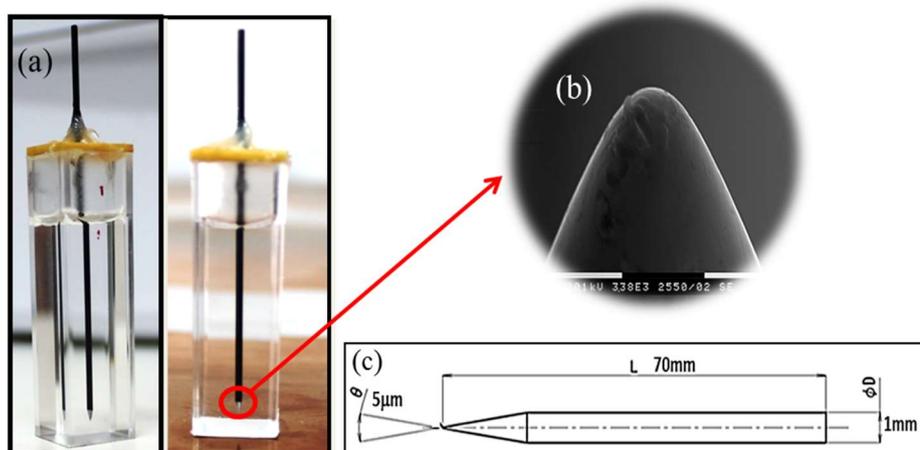
Una de las técnicas experimentales que ofrece información respecto al desempeño de un material sometido a altos campos eléctricos es la de Arborescencia Eléctrica o “*electrical treeing*”. La misma, consiste en someter a una muestra de laboratorio, especialmente preparada, a un alto campo eléctrico entre dos electrodos en una configuración punta-plano. La forma de recolectar información en estos estudios, es principalmente a través de un registro óptico y de la medición de magnitudes eléctricas. *El diseño y montaje del dispositivo experimental para el estudio y análisis de fenómenos de arborescencia eléctrica, fue necesario para el cumplimiento de los objetivos de esta tesis.*

### **2.5.1 Preparación de muestras**

Para la preparación de las diferentes muestras, se mezcló manualmente una relación determinada de los componentes A y B durante 3 minutos. Las mezclas se desgasificaron en vacío (10-100 mmHg) a temperatura ambiente (RT = 22 °C). Durante este proceso se formaron burbujas, pero mediante la restitución de presión atmosférica se hicieron colapsar y se continuó con el vacío hasta que no se formaron más. Las muestras se encapsularon en cubetas de poliestireno de caras transparentes rectangulares de 10 mm x 10 mm x 45 mm, generalmente utilizadas para la determinación fotométrica en la región UV-vis debido a sus buenas propiedades ópticas.

La configuración de los electrodos fue del tipo punta-plano. Para la integración de los electrodos en las muestras, en primer lugar, se removió la base de las cubetas; luego se procedió a lijar la mismas para que quedaran perfectamente planas, se limpió el interior y exterior con alcohol isopropílico eliminando cualquier tipo de suciedad y en último lugar se sustituyó la base por un electrodo plano metálico que consistió en una delgada película de aluminio. Una vez pegado el electrodo plano se procedió a llenar cada cubeta con la cantidad correspondiente de la parte A y B del gel de silicona ya mezclado y desgasificado.

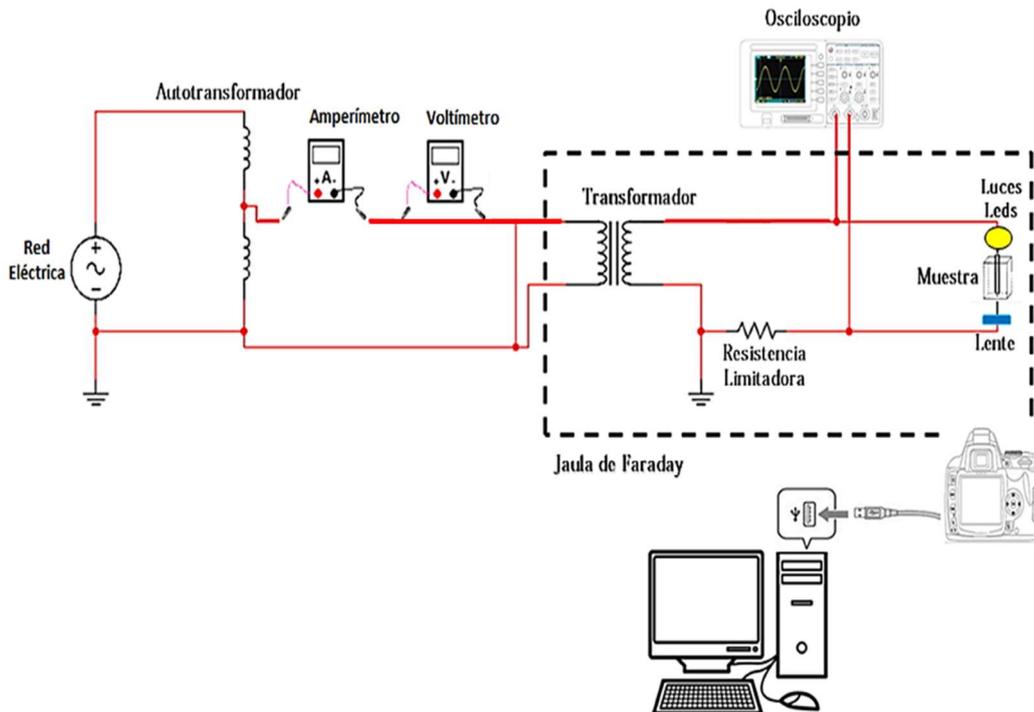
Agujas especiales para este tipo de ensayos, fabricadas en acero inoxidable y con un diámetro de curvatura de su punta de  $5\ \mu\text{m}$ , fueron adquiridas a la firma Ogura Jewel, Japón. Las mismas se limpiaron con acetona eliminando cualquier suciedad que se encontrara en ellas. Para el posicionamiento adecuado de la aguja y para proteger la muestra se utilizó una porción de placa de *pertinax* perforada, comúnmente utilizada para circuitos electrónicos. Se las cortó de la misma dimensión que la parte superior de la cubeta. En el orificio central de la placa se introdujo la aguja, para posteriormente centrarla dentro de la cubeta con la mezcla preparada y posicionarla de manera tal que su punta quede a 3 mm de separación del electrodo plano en la mitad del espesor de la cubeta. Se permitió sobresalir a la aguja unos 10 mm para conectar el cable proveniente del transformador. La tapa con la aguja se pegó a la cubeta con un adhesivo epoxi y una vez observada en las cuatro caras de la cubeta que la aguja estaba en la posición apropiada se pegó esta última a la tapa para lograr que la misma quedara fija en esa posición evitando cualquier tipo de desplazamiento. En la fig. 2-12 se observa una muestra antes de ser ensayada eléctricamente y las características de la aguja utilizada. Finalmente, las muestras se curaron durante 4 horas a  $65\ ^\circ\text{C}$  en una atmósfera inerte.



**Figura 2-12.** (a) Muestra en condiciones de ser ensayada eléctricamente. (b) Fotografía SEM del radio de curvatura de la punta de la aguja. (c) Dimensiones de la aguja utilizada.

### 2.5.2 Dispositivo Experimental

Se diseñó y construyó un dispositivo experimental para el desarrollo de los ensayos de propagación de daño eléctrico y poder observar en tiempo real el crecimiento de las estructuras arborescentes y el fenómeno de electroluminiscencia asociado al régimen de descargas parciales.

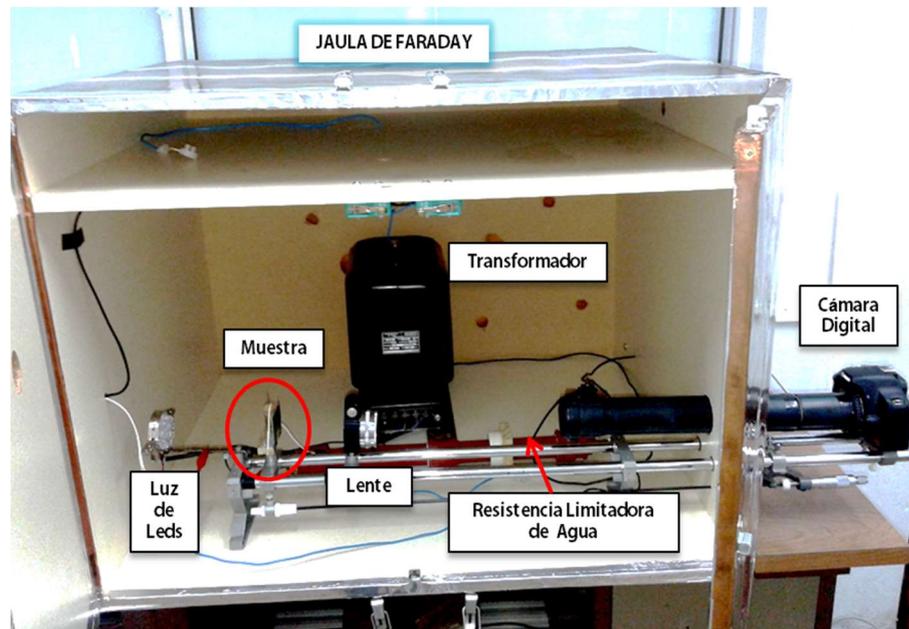


**Figura 2-13.** Esquema del dispositivo de medición.

En la fig. 2-13 se puede observar un esquema del circuito de medición diseñado y montado en el laboratorio. En éste, la tensión de la red eléctrica alimenta un autotransformador que permite regular la tensión manualmente entre 0 y 240 VAC. La salida del autotransformador es conectada a un transformador elevador de tensión, de relación 0.22/40 kV y 2 kVA de potencia, marca HOWEST. La señal es medida directamente a través de una punta de alta tensión, marca Tektronix P6015A, de 20 kVrms y 40 kVp con un ancho de banda de 75 MHz,

conectada a un osciloscopio de la misma marca, modelo TDS1012 de 100 MHz de ancho de banda y 1 GS/s de velocidad de muestreo. Por otra parte, por seguridad, se monitorean la tensión y la corriente en la parte de baja tensión. Del lado de alta tensión se intercala en serie entre la muestra y tierra una resistencia limitadora de agua ultra pura de 20 MOhms para proteger al transformador de media tensión en el caso de que se cortocircuite la muestra. Debido a las tensiones usadas, se construyó una cámara oscura que se comportó como jaula de Faraday para reducir la interferencia eléctrica externa, para proteger a los equipos de medición del alto campo eléctrico y para permitir la captura de imágenes correspondientes a la emisión de luz de la actividad de descargas parciales. Para ello se revistió por completo con chapas de cobre un modular de madera de dos puertas de 83 x 60 x 72 cm (base x altura x profundidad). Las láminas se extendieron cuidadosamente de manera tal que todas las caras quedasen perfectamente planas, sin dejar ningún espacio entre la madera y las láminas y asegurando cubrir la totalidad de la superficie. Para su correcta fijación se utilizaron tornillos metálicos y cinta de aluminio entre las uniones de las láminas. En las caras laterales se realizaron orificios para permitir posteriormente el paso de los cables a tierra y otras conexiones. En la puerta de la Jaula de Faraday, se colocó un interruptor de seguridad que corta la tensión al transformador en caso de ser abierta durante el ensayo.

En el interior de la caja, la muestra se sitúa en una base metálica sobre un riel óptico. Este sistema consistió en una lente de aumento marca Schneider Kreuznach que permitió enfocar la imagen a una cámara digital réflex CMOS full-frame de alta definición (HD: 1920 pixeles por 1080 pixeles) que se acopló sobre un costado externo de la caja. También se utilizó un conjunto de luces de leds blancos colocadas desde atrás de la muestra y un difusor para obtener imágenes retro iluminadas de los árboles eléctricos. Si bien las luces se montaron en el interior, el sistema de encendido se dispuso externamente con el fin de permitir su apagado y obtener imágenes en oscuridad, asociadas al fenómeno de electroluminiscencia. La parte de la aguja que sobresale de la muestra se conectó al transformador mientras que la base metálica del riel se conectó a potencial de tierra a través de la resistencia limitadora de agua. La cámara digital se conectó mediante un puerto USB a una computadora, habilitando el registro de forma dinámica en tiempo real la evolución del daño eléctrico en las muestras con una resolución temporal de 20 cuadros por segundo.



*Figura 2-14. Cámara oscura y Jaula de Faraday para el desarrollo de experiencias de daño eléctrico y observación de electroluminiscencia.*

En la fig. 2-14 puede verse el interior de la jaula de Faraday con el transformador, la resistencia limitadora, el sistema óptico y la muestra apoyada sobre una base en el riel.



*Figura 2-15. Tablero y autotransformador montado para el control de experimentos de daño eléctrico.*

En la fig. 2-15 se muestra el tablero de control y el autotransformador. En el panel inferior del tablero están las luces de aviso de tensión en tablero y tensión en el transformador de media tensión, un kilovoltímetro (da la lectura de tensión en el secundario del transformador) y uno

de los pulsadores de parada de emergencia. En el panel superior están los interruptores de habilitación y la llave térmica de tensión para el transformador.

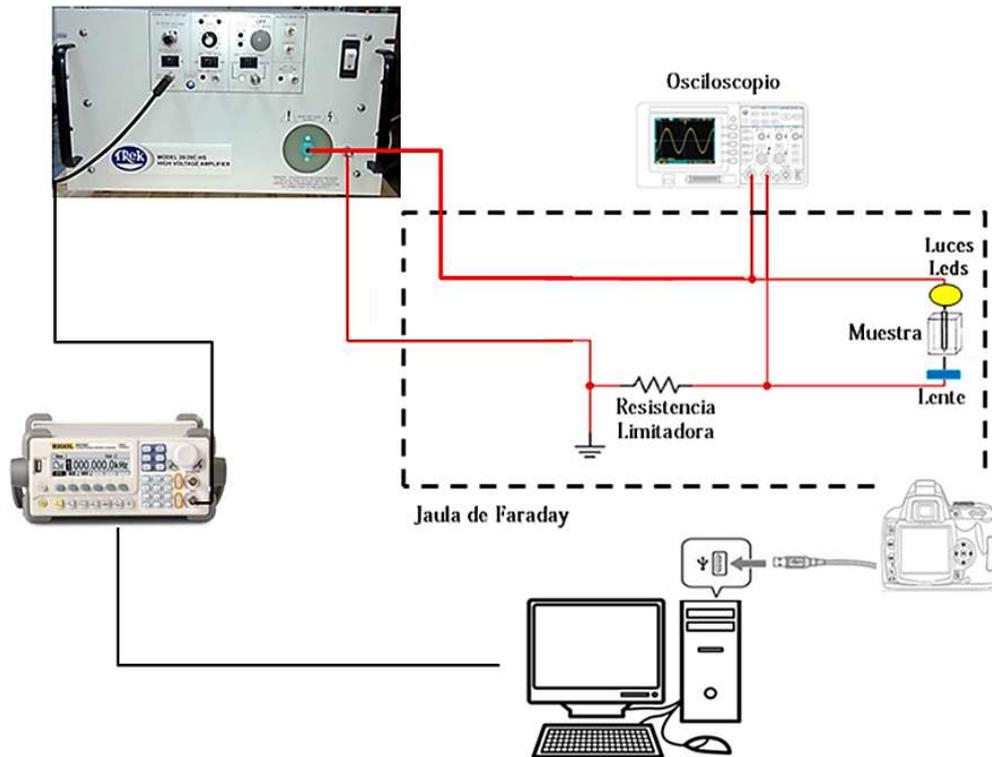
### **2.5.3 Tipos de ensayos efectuados**

Se realizaron observaciones de propagación del daño en función del tiempo. Los estudios se realizaron a una tensión entre  $8 \text{ kV}_{\text{rms}}$  y  $9 \text{ kV}_{\text{rms}}$  a 50 Hz de frecuencia. Para el caso de muestras sólidas o semi-sólidas (geles), las muestras debieron ser pre-iniciadas, para evitar el tiempo necesario de esta primera etapa, la cual se encuentra fuera del objeto de estudio. Este proceso previo, consistió en la aplicación del voltaje necesario para generar una primera cavidad en la punta de la aguja, menor a 10 micrones.

Para aquellas muestras líquidas o cuasi-líquidas, no fue posible la pre-iniciación, por lo que la tensión se elevó cuidadosamente hasta ese valor para evitar la ruptura súbita de las muestras.

Como ensayos complementarios, se realizaron estudios preliminares de efectos de deformación mecánica de las muestras a partir de esfuerzos electrostáticos. Los mismos consistieron en la medición de movimientos de estructuras de daño frente a la aplicación o remoción súbita del campo eléctrico.

Finalmente, se realizaron estudios de propagación en función de la frecuencia del campo eléctrico. Para poder variar la frecuencia, el grupo de investigación adquirió en USA un amplificador de potencia de alta tensión de amplio ancho de banda marca Trek, modelo 20/20C-HS. Este equipo permitió barrer desde tensiones continuas (DC) hasta tensiones alternas de más de 10 kHz, con una salida controlada de 0 a 40 kV pico a pico a través de una ganancia fija de 2000.



**Figura 2-16.** Esquema del dispositivo de medición con el amplificador de potencia de alta tensión para ensayos a frecuencias distintas de 50 Hz.

En la fig. 2-16 se muestra el esquema de conexión para ensayos a frecuencias distintas de 50 Hz. Para la alimentación del amplificador (que reemplazó al transformador elevador de tensión fija), se utilizó un generador de ondas sintetizado marca Rigol, DG1022. El conecxionado a la muestra se realizó de la misma manera que ya fuera explicada para ensayos a frecuencia de 50 Hz.

En muestras con una composición de gel y elastómerica, para frecuencias superiores a 500 Hz o 1 kHz la amplitud del voltaje aplicado osciló entre 5 kV<sub>rms</sub> a 6 kV<sub>rms</sub> y para las muestras líquidas la tensión se mantuvo a 8 kV<sub>rms</sub>. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente de 22 °C.

#### 2.5.4 Tratamiento de los Resultados

Para el procesamiento de la información recolectada a partir de los diferentes ensayos, se desarrolló una rutina de análisis computacional que permite procesar los videos de alta

definición y obtener distintos parámetros físicos de seguimiento. La descomposición cuadro a cuadro y el tratamiento de cada imagen, permitió luego el análisis de los resultados y su interpretación.

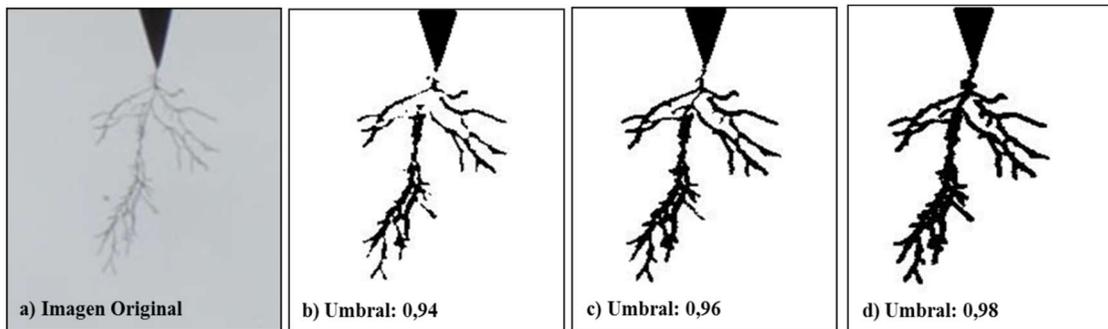
Para las diferentes muestras y en las distintas condiciones de ensayo, se individualizaron aquellas cavidades, tanto burbujas como filamentos, que quedaban aislados de la estructura principal del árbol eléctrico. Se siguió cuadro a cuadro la evolución de estas cavidades en función del tiempo, mediante un software de acceso libre, midiendo el área proyectada y la circularidad (definida como radio menor sobre el radio mayor). Este procesamiento permitió obtener parámetros como velocidades de propagación.

Por otra parte, mediante la superposición de dos imágenes consecutivas, una de ellas sin retroiluminación, fue posible producir una imagen compuesta de la actividad de descargas parciales detectada a través de fenómenos electroluminiscentes dentro de la estructura de árbol.

Para realizar los estudios de deformaciones electrostáticas, el análisis del estiramiento y la contracción del árbol, se realizó midiendo las distancias existentes entre la punta de la aguja y puntos de control permanente del árbol que no se vieran afectados por los mecanismos dinámicos de crecimiento y auto-recuperación, como se explicará detalladamente en el Capítulo 6-1.

Se caracterizaron estructuralmente los árboles eléctricos midiendo su grado de ramificación a través de la dimensión fractal. Para ello se desarrolló una rutina de trabajo con el software matemático MATLAB® que consistió en escribir diferentes scripts (conjunto de comandos escritos en un fichero) que se pueden ejecutar con una única orden. En el Anexo I se muestra el detalle de cada script. Con el primer script, y a través del software libre FFmpeg, se seleccionó el video a procesar con los intervalos de tiempo que solamente eran de interés. La segunda función determinó la posición del electrodo de punta seguido por una función que me permitió indicar las coordenadas del área donde se propagaba el árbol eléctrico. Luego se eligió el umbral que transforma la selección una matriz conteniendo la imagen en escala de grises binarias en negro sobre blanco, donde el pixel completamente blanco se representa con 1 (100% de intensidad) y el 0 corresponde a negro (cero intensidad). Se tomaron diferentes valores umbrales de prueba y se eligió el que mejor tomaba la imagen del árbol (fig. 2-17). Una vez determinado el umbral se determinó la primera y la última imagen en negro sobre blanco para ser analizadas para poder aplicar la función de procesamiento y obtener los

resultados de la dirección del árbol al contra electrodo, la máxima extensión del árbol, la máxima extensión del árbol proyectada sobre el eje axial, el radio de giro, la masa, el vector de inercia máximo y mínimo, y el centro de masa en el eje  $x$  e  $y$ . Utilizando la función de boxcounting que se realiza superponiendo grillas regulares sobre una imagen y se cuenta el número de celdas ocupadas por el mismo se calculó la dimensión fractal (DF) sobre las imágenes. Con este método se determinó el daño que el árbol eléctrico ocupa el espacio. Si la estructura del árbol eléctrico se determina proyectando sobre un plano, los casos extremos de dimensión fractal son la línea recta con una  $Df = 1$  y el plano completamente lleno con  $Df = 2$ ; es decir la dimensión fractal de los árboles proyectados va a estar acotada entre los valores 1 y 2.



**Figura 2-17.** *Diferentes niveles de umbral para una misma imagen correspondiente a una muestra 70% A a 50 Hz.*

## **Referencias**

- [1] “RS Safety Data Sheet Silicone Dielectric Gel, Part A and B.RS 4095692”. <http://docs-europe.electrocomponents.com/webdocs/010b/0900766b8010b441.pdf>.
- [2] John Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach” Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, “Principles of Instrumental Analysis”. 6th ed. Thomson Brooks/Cole, Belmont, USA, 2007.
- [4] Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr; “Introducción a la Química de Polímeros”. Editorial Reverté S.A., Barcelona, 1998.
- [5] Charles P. Poole and Frank J. Owens, “Introducción a la nanotecnología”. Editor Reverte, Barcelona, 2007.
- [6] Barnes, H.A., Hutton, J.F. & Walters, K.. “An introduction to rheology”. 1989, Elsevier.
- [7] R.I. Tanner, K. Walters, “Rheology: An Historical Perspective”. Elsevier Science, 1998.
- [8] Macosko, C. W. "Rheology principles, measurements, and applications." VCH, New York, 1994.
- [9] Whorlow, R.W. “Rheological Thecniques”. Ellis Horwood, Nueva York, 1992.
- [10] Ramos Luis Francisco, “Extrusión De Plásticos”. Editorial Limusa, Mx, 1993. ISBN9786070505249. (b) De Vicente, Juan. “Rheology”. InTech, Rijeka, Croatia.
- [11] Pereña Conde, J. M., “Caracterización mecánica de polímeros propiedades mecanodinámicas. Elementos estructurales con materiales polímeros”. Universidad de Coruña, 1997.
- [12] Ferry, J. D. “Viscoelastic properties of polymers”, Wiley, New York, 1980.
- [13] Darby, R. “Viscoelastic fluids” Marcel Dekker, New York, 1976.
- [14] Dealy, J.M. “Rheometer for molten plastics”. Van Nostrand, Nueva York, 1982.
- [15] Rehage, H. “Interesting correlations between the rheological properties of rod-shaped micelles and dye assemblies. Structure and flow in surfactant solutions”. American Chemical Society, Washington, USA, 1994.

- [16] Gunasekaran, S. and Ak, M. M. "Dynamic oscillatory shear testing of foods selected applications." Trends in Food Science & Technology 11, 115-127, 2000.
- [17] Schramm, G. y Haake, G. "A practical approach to rheology and rheometry", Haake, Karlsruhe, 1994.
- [18] Folleto Técnico de la firma TA Instruments: "AR Rheometer temperatura System and Accesories", 2009.

# *Capítulo 3*

## *Caracterización Química y*

## *Mecánica*

---

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante ensayos químicos y mecánicos llevados a cabo utilizando en el polímero de estudio.

Buscando entender los mecanismos que gobiernan los fenómenos de ruptura eléctrica, se modificó la relación de mezcla (% A), obteniendo así un amplio rango de densidades de entrecruzamientos y variación en el tipo de estados microestructurales, desde estados líquidos puros para ambos componentes A y B, pasando por la condición de gel, hasta un estado elastomérico densamente entrecruzado.

Como primer paso, se comenzó estudiando la naturaleza química del polímero a través del uso de espectroscopia de absorción infrarroja (FTIR) mediante la cual se pudo identificar el rol de cada uno de los componentes A y B durante el curado. Por otra parte, mediante reometría oscilatoria, se buscó correlacionar las propiedades mecánicas y dinámicas del material, con la evolución del grado de entrecruzamiento en función de la proporción de mezcla de los componentes.

### **3.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA**

En la fig. 3-1, se puede observar que ambos componentes A y B de la silicona utilizada, presentan un espectro de absorción similar. Como diferencia principal, el componente o parte A muestra un pico de absorción con una intensidad media a  $2127\text{ cm}^{-1}$  relacionada con el enlace SiH, el cual se encuentra ausente en el componente B. El componente B contiene, en consecuencia, el catalizador de platino y las cadenas poseen grupos terminales vinílicos. La cadena principal de enlaces Si-O-Si produce un pico ancho con tres bandas de absorción: una a  $1090$ , otra a  $1020$  y otra a  $1945\text{ cm}^{-1}$ . La banda de la deformación del metilo que se da a  $1261\text{ cm}^{-1}$ , es fuerte y aguda. La banda *rock*-metilo con una contribución del enlace Si-C a  $798\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento asimétrico del  $\text{CH}_3$  en  $2963\text{ cm}^{-1}$  son también intensas. Las múltiples bandas entre  $860\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  son debidas a vibraciones *rocking* del grupo metilo alrededor del enlace Si-C y a los modos de vibración de tensión del enlace Si-C.

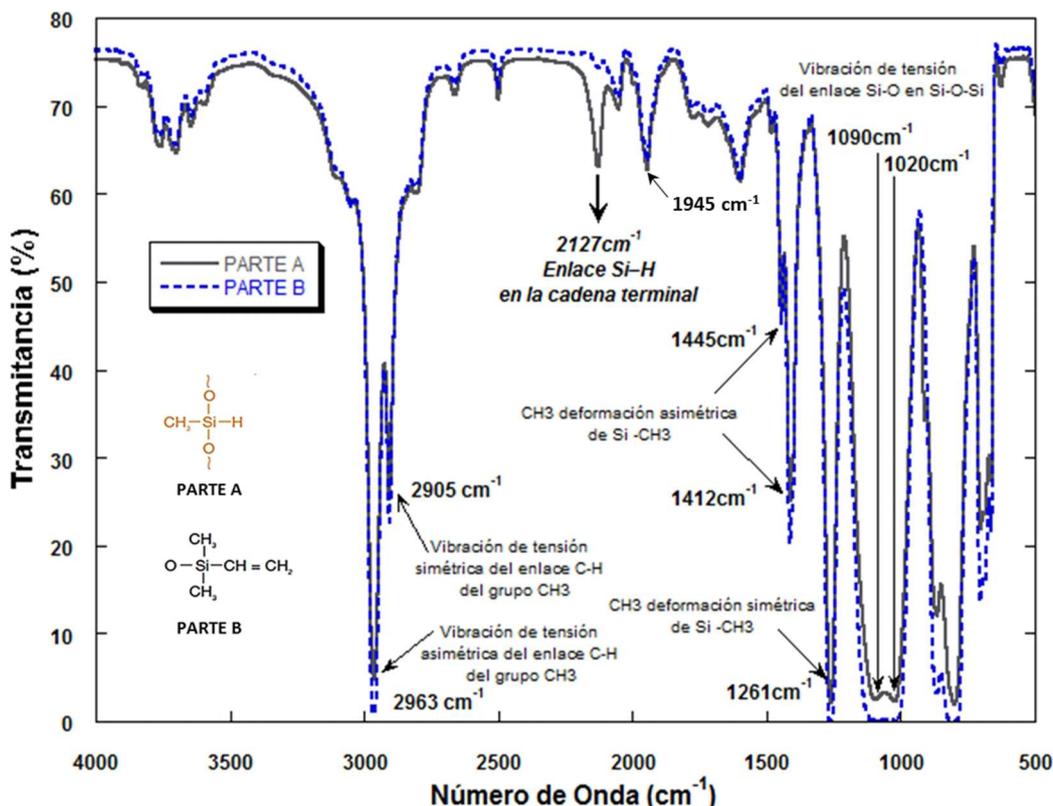
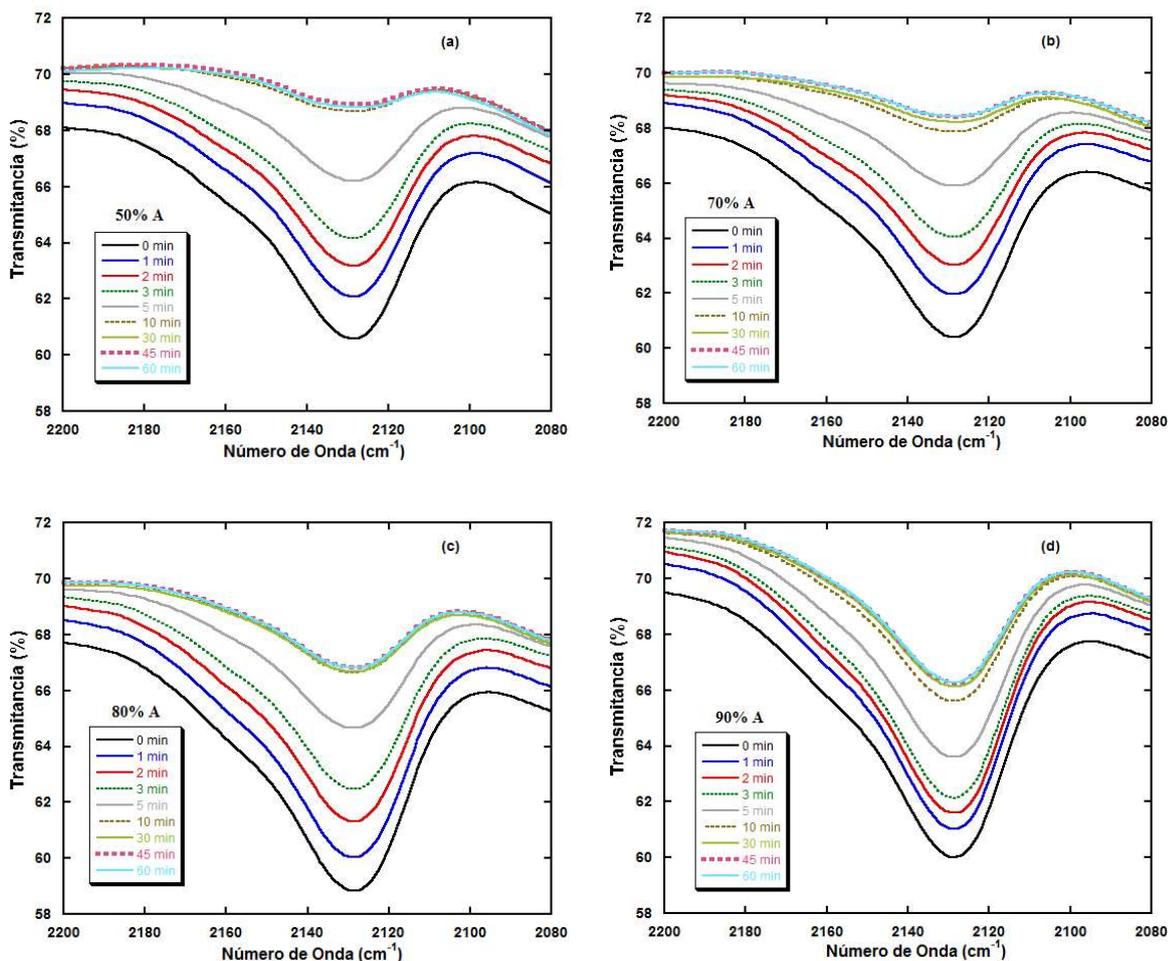


Figura 3-1. Análisis FTIR de la parte A (negro) y parte B (azul).

En la fig. 3-2, se puede observar la zona del espectro en la región del pico 2127 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la absorción del enlace SiH, para muestras preparadas con una relación 50% A (a), 70% A (b), 80% A (c) y 90% A (d). Se distingue el consumo de este enlace, como una disminución en la intensidad de la banda durante el proceso de curado, teniendo en cuenta que el tiempo de mezcla manual y desgasificado fue de 5 minutos. Los espectros se tomaron para tiempos posteriores de 0, 1, 2, 3, 5, 10, 30, 45 y 60 minutos.

Para las cuatro concentraciones se muestra que el mayor cambio en el consumo del enlace SiH se da durante los primeros 5 minutos. Pasados los 30 minutos (35 considerando el proceso de preparación) el consumo prácticamente se detiene.

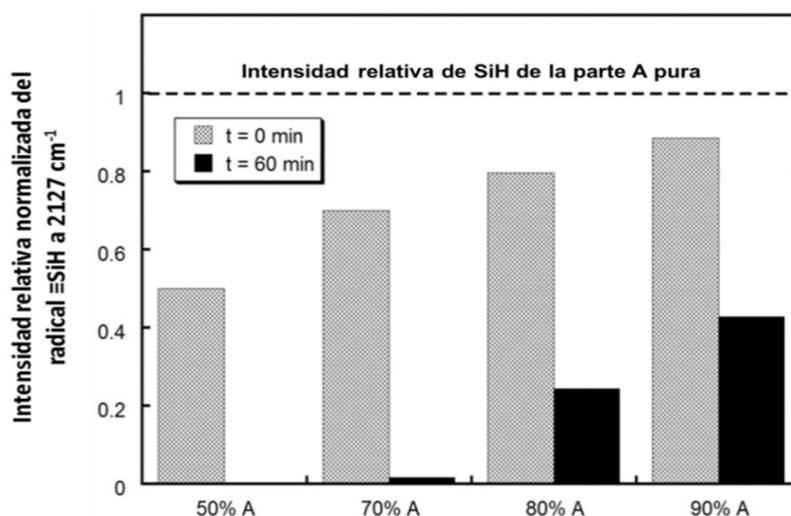


**Figura 3-2.** Zona de espectro IR que muestra el consumo del enlace SiH a  $2127\text{ cm}^{-1}$  para muestras con 50%, 70%, 80% y 90% del componente A, a diferentes tiempos (en minutos) luego de 5 minutos de la mezcla y desgasificación.

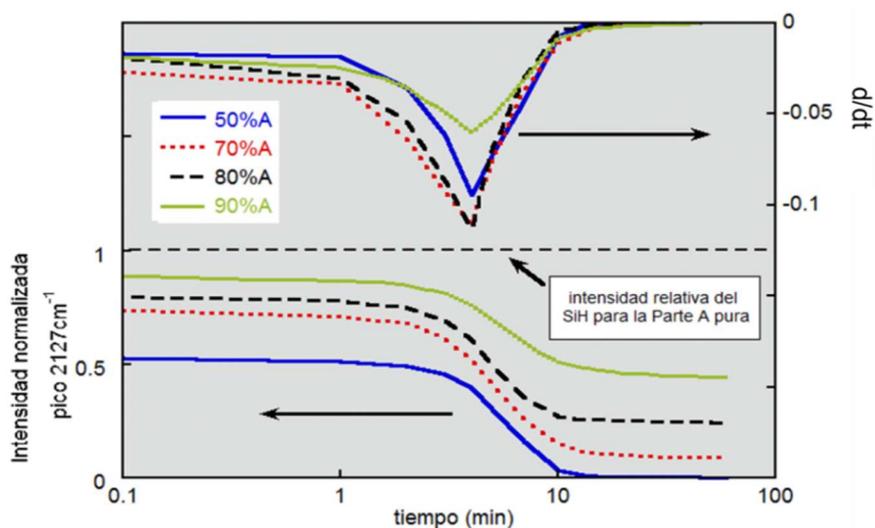
Las figs. 3-3 y 3-4 muestran el tratamiento y análisis sobre los espectros obtenidos en función del tiempo de curado para las mismas muestras (50%, 70%, 80% y 90% A). Se realizaron cálculos de intensidades relativas respecto a varias bandas estables y finalmente, se utilizó la banda a  $1945\text{ cm}^{-1}$ . Posteriormente, se normalizó al valor relativo para el componente o parte A (valor =1). Se pueden observar las evoluciones del consumo del enlace SiH a  $2127\text{ cm}^{-1}$  para las 4 concentraciones preparadas. Si bien en las imágenes se muestran los espectros en función de transmitancia todo el análisis de cálculos se realizó en función de las intensidades de absorbancia.

Es remarcable que todas las cantidades relativas calculadas mediante los ensayos FTIR de los enlaces SiH para un tiempo igual a 0 minuto ( $t = 0\text{ min}$ ), coinciden con el porcentaje

respectivo del componente A inicial en la mezcla. La medida relativa del enlace resulta en un buen control de la preparación de la misma.



**Figura 3-3.** Intensidad relativa normalizada del enlace SiH a  $2127\text{ cm}^{-1}$  en relación a la banda  $1945\text{ cm}^{-1}$  para diversas composiciones medidas a  $t = 0\text{ min}$  y  $t = 60\text{ min}$ , después de 5 minutos de preparación. El valor del componente A puro se muestra como el máximo posible.



**Figura 3-4.** (Inferior) Intensidad relativa normalizada del pico  $2127\text{ cm}^{-1}$  en relación a la banda  $1945\text{ cm}^{-1}$  para composiciones del 50% A, 70% A, 80% A y 90% A, medidas desde 0 minuto hasta 60 minutos, después de 5 minutos de la preparación de la muestra. (Superior) Derivadas en función del tiempo de las respectivas curvas de intensidad relativa.

La fig. 3-4 también muestra que durante el proceso de curado el enlace SiH se consume, es decir, reacciona para formar enlaces entrecruzados con los grupos terminales vinílicos presentes en la parte B. Para el caso de una muestra con un 50% A, el enlace se consume completamente después de 60 minutos. Para muestras con un 70% A, 80% A y 90% A, se evidencia un remanente del enlace SiH sin reaccionar para el mismo tiempo. Estos residuos finales ( $t = 60 \text{ min}$ ), que también están expresados en forma decimal en la fig. 3-3, pueden relacionarse con la proporción inicial de la parte A. Así, la Ec. (3-1), muestra la regresión lineal de estos valores ajustada por mínimos cuadrados, donde  $y$  es el residuo o la intensidad relativa normalizada del enlace SiH al final de la reacción, y  $x$  es la fracción inicial del componente A en el momento de la mezcla. En dicha expresión la constante de proporcionalidad es aproximadamente 2. Es decir, que un aumento del 10% en A (por ejemplo, desde 70% A a 80% A) implicará un aumento del 20% (del doble) del enlace SiH sin reaccionar al final de la reacción (sumado a lo que ya se tenía originalmente). Es un resultado esperable, puesto que por cada punto porcentual que se aumenta un reactivo, se disminuye simultáneamente otro punto porcentual en el otro, originando una variación del doble sobre el efecto estudiado.

$$y = 2.059x - 1.418 \quad (3-1)$$

Por otro lado, esta expresión, implica que el enlace SiH está totalmente consumido para mezclas con concentraciones iniciales de hasta un 68.9% A, el cual representa un porcentaje estequiométrico ( $y=0$  para  $x = 0.689$ ), siendo la ecuación válida sólo para a partir de ese porcentaje del componente A. Es decir, en este punto el enlace no se encuentra en defecto ni en exceso al concluir la reacción. Por lo tanto, esta es la relación de mezclado de máxima eficiencia, para los cuales todos los enlaces SiH son consumidos durante el curado por los grupos vinílicos terminales presentes en la parte B, en la generación de puntos de entrecruzamiento. Vale destacar, que este valor podría cambiar de una silicona a otra, según la formulación hecha por el fabricante durante la síntesis de ambas componentes.

Como se mencionó previamente, los espectros muestran que la única diferencia observable entre el estado puro de la parte A y el estado puro de la parte B, es la presencia en la primera del pico de absorción a  $2127 \text{ cm}^{-1}$ , relacionado con el enlace SiH. Esta banda de absorción es sensible a la reacción de curado en la que este enlace se consume al mezclar A y B de acuerdo con el mecanismo de reacción (fig. 1-3). Se pudo demostrar que todo el enlace SiH se

consume en la mezcla con un 50% A, aunque no es suficiente para proporcionar el máximo grado de crosslinking posible.

La secuencia de curado para las diferentes concentraciones del componente A muestra un cambio abrupto e inicial en el pico a  $2127\text{ cm}^{-1}$ . De la fig. 3-4 se puede distinguir en su parte superior que la mayor velocidad de consumo del enlace se da para muestras cuya concentración inicial de A se acerca al valor obtenido de máxima eficiencia, es decir 68.9%. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que si bien se puede relacionar esta velocidad con la cinética de curado es necesario considerar las propiedades mecánicas del material.

## **3.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

### **3.2.1 Caracterización Mecánica en una Muestra Gel**

#### 3.2.1.1 Proceso de Curado

Para estudiar el comportamiento viscoelástico del material con un 50% del componente A en primer lugar se identificó la región viscoelástica lineal RVL. Dentro de esta región el módulo es independiente de la deformación o del esfuerzo aplicado.

Para la determinación del RVL en geles de silicona (50% A) se llevaron a cabo ensayos dinámicos sobre muestras ya curadas, a un valor de frecuencia de 1 Hz ( $6.28\text{ rad/s}$ ) mediante un barrido de deformación (amplitud) a una temperatura constante de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En la fig. 3-5 se muestra la dependencia del módulo de almacenamiento  $G'$  en función del porcentaje de deformación al cual se sometió la muestra, para una muestra con un 50% A. Con el fin de garantizar estar siempre trabajando en la RVL, las mediciones reológicas fueron llevadas a cabo con una deformación del 1%.

Una vez establecida la RVL, se realizaron barridos de tiempo isotérmicos (a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a distintas frecuencias y deformación constante (1%). En la fig. 3-6 se muestran las evoluciones de la parte real ( $G'$ ) y la parte imaginaria ( $G''$ ) del módulo elástico de corte complejo, como de la tangente de pérdidas ( $\tan(\delta)$ ). El punto de gelificación se considera como la intersección de los módulos:  $G' = G''$ , es decir, cuando la  $\tan(\delta) = 1$ . Este punto representa el cambio de un estado líquido viscoso a un sólido elástico con una estructura cada vez más reticulada.

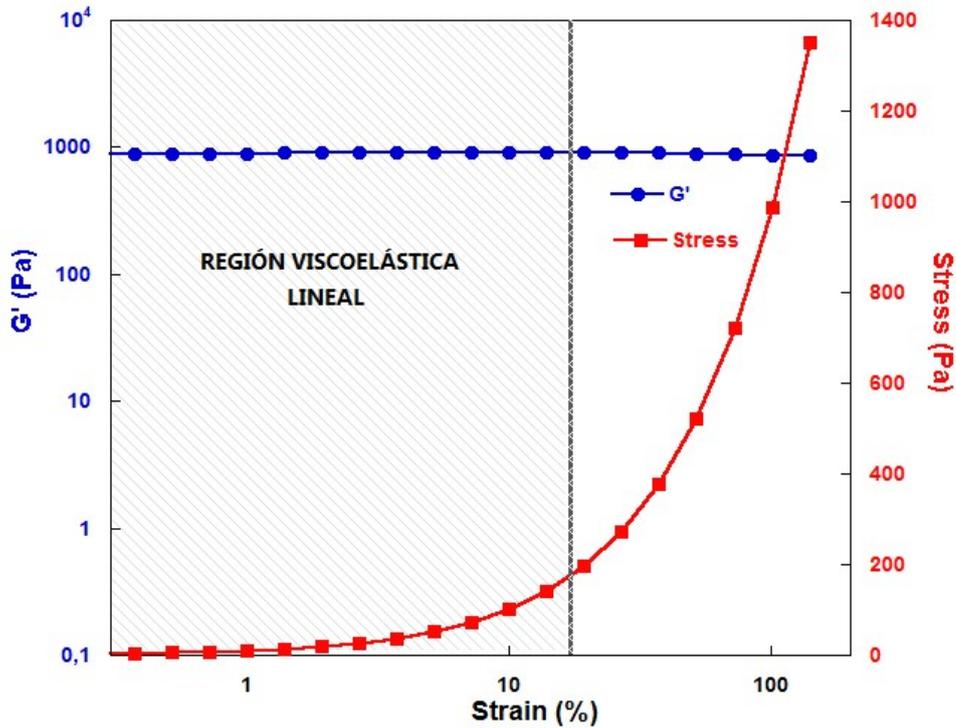
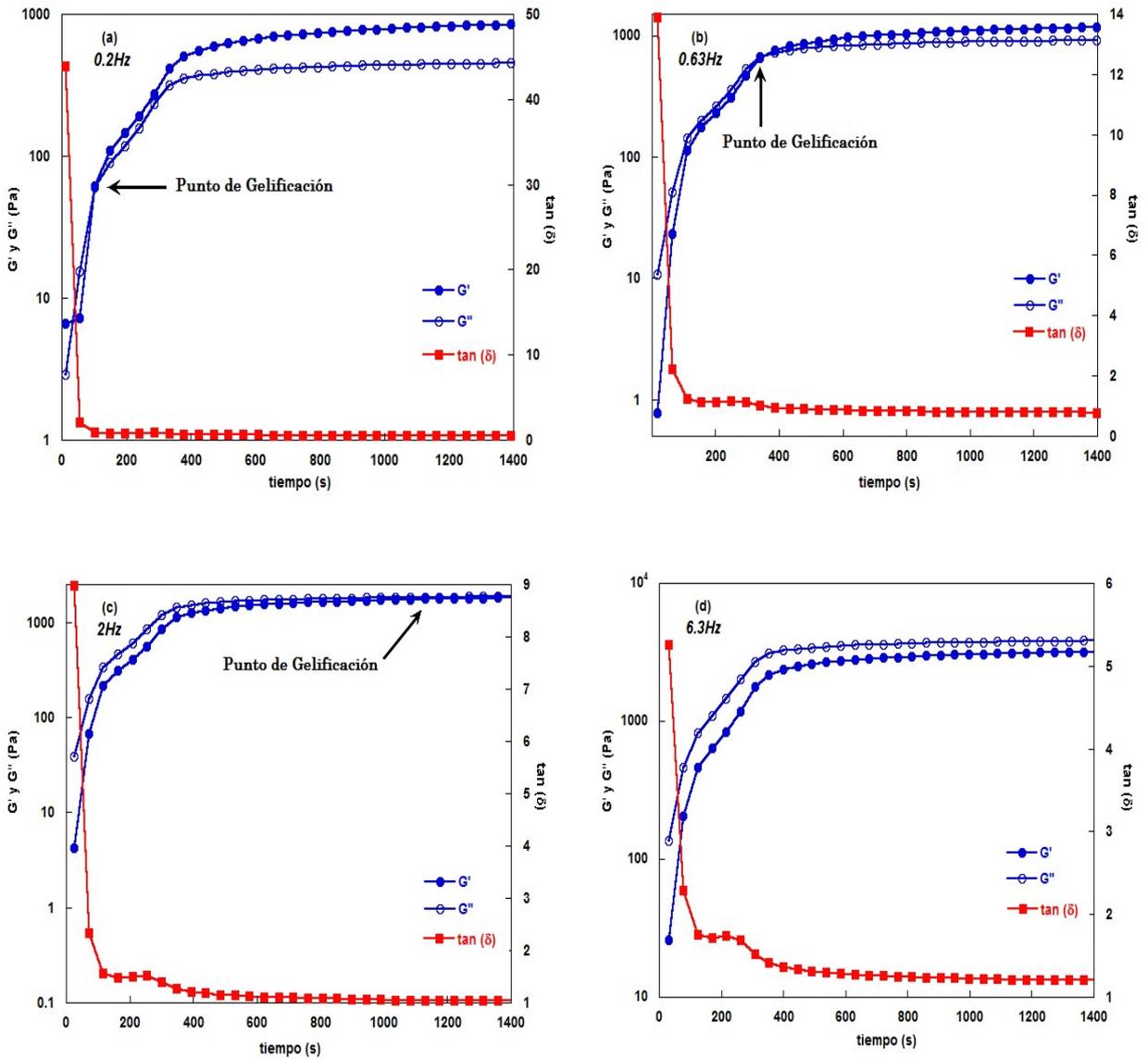


Figura 3-5. Ensayos de barrido en deformación para la determinación de la zona viscoelástica lineal.

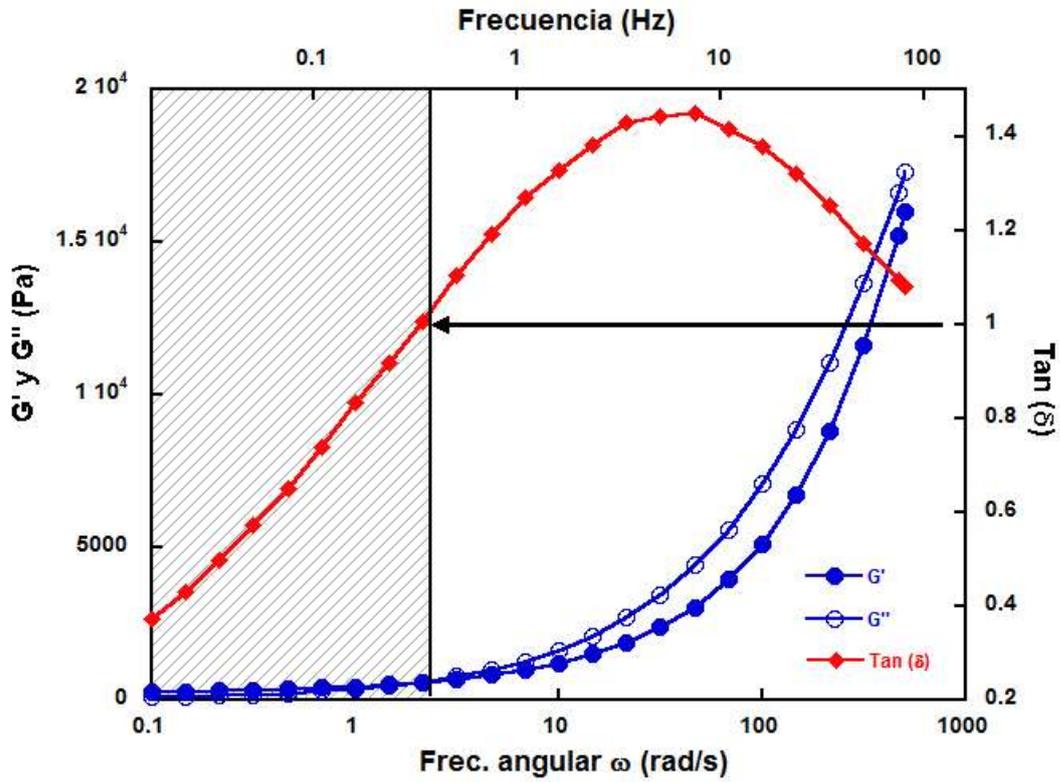
Se observa que a medida que aumenta la frecuencia, el punto de gelificación tarda cada vez más en alcanzarse. Para frecuencias mayores a 6.3 Hz, la muestra parece no gelificar nunca, aunque la percepción en condiciones estáticas indique lo contrario.

Para poder comprender mejor este comportamiento aparentemente contradictorio (las componentes viscosas suelen dominar a bajas frecuencias), se realizó un ensayo de barrido de frecuencia. Se aplicó una deformación constante del 1% (dentro del RVL) y se estudió la respuesta del material en un intervalo de frecuencias entre 0.1 y 100 Hz a 65 °C. En la fig. 3-7 se representa el módulo elástico de corte ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ) y la  $\tan(\delta)$  en función de la frecuencia.



**Figura 3-6.** Evolución de  $G'$  y  $G''$  a frecuencias de (a) 0.2 Hz; (b) 0.63 Hz; (c) 2 Hz; (d) 6.63 Hz para una muestra 50% A a 65 °C en función el tiempo y con una deformación máxima del 1%.

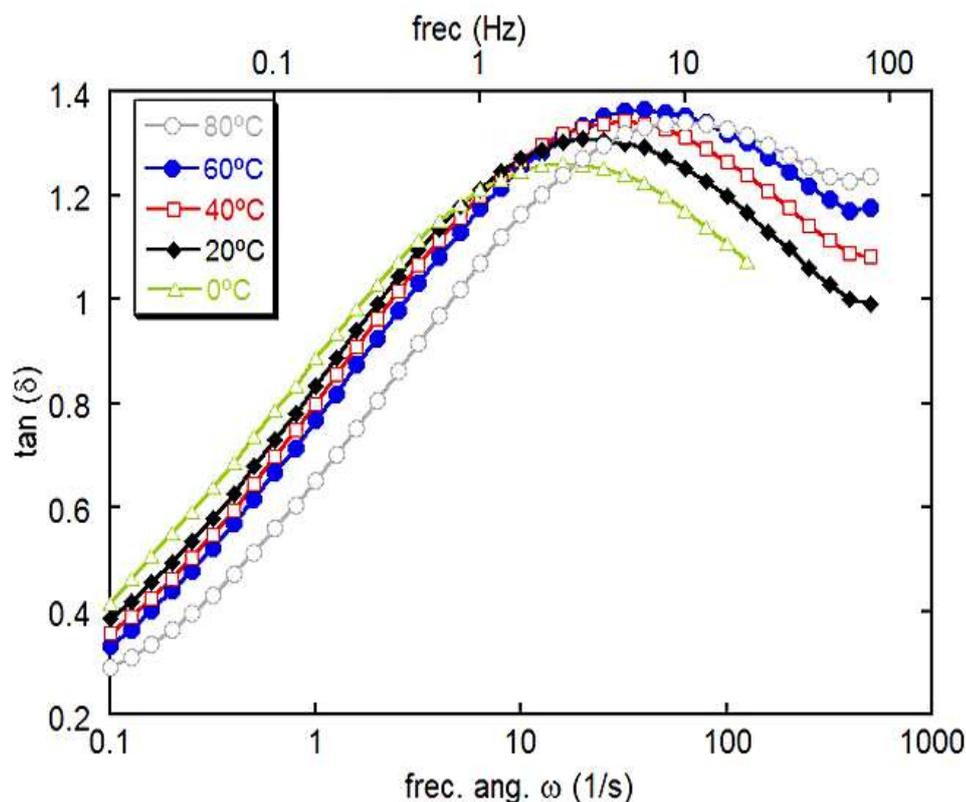
Para una muestra con un 50% A se observa la aparición de un pico de  $\tan(\delta)$  que ocupa la región de frecuencias entre 1 y 10 Hz (el cual se discutirá más adelante). Aquí el valor de  $\tan(\delta)$  es mayor a 1, motivo por el cual  $G'$  nunca supera a  $G''$  y como consecuencia en ese rango no se podrá observar el punto de gelificación, si bien la muestra en reposo sí lo está. Los valores de  $\tan(\delta) < 1$ , se obtienen a frecuencias menores a 0.4 Hz aproximadamente. En consecuencia, en los ensayos mecánicos posteriores y con el propósito de poder visualizar el punto de gelificación en el proceso de curado, se utilizó una frecuencia de 0.2 Hz (1.25 rad/seg).



*Figura 3-7. Barrido de frecuencia para una muestra 50% A curada a 65 °C y deformación del 1%.*

### 3.2.1.2 Barridos en Frecuencia a Diferentes Temperaturas

La fig. 3-8 muestra barridos de frecuencia entre 0.01 Hz y 100 Hz, realizados después de finalizado el proceso de curado. Se puede observar nuevamente la aparición del mismo pico ancho de amortiguamiento con un máximo entre 5 Hz y 10 Hz. Sucesivos barridos a temperaturas decrecientes: 60 °C (●), 40 °C (□), 20 °C (◆) y 0 °C (△), producen un corrimiento del pico de  $\tan(\delta)$  a frecuencias más bajas; así como una leve reducción en su altura. Para comprobar la estabilidad de la muestra se realizó un barrido final a 80 °C (○).

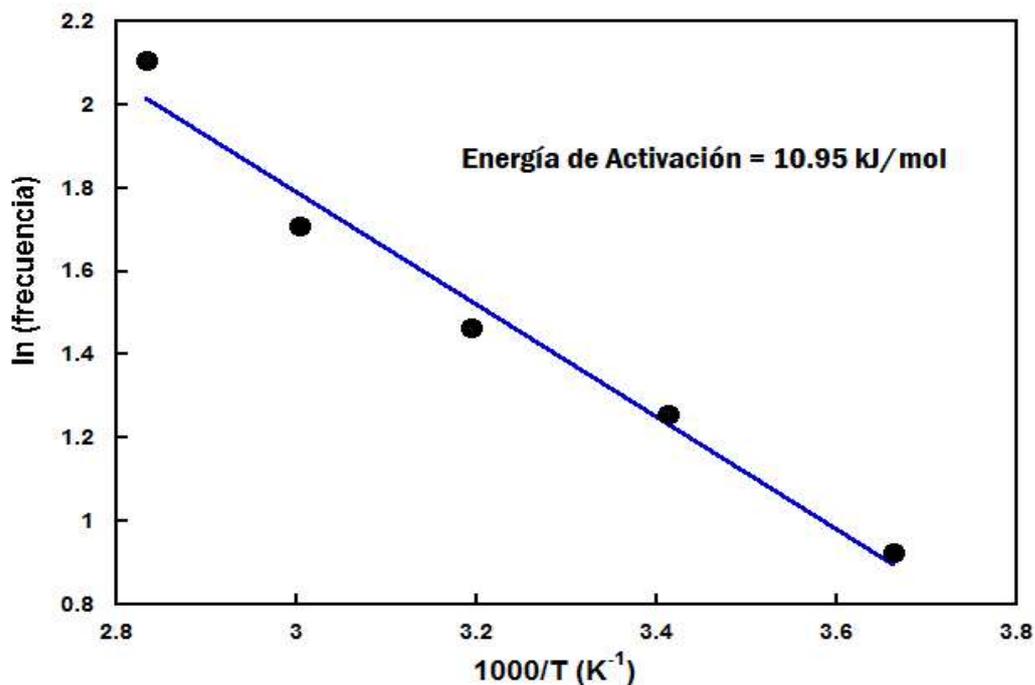


**Figura 3-8.** Barridos de frecuencia después de la finalización del proceso de curado: a 60 °C (●), a 40 °C (□), a 20 °C (◆) y a 0 °C (△). El último realizado a 80 °C (○).

### 3.2.1.3 Obtención de la Energía de Activación

Aplicando el Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (TTS), se obtuvieron las curvas maestras a partir del corrimiento lateral de los barridos de frecuencia a las distintas temperaturas ensayadas. Posteriormente, se analizaron los resultados a través de modelos de William-Landel y Ferry, así como de Arrhenius (fig. 3-9).

La energía de activación obtenida fue de alrededor de 10.95 kJ/mol, es decir 0.11 eV por molécula. Este proceso de relajación está asociado a la movilidad de la fase líquida no entrecruzada y/o a una fracción de segmentos de bajo peso molecular que se encuentra presente dentro de la matriz. Estos segmentos de bajo peso molecular (LMW, en inglés) junto a la alta flexibilidad de la cadena -Si-O-, son responsables de la baja  $T_g$  ( $\cong -123$  °C) característica en este tipo de materiales.



*Figura 3-9. Obtención de la energía de activación a partir de un ajuste de Arrhenius, correspondiente a la figura 3-8.*

## 3.2.2 Caracterización Mecánica en Función de la Fracción de A

### 3.2.2.1 Proceso de Curado

En la fig. 3-10 se muestra la evolución de  $G'$ ,  $G''$  y  $\tan(\delta)$  en función el tiempo de curado a una temperatura de 65 °C, con una frecuencia de 0.2 Hz (1.25 rad/seg) y deformación máxima del 1% para diferentes porcentajes del componente A. En estos ejemplos, se puede observar en el primer caso (40% A) que la muestra aumenta su viscosidad debido a algún grado de entrecruzamiento, pero que éste es insuficiente para gelificar la muestra. Ya se mostró antes el caso para una composición del 50% A. Para un 66% A, se observa que el punto de gelificación se alcanza rápidamente y que los módulos  $G'$  y  $G''$  son los más elevados obtenidos. Luego, una muestra con el 80% A, vuelve a gelificar, pero sin embargo, con valores de módulos mucho menores que para el caso anterior. Finalmente, para la condición 100% A se está en presencia de la parte A pura. Existirá por lo tanto, un valor intermedio entre 90% y 100% A, donde la muestra deje de gelificar por defecto de uno de sus reactivos (tanto del catalizador como de grupos vinílicos en la parte B).

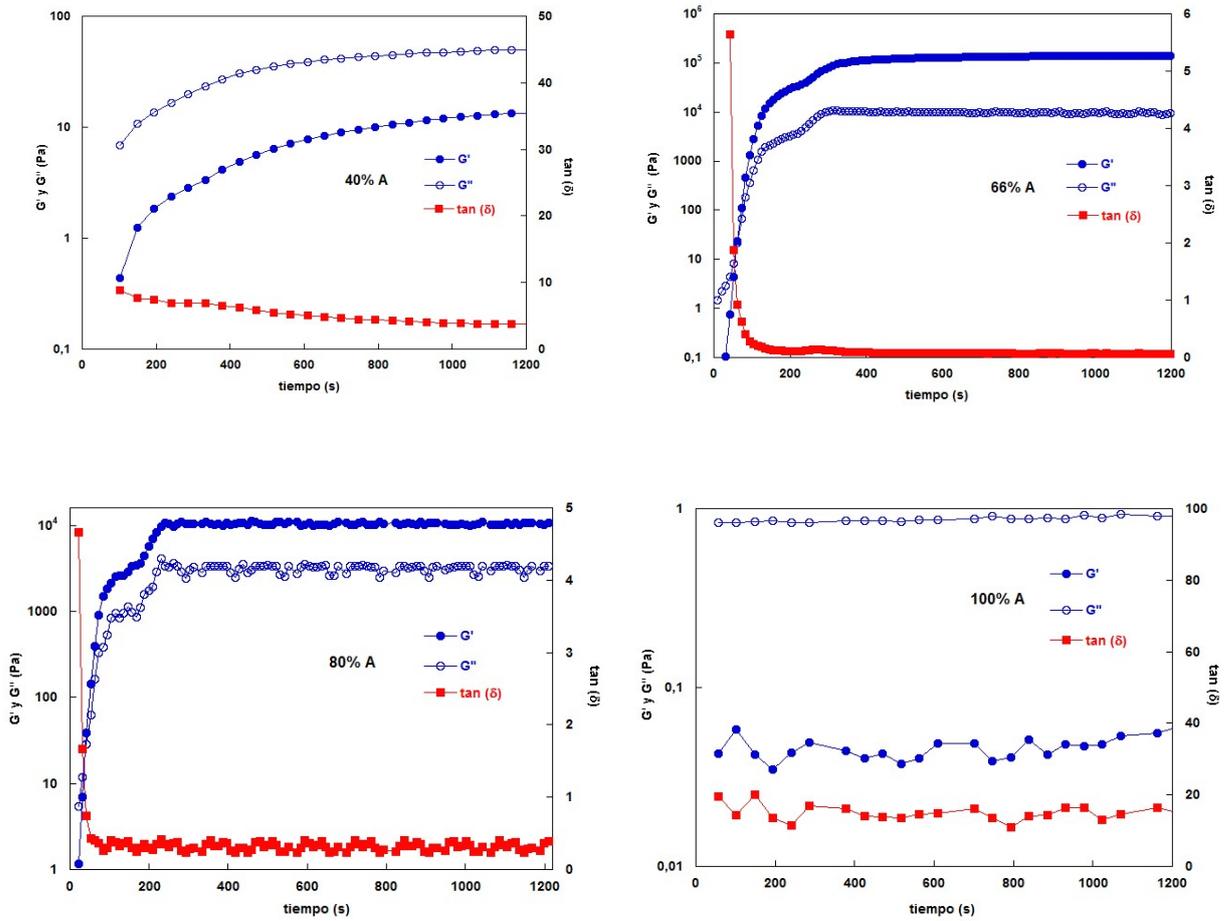


Figura 3-10. Evolución de  $G'$ ,  $G''$  y  $\tan(\delta)$  en función el tiempo de curado a 65 °C, a 0.2 Hz y a una deformación máxima del 1% para muestras con diferentes porcentajes del componente A.

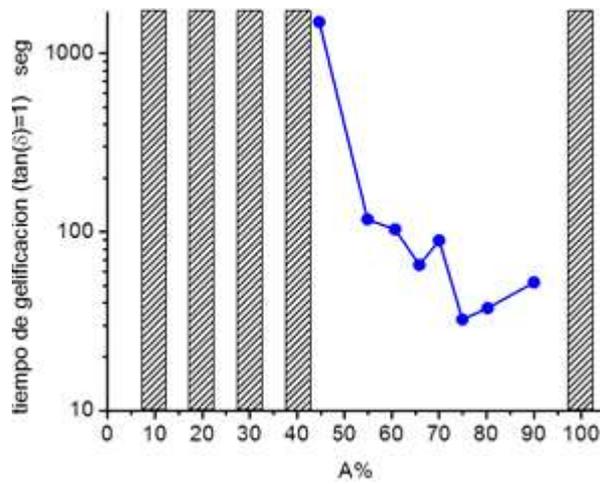
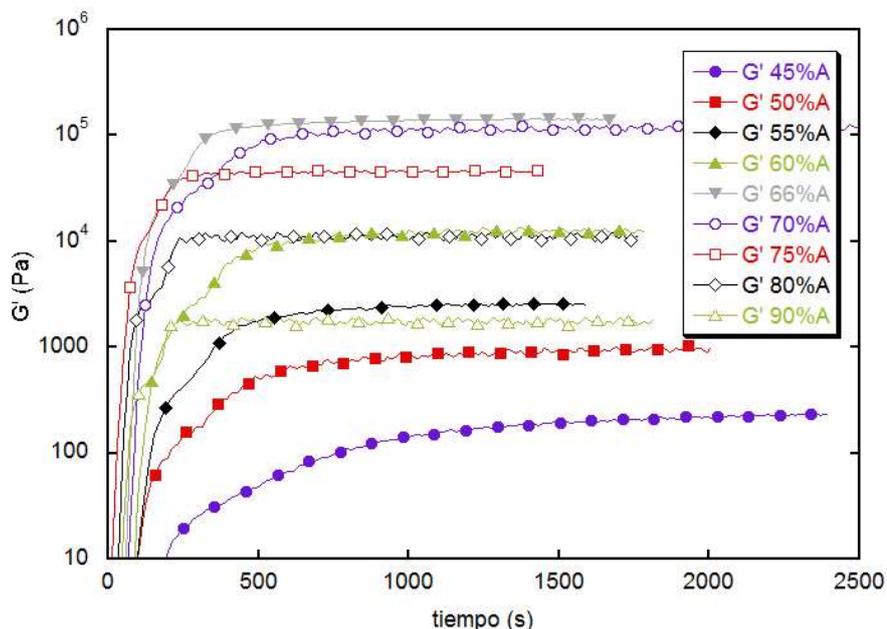


Figura 3-11. Tiempo de gelificación para las diferentes concentraciones iniciales del componente A.

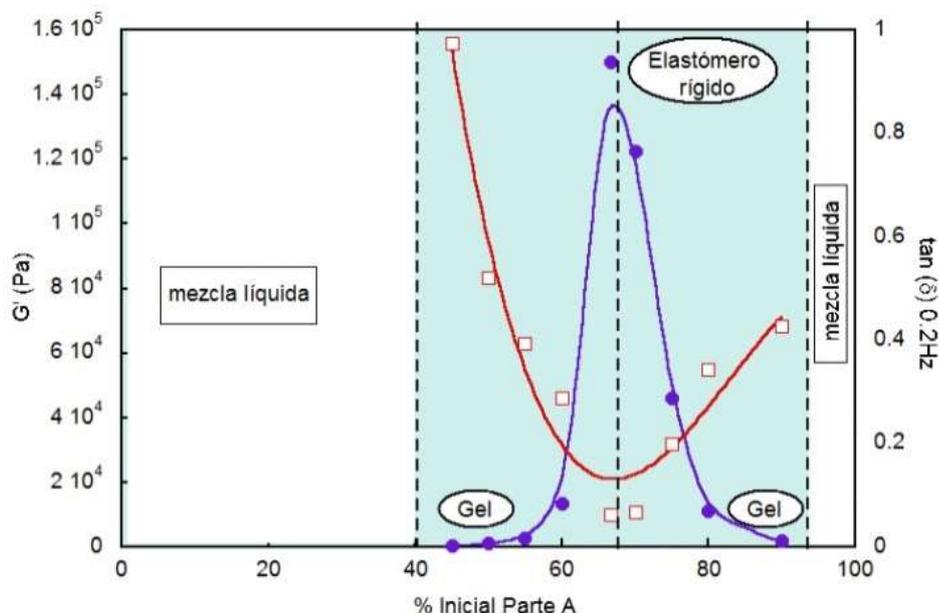
En la fig. 3-11 se muestra la dependencia del tiempo de gelificación en función de la composición de la muestra.



**Figura 3-12.** Evolución de  $G'$  durante el curado a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.2\text{ Hz}$  y deformación máxima del  $1\%$ , para muestras de  $45$  al  $90\%$  A.

En la fig. 3-12 se muestra la evolución de la componente real del módulo elástico de corte ( $G'$ ) a una frecuencia de  $0.2\text{ Hz}$  durante el proceso de curado realizado a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para muestras con concentraciones iniciales de A entre  $45\%$  y  $90\%$ . Como se puede observar, el valor límite de  $G'$  al finalizar el ensayo aumenta continuamente entre un  $45\%$  A y el  $66\text{-}70\%$  A. Luego, se reduce a medida que el porcentaje inicial de la parte A continúa aumentando hasta un  $90\%$ .

Una característica distintiva que se puede observar es que, durante la reacción de curado, la pendiente inicial  $dG'/dt$  de cada curva aumenta hasta que se alcanza el módulo más alto en muestras con concentraciones iniciales del  $66\%$  y  $70\%$  A. Si bien a partir de estos valores los módulos comienzan a disminuir, las pendientes continúan siendo altas. Esto se puede observar en la fig. 3-12, si se comparan muestras con similares valores de  $G'$  (a uno y otro lado del máximo); por ejemplo, los pares de muestras:  $55\%$  y  $90\%$  A por un lado ( $G' \cong 2\text{ kPa}$ ), y  $60\%$  y  $80\%$  A por otro ( $G' \cong 10\text{ kPa}$ ).



**Figura 3-13.** Microestructuras finales de diferentes muestras representadas a través del módulo elástico de corte  $G'$  (●) y la  $\tan(\delta)$  (□) en función de la concentración de la parte A, después del proceso de curado in situ a 65 °C durante 4 horas, 0.2 Hz y deformación máxima del 1%.

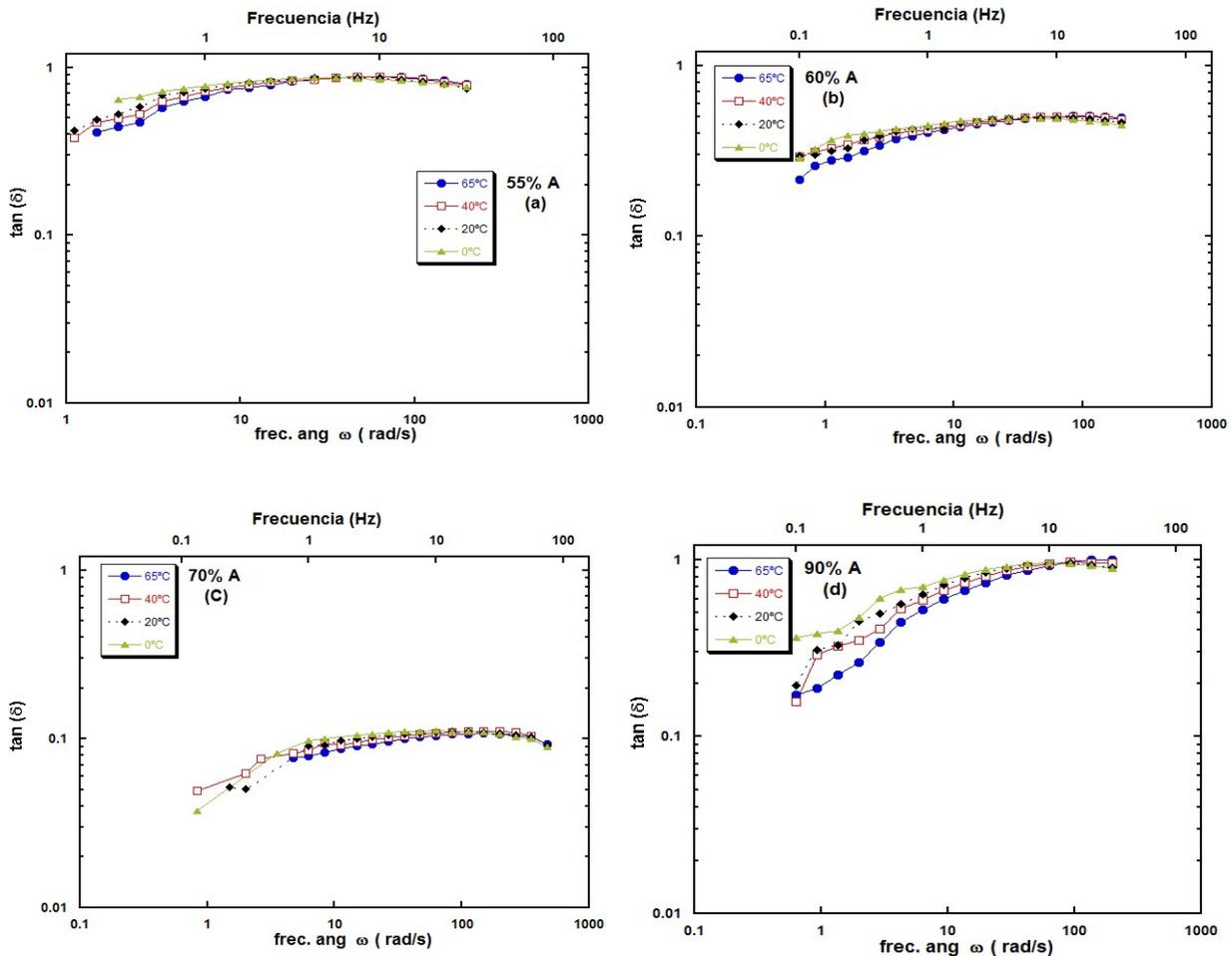
En la fig. 3-13 se muestran los valores finales y estabilizados de  $G'$  de la fig. 3-12 y de la  $\tan(\delta)$ , en función de la concentración inicial del componente A. Las regiones por debajo del 40% y por encima del 90% A no se muestran ya que corresponden a la fase líquida, donde los componentes mezclados no pueden llegar al punto de gelificación. En este caso el valor de  $G''$  es siempre más alto que el de  $G'$ , siendo la  $\tan(\delta) > 1$ , es decir, la muestra se comporta más como un material líquido viscoso que como un sólido elástico.

Con un 45% A, el material alcanza a gelificar. Desde este punto hasta un 55-60% A, el módulo elástico es menor a 20 kPa y el material se comporta como un gel pegajoso. Por otra parte, se observa que el valor máximo de  $G'$  se da para concentraciones entre 66-70% A. Estas relaciones de mezclado originan un estado elastomérico muy entrecruzado, similar a la de un caucho comercial vulcanizado ( $G'$  mayor a 100 kPa). A esta composición, el valor de  $G'$  de una muestra ya curada es mayor en dos órdenes de magnitud que para una composición con el 50% A (1 kPa). La disminución del valor de  $G'$  para composiciones que contienen más de 70% A es atribuido a la reducción en el número de reacciones de entrecruzamiento que se pueden lograr cuando se añade un exceso de la parte A, según lo revelado por la cantidad de

enlaces residuales SiH (véase fig. 3-4). Las muestras con un 80% y 90% A constituyen la segunda región gel debido a que presentan un comportamiento similar a muestras de la primera región gel.

### 3.2.2.2 Barridos en Frecuencia a Diferentes Temperaturas

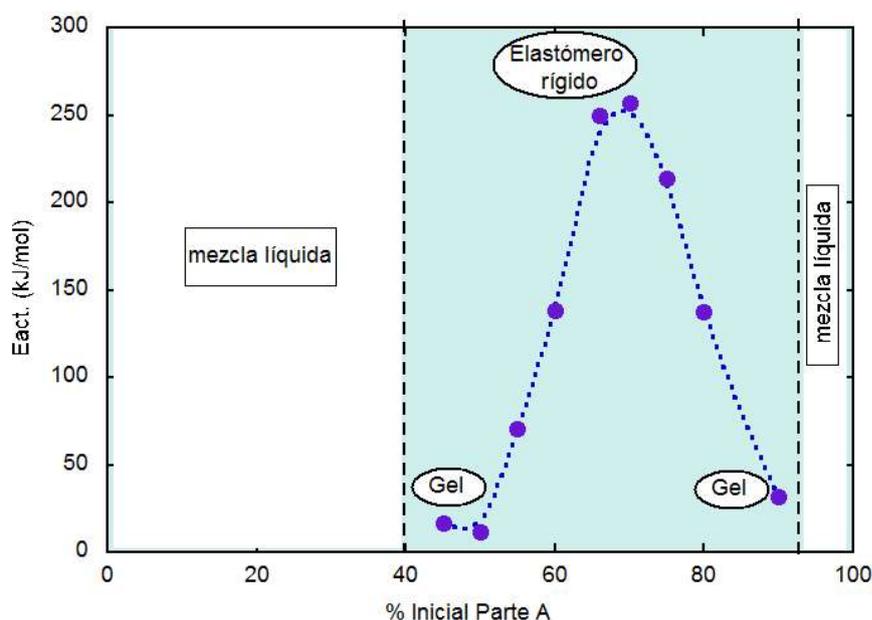
Para las diferentes muestras con diferentes composiciones porcentuales entre A y B, después de la finalización del proceso de curado, se realizaron barridos en frecuencia entre 100 Hz y 0.01 Hz a 65 °C, 40 °C, 20 °C y 0 °C. Se realizó el mismo tratamiento y análisis que el ya mostrado para la muestra 50% A (fig. 3-14).



**Figura 3-14.** Barridos de frecuencia para las diferentes concentraciones después de la finalización del proceso de curado: a 65 °C (●), a 40 °C (□), a 20 °C (◆) y a 0 °C (▲).

### 3.2.2.3 Obtención de la Energía de Activación

En la fig. 3-15 se muestra la evolución de las energías de activación calculadas a partir de la fig. 3-14 para todas las muestras según el porcentaje de la Parte A en el momento de la mezcla. Como puede observarse, para mezclas con porcentajes de 66-70% A, se obtienen valores máximos cercanos a 250 kJ/mol. La evolución tiene plena concordancia con la del módulo elástico de corte  $G'$  mostrado en las figs. 3-12 y 3-13. Es decir, cuanto más dura y más entrecruzada es la muestra mayor es la energía de activación. Esto también coincide con la idea de que a estos porcentajes de A la fracción líquida es la más baja dentro de la matriz y se logra la máxima eficiencia de curado, tal como se muestra en los ensayos de FTIR (véase fig. 3-4).



**Figura 3-15.** Evolución de la Energía de Activación ( $E_{act}$ ) para muestras entre 45% A y 90% A después del curado a 65 °C.

Por otro lado, en las regiones gel (es decir, alrededor de 50% A y alrededor de 90% A), la fracción líquida juega un rol protagónico en la determinación de las propiedades mecánicas, poseyendo una alta movilidad (baja energía de activación) en el interior de la matriz poco reticulada. A la izquierda de la concentración estequiométrica (es decir, por debajo del 68.9%), hay un defecto del componente A, y hacia la derecha hay un exceso del mismo. Así, se pueden observar similares parámetros mecánicos al comparar las muestras 55% y 90% A, y las muestras 60% y 80% A. A pesar de que la fase líquida presente en un lado y en el otro se

comportan de manera similar, difieren químicamente en la dominancia de una u otra componente en exceso.

Como se ha mostrado, a partir de los estudios FTIR y mecánicos, las diversas relaciones de mezcla entre ambos componentes, diferentes a la especificada por el proveedor (1:1), genera un amplio abanico de microestructuras. Si consideramos el líquido puro, componente B (0:1 ratio), la viscosidad de los productos finales aumenta al aumentar la concentración del componente A hasta alrededor de un 45% A, cuando se alcanza el punto de gelificación (a 0.2 Hz). Por encima de este % de A, la parte real de módulo de corte es superior a la parte imaginaria ( $G' > G''$ ), siendo la  $\tan(\delta) < 1$ , por lo que se adquiere la estabilidad dimensional de un sólido elástico. Entre un 45% a 60% A, se define una primera región gel. A mayores porcentajes de A, se evidencia un endurecimiento no reportado por el fabricante. Se encuentra una relación estequiométrica en la que el número de puntos de entrecruzamiento o crosslinking es máximo. El máximo se produce entre el 66% y el 70% A, con un valor de  $G' = 1.5 \times 10^5$  Pa logrando una composición similar a la de un elastómero o caucho de silicona. Por encima de este valor, la parte A (grupos  $\equiv\text{SiH}$ ) estará en exceso y no podrá seguir reaccionando debido a una menor cantidad de la parte B (grupos vinílicos) disponible. Por ende, se producen menos puntos de entrecruzamiento. El exceso de líquido no reaccionado permanece atrapado dentro de la matriz reticulada, resultando en una segunda región gel (80% a 90% A) similar a la primera encontrada (45% a 60% A). Por último, por encima del 90-95% A, la concentración de los grupos terminales vinílicos (presentes en B) es muy baja para que pueda reaccionar todo el gran exceso del enlace SiH (presentes en A). La baja densidad de estas reacciones no es suficiente como para poder gelificar la muestra y por lo tanto la matriz permanece como un líquido viscoso y se comporta como tal.

En las composiciones correspondientes a la región gel y elastómero de silicona, la fracción líquida dentro de la matriz reticulada actúa como plastificante, incluso en las muestras que se encuentran más reticuladas, es decir, entre 66-70% A. La difusión de estas cadenas de bajo peso molecular (LMW) es térmicamente activada. La energía de activación ( $E_{act.}$ ) determinada se puede atribuir a esta movilidad dentro de la matriz reticulada. Para una muestra en la región gel la  $E_{act.}$  se encuentra entre 10 y 20 kJ/mol ( $\sim 0.11-0.2$  eV por molécula), mientras que para la región elastomérica alcanza los 250 kJ/mol. Este gran aumento refleja el obstáculo para la movilidad de la fracción líquida producida por la alta densidad de entrecruzamiento y su menor concentración.

Una comparación de las dos regiones gel (es decir, 55%-90% A, y, 60%-80% A), muestra que sus propiedades mecánicas son similares, a pesar de que la fase de líquida residual difiere ligeramente en el exceso de los agentes de curado.

Los ensayos mecánicos muestran que esta máxima densidad de entrecruzamiento se produce entre un 66 y 70% A, pero los ensayos FTIR confirman que puede ocurrir a una concentración igual al 68.9% A, donde la reacción es óptima (véase la Ec. (3-1)).



# *Capítulo 4*

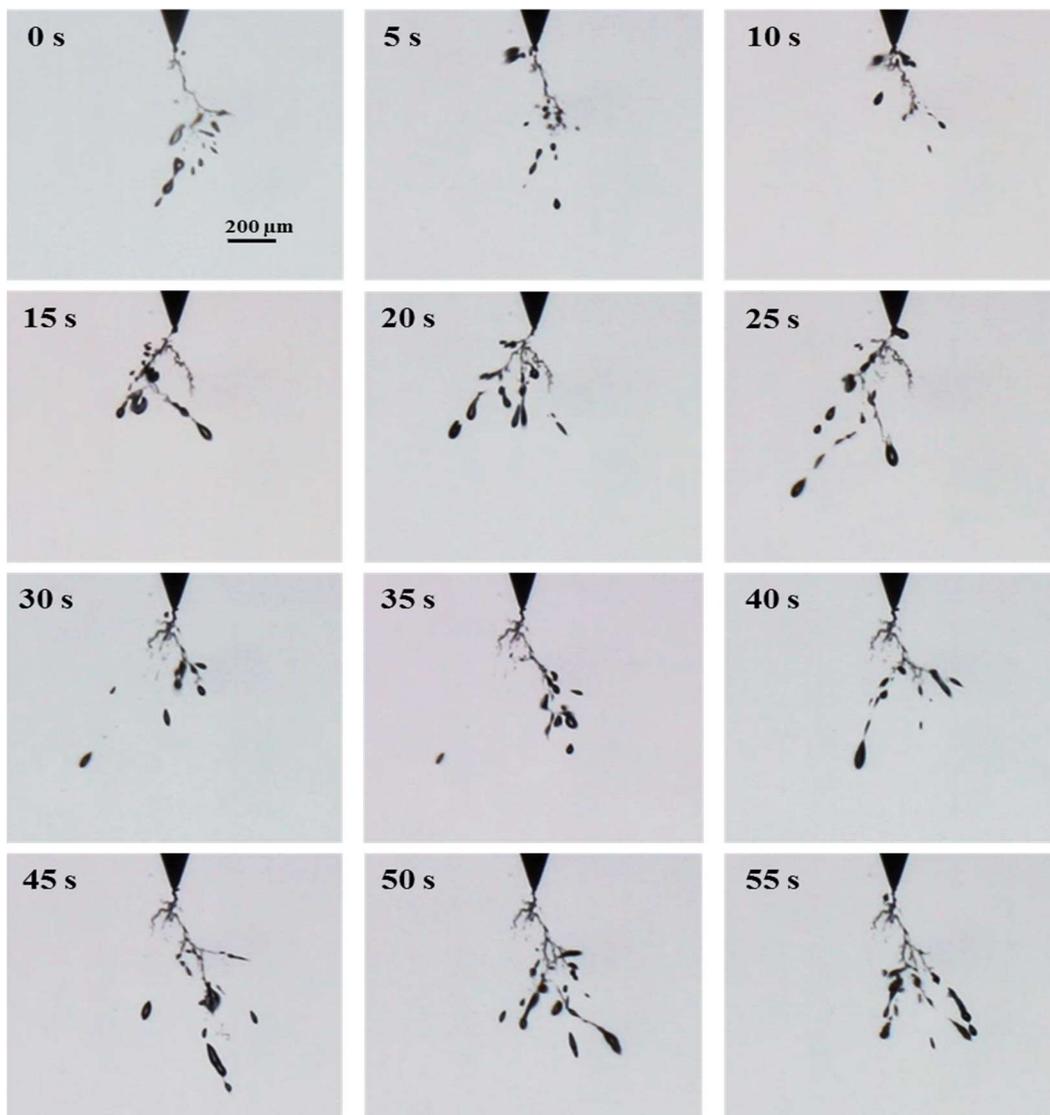
## *Caracterización del Daño Eléctrico*

---

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL DAÑO ELÉCTRICO EN MUESTRAS DE LA PRIMERA REGIÓN GEL

### 4.1.1 Dinámica de crecimiento

Las primeras caracterizaciones de la propagación del daño eléctrico se realizaron en muestras pertenecientes a la primera región gel, con una composición de 50% A, a temperatura ambiente. En la fig. 4-1 se muestra una secuencia de imágenes, con un lapso entre ellas de 5 segundos, correspondientes a la evolución del daño eléctrico generado en una muestra sometida a una tensión de  $9\text{ kV}_{\text{rms}}$  y a una frecuencia de 50 Hz.

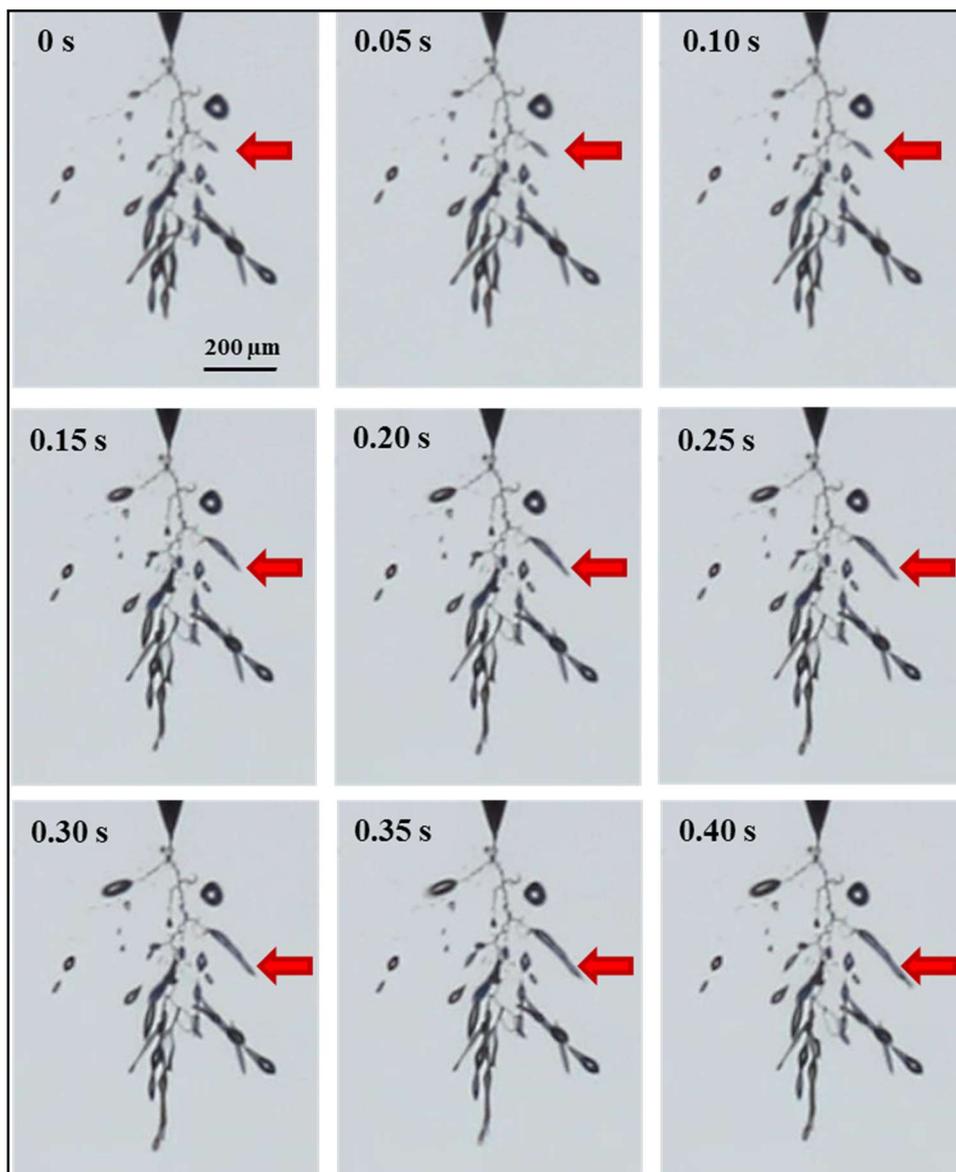


*Figura 4-1. Secuencia de imágenes pertenecientes a la dinámica de crecimiento para una muestra gel, 50% del componente de A y 50% del componente B, a una tensión de  $9\text{ kV}_{\text{rms}}$  separadas cada 5 segundos.*

En la parte superior de las imágenes se observa la punta del electrodo o aguja, a partir de la cual comienza a generarse la estructura de daño fractal. La secuencia evidencia la formación de estructuras gaseosas en los extremos de las distintas ramificaciones, sean éstas cerca a la punta de la aguja, o en las ramas más alejadas de la misma en dirección hacia el electrodo plano o contraelectrodo (abajo, no visible en las fotografías). En las imágenes se observa cómo de un cuadro a otro hay filamentos que se desarrollan, que luego se desprenden de la estructura principal del árbol eléctrico, quedando aislados, y finalmente en algún momento detienen su crecimiento y comienzan a desaparecer o colapsar. Por otro lado, se observa el crecimiento en segundo plano, de una estructura más consolidada del árbol eléctrico.

En las distintas muestras ensayadas con esta composición, siempre se observó la aparición de dos tipos de cavidades con geometrías claramente definidas. Por un lado se observaron cavidades tubulares, alargadas y angostas a las que se denominaron *filamentos*, y por otro lado, cavidades del tipo esféricas o elípticas llamadas *burbujas*. Al desarrollarse el daño dentro del gel se observó la formación de ambos tipos de estructuras de forma simultánea (fig. 4-1). Esto presenta una clara diferencia con materiales rígidos donde sólo se observa la formación de filamentos que crecen de forma continua y monótona.

En la fig. 4-2 se muestra la propagación de un filamento a una tensión de 8 kV<sub>rms</sub> a 50 Hz que crece desde la punta de la aguja para incorporarse a la estructura fractal del árbol eléctrico. Cada una de las imágenes está separada cada 0.05 segundos. A diferencia del comportamiento clásico observado en poliolefinas o en resinas epoxis en donde el crecimiento es continuo, la propagación del daño eléctrico en estos geles de silicona es un proceso esencialmente no-lineal, mediado por la competencia entre mecanismos de daño y de auto-recuperación o regeneración del mismo.



**Figura 4-2.** Imágenes de una muestra gel, 50% A, separadas cada 0.05 segundos en la que se muestra la dinámica de crecimiento de un filamento vinculado a la estructura principal del árbol eléctrico a una tensión de  $8\text{ kV}_{rms}$  a una frecuencia de 50 Hz.

#### 4.1.2 Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa I

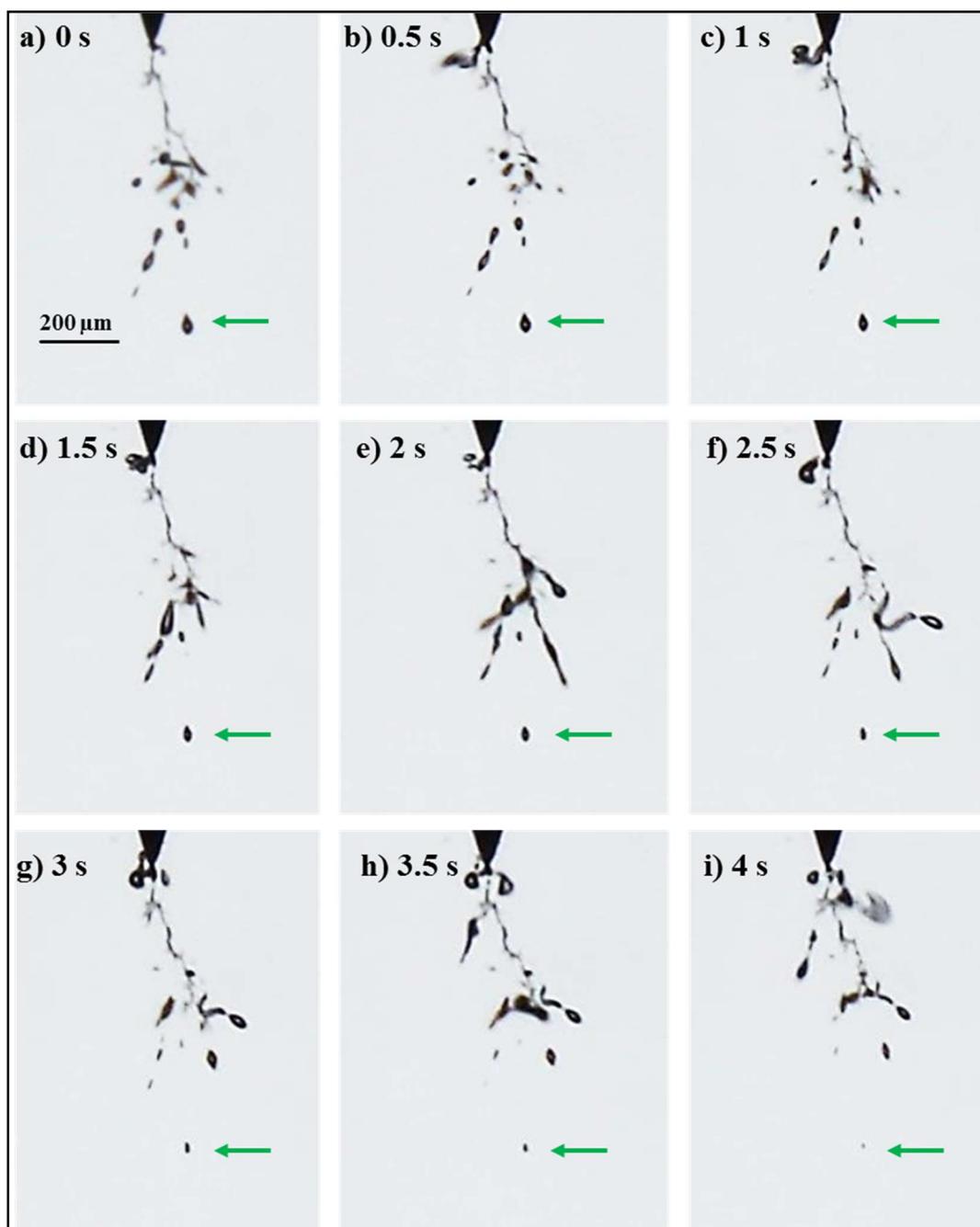
En las distintas muestras analizadas se observó que incluso durante la aplicación de tensión se daba simultáneamente un fenómeno de colapso y hasta desaparición de algunas burbujas y filamentos existentes en las zonas de daño más recientes. Este fenómeno fue denominado *primera etapa del mecanismo de auto-recuperación del daño eléctrico* o “*Self-healing*”. Si bien este mecanismo es bastante conocido, ha sido observado fundamentalmente en líquidos

[1, 2] y al igual que en este caso, es un proceso de auto-recuperación del daño de tipo físico, pero no químico. Es decir, que aquellos enlaces químicos que se rompen durante la ruptura dieléctrica no pueden ser restituidos.

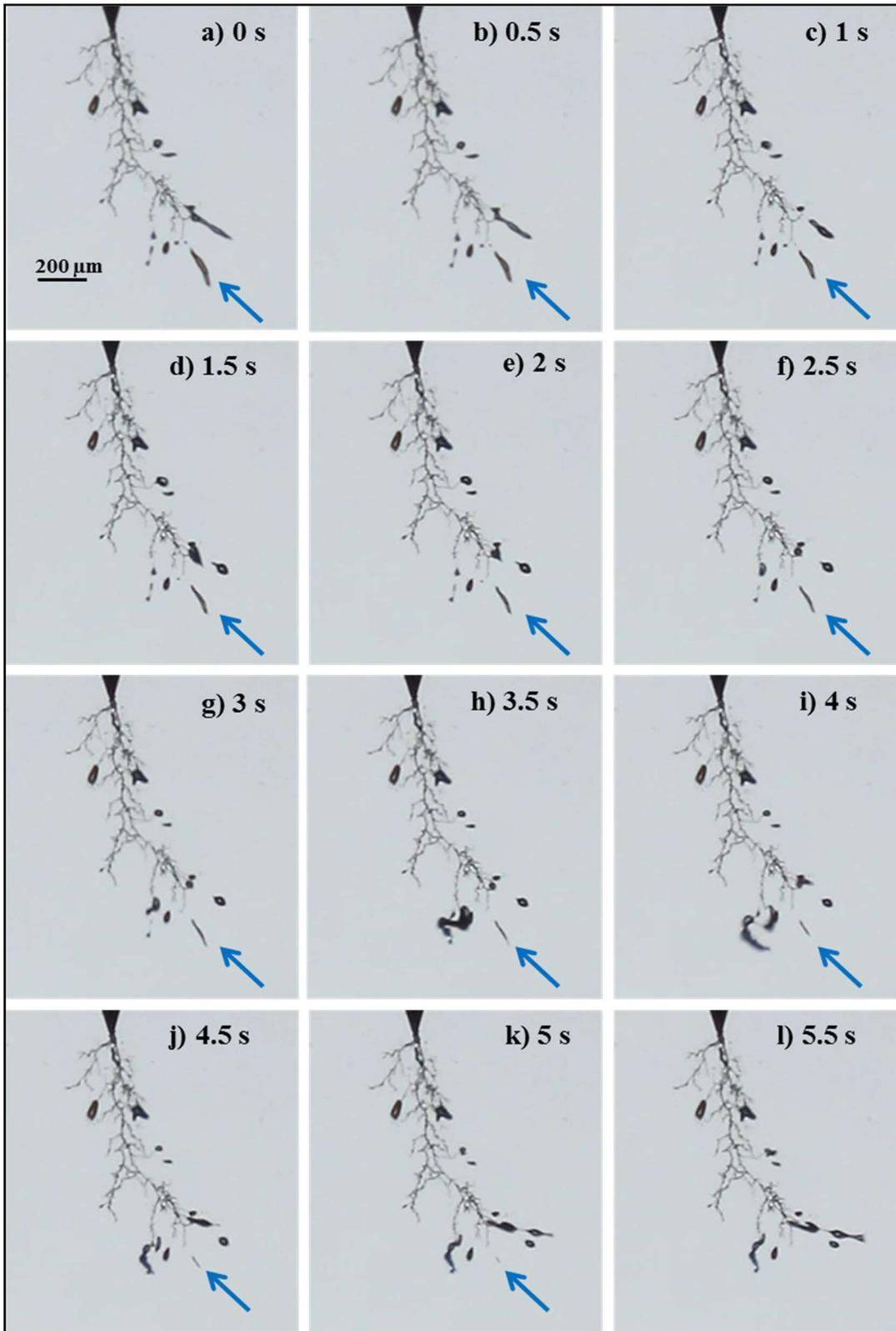
Para caracterizar este fenómeno, se analizó el comportamiento de distintas cavidades, tanto filamentos como burbujas, que luego de formarse quedaban aisladas de la estructura principal del árbol eléctrico y que por ello comenzaban un proceso de colapso debido al mecanismo de auto-recuperación del daño, mientras que simultáneamente nuevas burbujas y filamentos empezaban a crearse en otras ramas.

Es importante destacar que al decaer estas cavidades gaseosas pueden hacerlo tanto en filamentos como en burbujas, es decir: tipo *burbuja-burbuja*, *BB* (fig. 4-3), *filamento-filamento*, *FF* (fig. 4-4), *filamento-burbuja*, *FB* (fig. 4-5). No se observaron decaimientos tipo *burbuja-filamento*, *BF*. La discusión de estas observaciones se realizará en el capítulo siguiente.

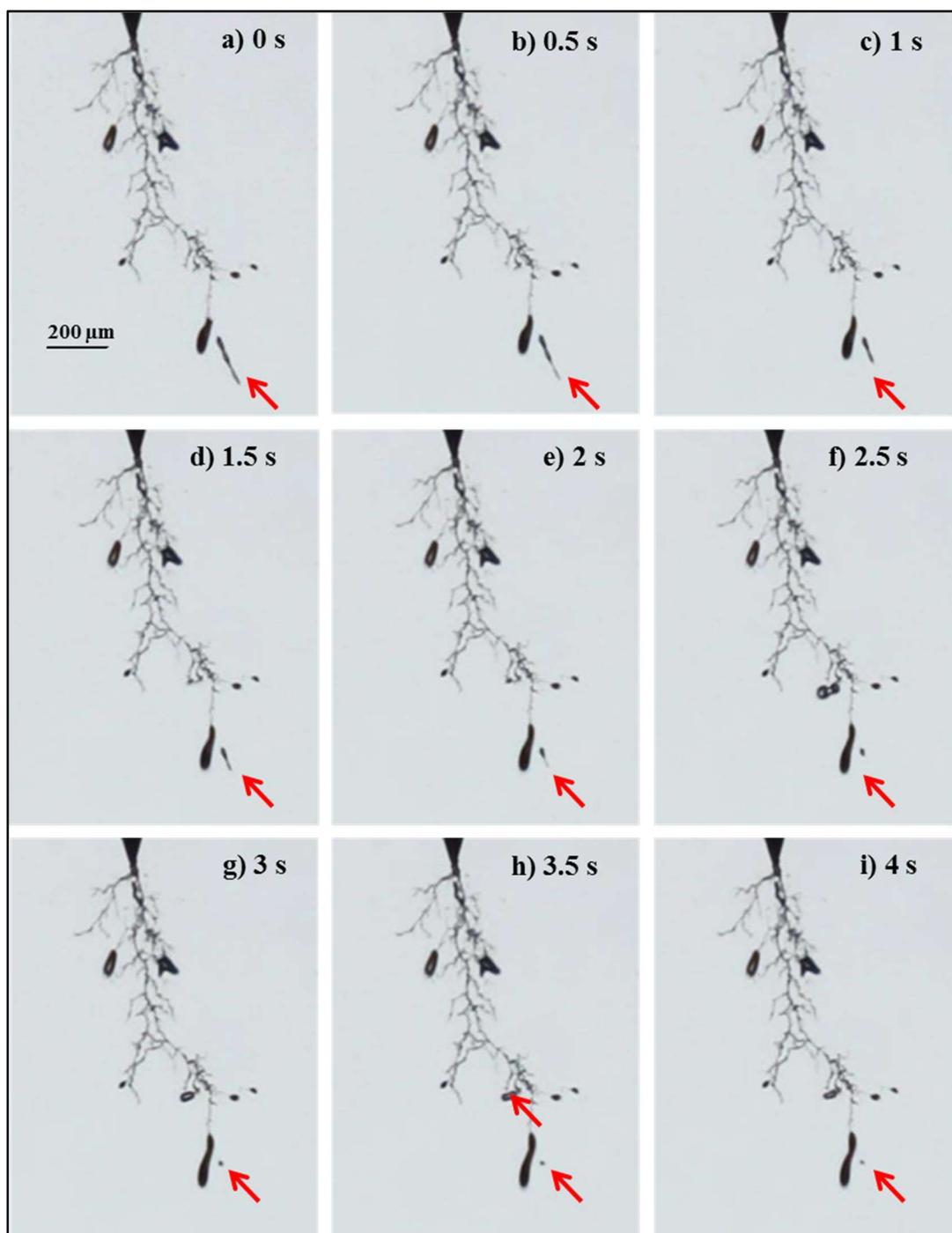
En la fig. 4-3 se puede observar la sucesión de imágenes correspondientes al proceso de decaimiento tipo *burbuja-burbuja*. Todas las imágenes se encuentran separadas cada 0.5 segundos (2 fps) para una tensión aplicada de 9 kV<sub>rms</sub>. Puede observarse que el proceso es bastante rápido y que ocurre en el lapso aproximadamente de 4 segundos.



**Figura 4-3.** Secuencia de imágenes separadas cada 0.5 segundos (2 fps) correspondientes al proceso de decaimiento tipo BB para una muestra con un 50% A y una tensión aplicada de  $8\text{ kV}_{\text{rms}}$  a una frecuencia de 50 Hz.

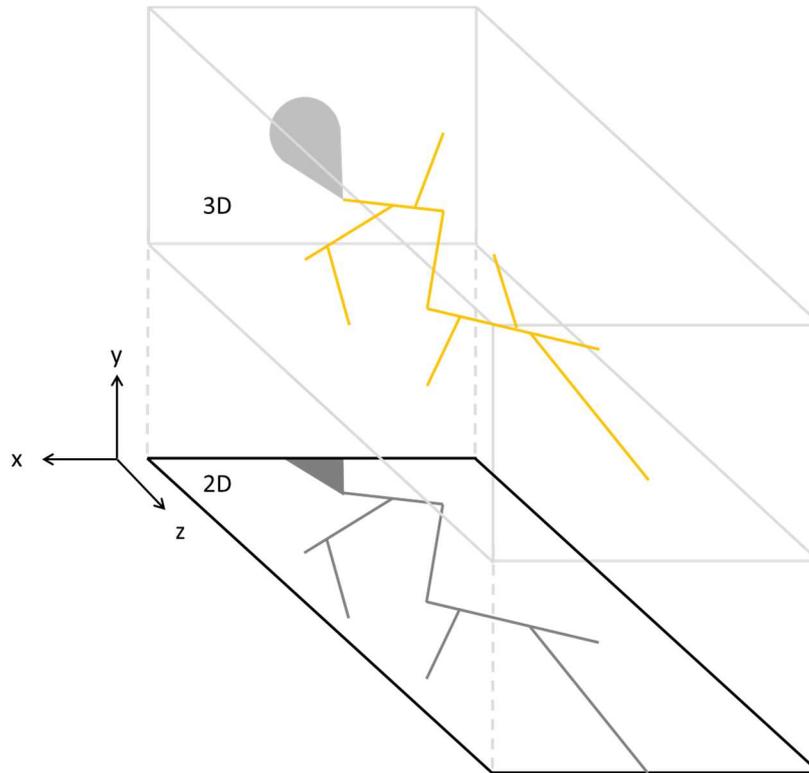


**Figura 4-4.** Secuencia de imágenes separadas cada 0.5 segundos (2 fps) correspondientes al proceso de decaimiento tipo FF para una muestra con un 50% del componente A y una tensión aplicada de  $8\text{ kV}_{rms}$  a una frecuencia de 50 Hz.



**Figura 4-5.** Secuencia de imágenes separadas cada 0.5 segundos (2 fps) correspondientes al proceso de decaimiento tipo FB para una muestra con un 50% del componente A y una tensión aplicada de  $8\text{ kV}_{rms}$  a una frecuencia de 50 Hz.

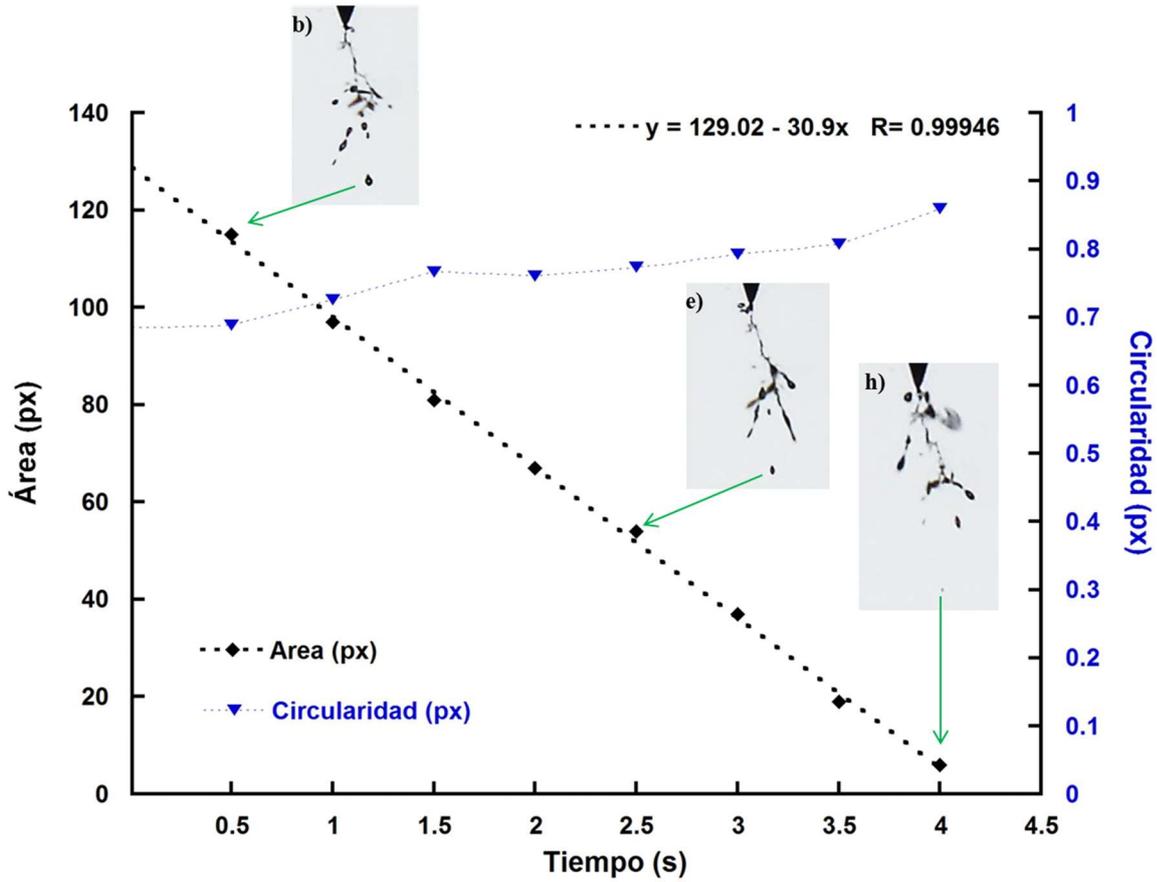
Para analizar la dinámica de crecimiento de las diferentes estructuras, se procedió al análisis de los fotogramas midiendo el área proyectada en el plano 2D XZ (fig. 4-6) en función del tiempo.



**Figura 4-6.** Esquema explicativo en los planos 2D y 3D del crecimiento de árboles eléctricos para entender el procedimiento de cálculo de áreas.

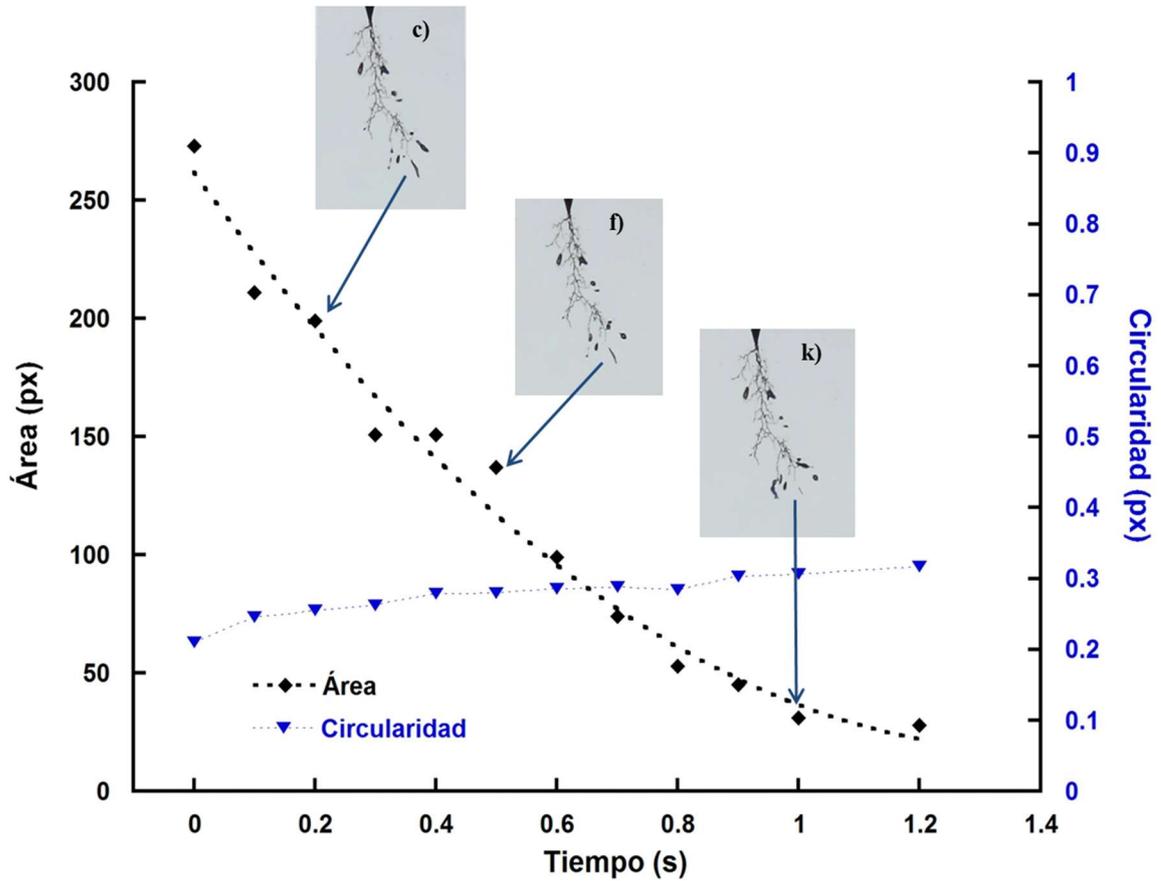
El área se calculó utilizando un programa de procesamiento de imágenes (Matlab) a partir de las imágenes obtenidas a distintos tiempos. Similarmente, fue calculada la evolución temporal de la circularidad, definida como el cociente entre radio menor y el radio mayor de una estructura determinada (una circularidad cercana a 1 corresponde a un círculo perfecto). De esta manera se pudo observar detalladamente la dinámica del proceso de auto-recuperación para distintos tipos de cavidades: *BB*, *FF* y *FB*.

En la fig. 4-7 se observa el decaimiento de la estructura tipo *burbuja* (*BB*) mostrada en la fig. 4-3. El resultado más interesante de este análisis fue que la tasa de decaimiento del área de la estructura fue aproximadamente constante, mientras que la circularidad se mantuvo en valores cercanos a 1. Este fenómeno puede deberse a la isotropía de las fuerzas que comprimen la estructura, la tensión superficial y la presión externa las cuales son claramente mayores a la presión interna de la estructura y la hacen colapsar lentamente.



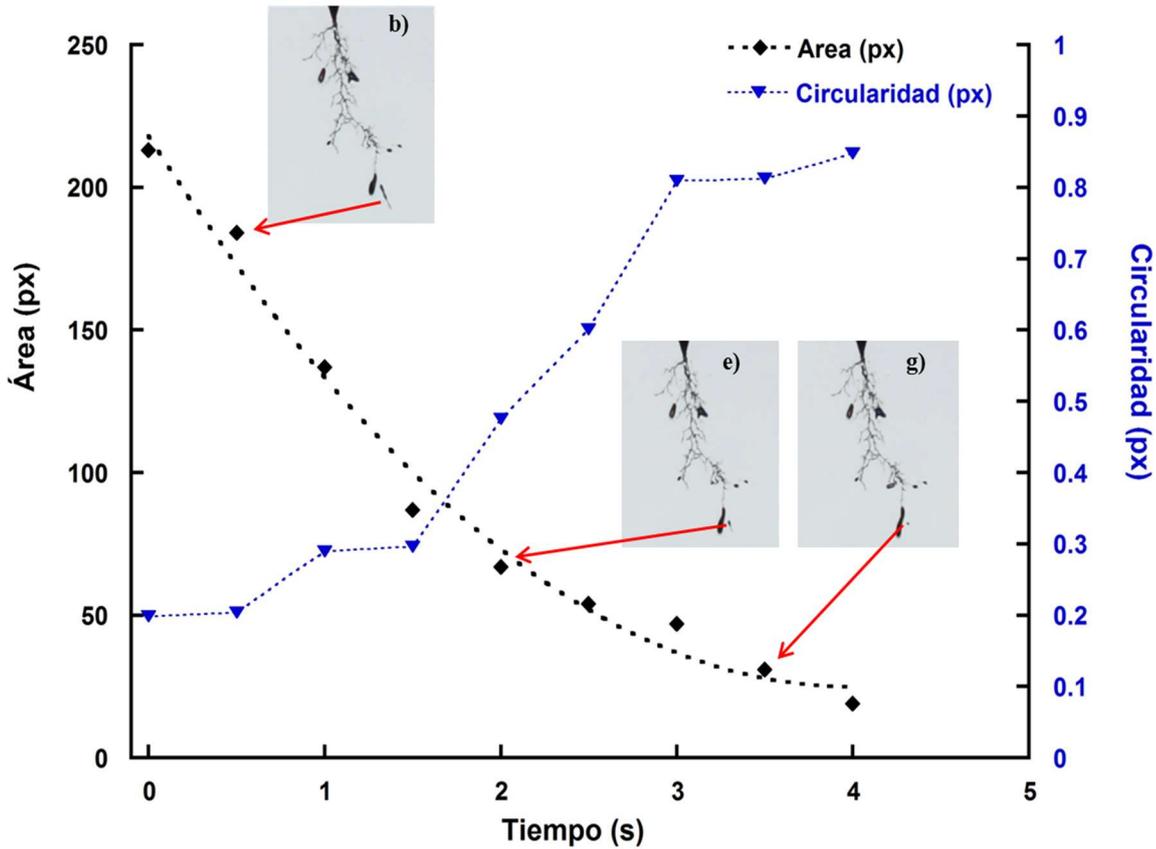
**Figura 4-7.** Dependencia temporal del área (◆) y de la circularidad (▼) para una muestra con un 50% del componente A y una tensión aplicada de  $8\text{ kV}_{rms}$  a 50 Hz, correspondientes al proceso de decaimiento tipo BB mostrado en la fig. 4-3.

En la fig. 4-8, por otro lado, se muestra la dinámica de decaimiento de una estructura tipo filamento (FF). Inmediatamente se observa que el comportamiento es más complejo que para el caso de una cavidad tipo burbuja. En principio, la tendencia general es más exponencial, siendo mucho más rápida ya que el filamento decae en un tiempo significativamente menor a la burbuja, aun teniendo un área del doble de tamaño. Nuevamente, se observó en este caso una constancia de la circularidad a lo largo del proceso pero en valores inferiores a 0.5.



**Figura 4-8.** Dependencia temporal del área (◆) y de la circularidad (▼) para una muestra con un 50% A y una tensión aplicada de  $8\text{ kV}_{rms}$  a 50 Hz, correspondientes al proceso de decaimiento tipo FF mostrado en la fig. 4-4.

Por último, el análisis de la dinámica mostrada en la fig. 4-9, muestra el decaimiento de una estructura tipo filamento en una tipo burbuja (FB), seguida por un decaimiento ulterior de esta estructura. Este caso se puede entender como una combinación de los dos casos anteriores. Al comienzo el filamento decae como consecuencia de la tensión interfacial del material que lo comprime llevándolo a una estructura esférica (minimización de la energía superficial), al igual que en el caso anterior (fig. 4-7) la velocidad de decaimiento es inicialmente rápida, desacelerándose conforme aumenta la circularidad. Finalmente, la estructura tipo burbuja sigue decreciendo a una velocidad menor al igual que en el primer caso (fig. 4-5).



**Figura 4-9.** Dependencia temporal del área (◆) y de la circularidad (▼) para una muestra con un 50% A y una tensión aplicada de 8 kV<sub>rms</sub> a 50 Hz, correspondientes al proceso de decaimiento tipo FB mostrado en la fig. 4-5.

Como puede verse, el comportamiento de auto-recuperación es complejo para muestras tipo gel ya que se manifiestan fenómenos observados tanto en líquidos como en sólidos. En líquidos, se genera una competencia entre las presiones internas debido a las cargas depositadas en la superficie de la cavidad y la presión hidrostática externa lo cual determina la tasa de expansión o contracción de las mismas [3,4,5], mientras que en la fase sólida la fuerza externa correspondiente es la fuerza elástica de la matriz entrecruzada [6].

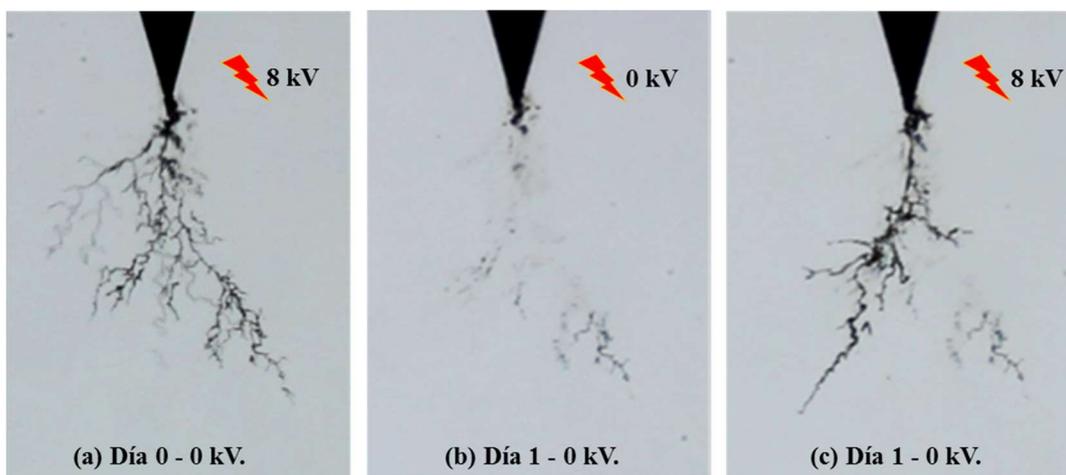
La componente electrostática de la presión interna, debido a las cargas depositadas en las paredes también contribuye a la determinación de la geometría de las estructuras debido a la repulsión de las cargas que favorecen la formación de geometrías esféricas o elipsoidales. Estas cavidades colapsan y desaparecen en el orden de décimas de segundo a unos pocos segundos. Una vez que una rama se corta o incluso desaparece, no existe memoria del daño, y la siguiente rama más cercana, puede desarrollar un patrón o recorrido distinto. No obstante,

en aquellos filamentos o cavidades que permanecen vinculados al árbol eléctrico, la repetición de descargas provoca cambios químicos en sus paredes por lo que el árbol eléctrico va adquiriendo una estructura que determina una permanencia en el tiempo.

El cambio continuo que se observa en la forma del árbol, sólo se produce en las partes más nuevas o en la punta de los filamentos, donde la primera etapa del mecanismo auto-recuperación está actuando.

#### **4.1.3 Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa II**

Luego de algunas horas o días a partir de la finalización de los ensayos, es decir, posteriormente a la eliminación de la tensión aplicada, estos árboles eléctricos sufren otra etapa de auto-recuperación, diferente a la primera, denominada *segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación* (fig. 4-10). La misma corresponde a la "desaparición" de parte de la estructura de árbol con un consecuente cambio en el índice de refracción del material en estas zonas [7]. El colapso de las estructuras se debe en parte a las propiedades elásticas restitutivas del material, aunque fundamentalmente a la fracción líquida presente el gel que difunde y contribuye al llenado de la estructura. Vale la pena aclarar que este fenómeno no reconstituye el daño químico producido en el material cuya acumulación puede cambiar sus propiedades físicas. En experimentos en líquidos no existe esta segunda fase de auto-recuperación.



**Figura 4-10.** Segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación para una muestra tipo gel con un 50% A. (a) imagen obtenida a 0 kV después de hacer crecer el árbol a 8 kV<sub>rms</sub>; (b) árbol eléctrico después de 24 horas a 0 kV; (c) árbol a 0 kV obtenido después de hacerlo crecer nuevamente a 8 kV<sub>rms</sub>.

En la fig. 4-10 se observa una secuencia de imágenes que muestran el comportamiento de un árbol eléctrico a distintos tiempos después de retirar el voltaje de 8 kV<sub>rms</sub>, es decir cuando la tensión es igual a 0 V. La estructura fue observada luego de 24 horas, e inmediatamente después de un nuevo período de crecimiento de aproximadamente 5 minutos a 8 kV<sub>rms</sub>. Se observa que luego de 24 horas el daño registrado en el material se ha reducido significativamente, de manera tal que al aplicar nuevamente un campo eléctrico la propagación del daño sigue un patrón diferente.

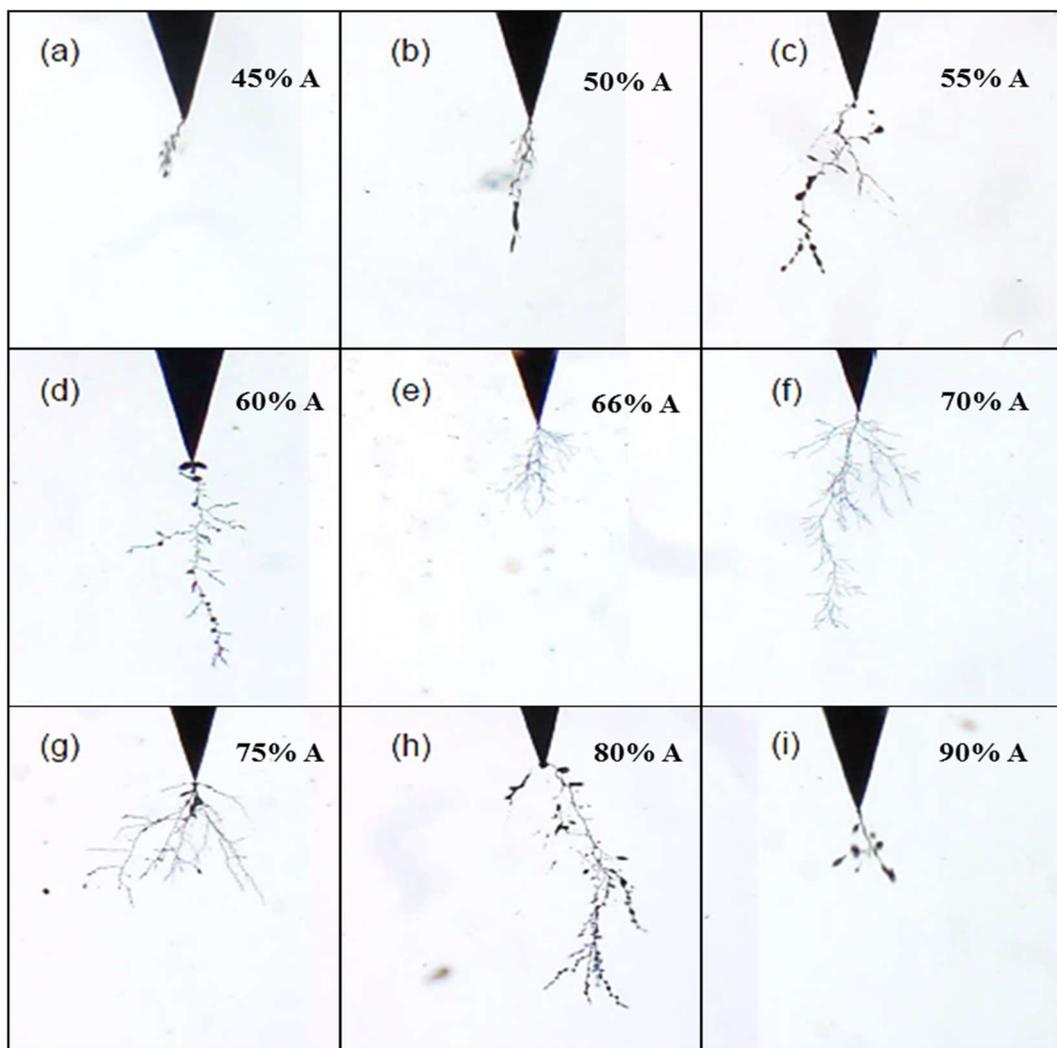
## **4.2 CARACTERIZACIÓN DEL DAÑO ELÉCTRICO EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DEL COMPONENTE A**

### **4.2.1 Dinámica de crecimiento**

En la fig. 4-11 se muestran las principales características observadas en la dinámica y morfología de crecimiento del daño eléctrico en muestras preparadas con distintas proporciones del componente A, que van desde el 45% hasta el 90%. Estas imágenes se corresponden con las curvas de módulos de G' de la fig. 3-13 del capítulo anterior.

La primera imagen pertenece a una muestra con un 45% A, la cual se comporta como un líquido viscoso en el límite de la gelificación. Para esta composición, el daño eléctrico se produce por proyecciones gaseosas o *streamers* de rápida evolución, que desaparecen rápidamente. La consecuencia de este mecanismo es que al finalizar el experimento no se observa la formación de un árbol eléctrico permanente.

Como se mostró en el apartado 4.1, una muestra compuesta por un 50% A posee las características de un gel levemente entrecruzado. Se distingue el mecanismo de auto-recuperación tipo I y se observa un daño provocado por filamentos y/o burbujas, que se desprenden de la estructura principal del árbol eléctrico, la cual se va consolidando en función de la repetición de descargas. Lo mismo sucede para una muestra 55% A, también perteneciente a la primera región gel.



**Figura 4-11.** Propagación del daño eléctrico en muestras preparadas con diferentes proporciones del componente A, llevados a cabo mediante la aplicación de una tensión alterna de  $8\text{ kV}_{rms}$  a 50 Hz.

A una composición del 60% A, ya con las características mecánicas de un material elastomérico blando, se comienza a observar que los filamentos del daño eléctrico son más delgados que para muestras en la región gel y que la estructura del árbol es mayor y más ramificado. Se observan pequeñas burbujas que desaparecen lentamente al remover el campo eléctrico.

Aumentando la composición de la muestra al 66% y 70% del componente A, se obtienen los máximos niveles de dureza y entrecruzamiento, para los cuales el comportamiento del daño eléctrico es similar al reportado para el caso de resinas o poliolefinas en donde solamente se observan filamentos delgados, sin burbujas y con un crecimiento continuo del árbol eléctrico.

A partir de una concentración del 75% A, se comienza a apreciar un ablandamiento de la muestra debido a la mayor presencia de líquido (material no entrecruzado). Esto genera nuevamente un ensanchamiento y mayor volumen de los filamentos así como la aparición de pequeñas burbujas.

El crecimiento del daño de una muestra de una composición del 80% A, perteneciente a la segunda región gel, muestra un comportamiento parecido al observado a composiciones de 55-60% A, es decir, con filamentos y burbujas contribuyendo al daño eléctrico y una estructura final poco ramificada.

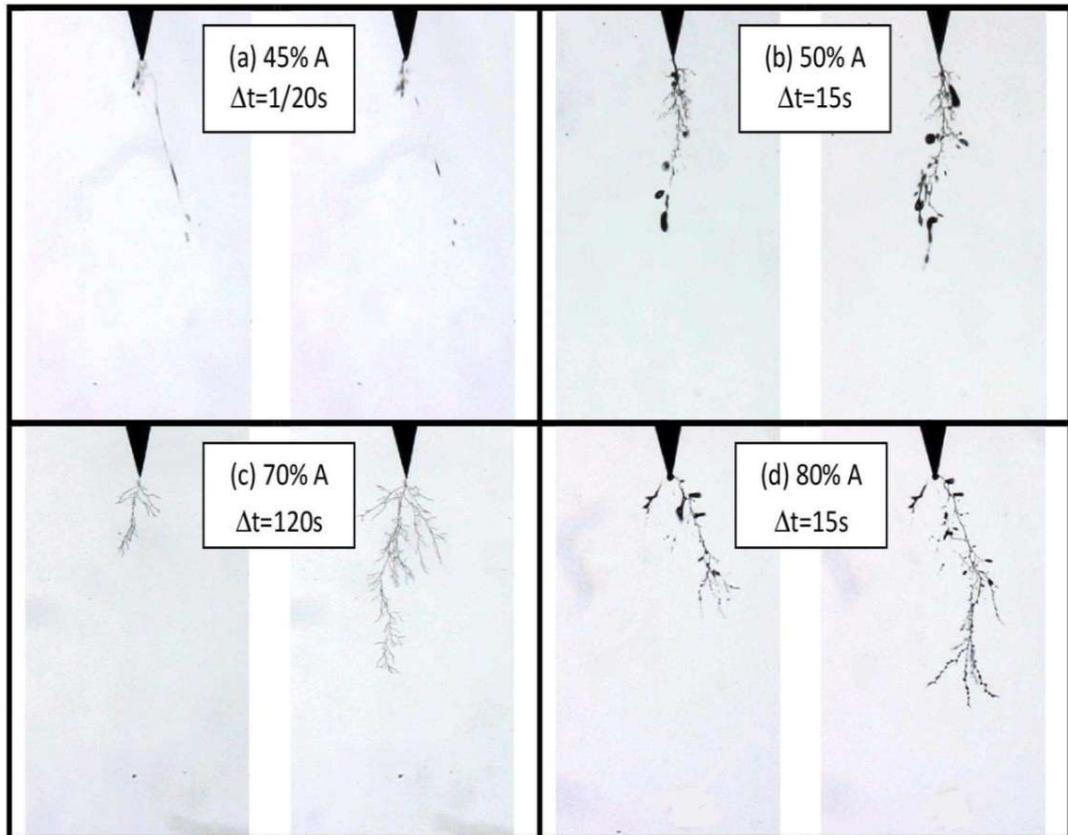
Finalmente, una muestra con un 90% A, presenta un estado similar a una muestra gel de composición 50%, es decir, con filamentos y burbujas que se desvinculan de la estructura principal del árbol eléctrico y comienza un proceso de colapso.

#### **4.2.2 Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa I**

Como se mencionó en el apartado 4.1, el mecanismo de auto-recuperación tipo I compite con los mecanismos de crecimiento, y entre ambos fenómenos se determina la evolución del daño durante la aplicación del campo eléctrico durante un ensayo.

En la fig. 4-12 se muestran pares de imágenes tomadas a ciertos intervalos de tiempo significativos para las distintas regiones microestructurales. La primera secuencia (a) corresponde a una muestra con un porcentaje de la parte A del 45% (límite líquido-gel). Luego de tres minutos de la aplicación de tensión, se observa la proyección de un filamento, que desarrolla una longitud de más de 1 mm antes de comenzar a desaparecer en el siguiente cuadro (*frame*), *i.e.*: después de 1/20 segundos. Esto implica que la velocidad de propagación es de aproximadamente 20-25 mm/segundo a esa tensión impuesta. Sobre muestras líquidas y hasta este porcentaje de A, el mecanismo de auto-recuperación etapa I domina la dinámica observada y actúa en el orden de la décima de segundo, cuando la cavidad gaseosa deja de recibir energía desde la punta de la aguja. Colapsada la cavidad, no quedan rastros visibles del daño. Esto a su vez es confirmado con la aleatoriedad de los siguientes *streamers*, los cuales no repiten el camino o patrón de uno anterior. En otras muestras preparadas con el mismo porcentaje de la parte A, se produjo la ruptura dieléctrica del material debido a que los filamentos alcanzaron el contraelectrodo inferior puesto a tierra.

En la segunda secuencia (b) se observa la competencia del mecanismo de auto-recuperación etapa I sobre la evolución del daño eléctrico para una muestra de la primera región gel, con un 50% A. Luego de 15 segundos entre una imagen y la otra, se observa la desaparición completa de algunas cavidades, la aparición de nuevas y el crecimiento del árbol eléctrico en segundo plano.

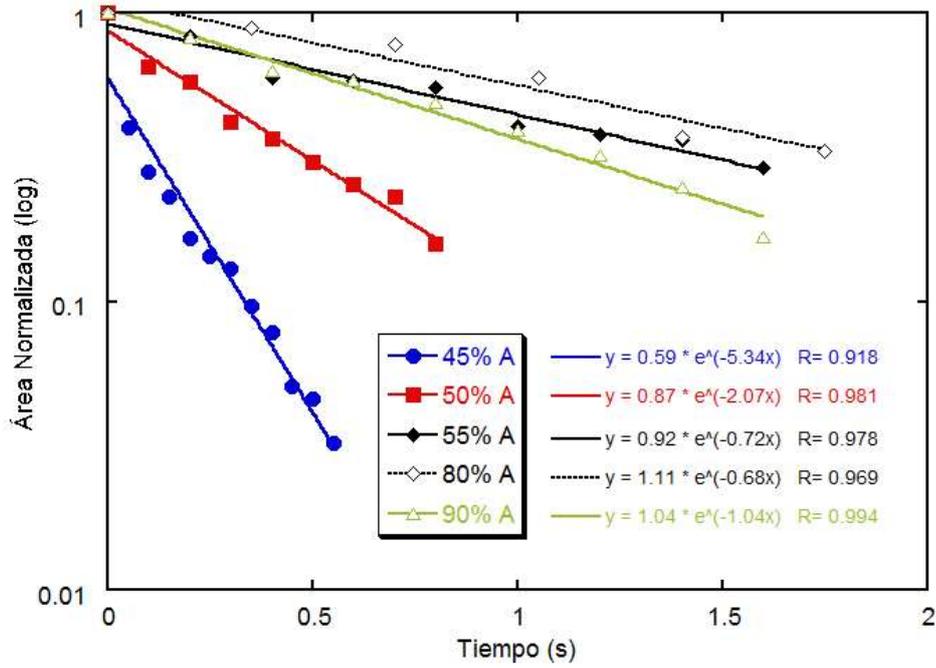


**Figura 4-12.** Comparación de la arborescencia eléctrica para las principales microestructuras de muestras curadas y ensayas a  $8 \text{ kV}_{rms}$ . (a) 45% A: muestra apenas gelificada, la proyección de los filamentos es rápida y colapsan después de 1/20 segundos. (b) 50% A: muestra tipo gel con cavidades en continuo crecimiento, se evidencia la primera etapa del mecanismo auto-recuperación en las puntas de filamentos, con una estructura arborescente principal en crecimiento en segundo plano. (c) 70% A: secuencia de 120 segundos para un árbol ramificado típico como se ve en las poliolefinas o epoxis. (d) 80% A: imagen para una muestra en la segunda región gel.

La tercera secuencia (c) muestra el comportamiento de una muestra con una composición de 70% A, perteneciente a la región elastomérica (ver fig. 3-13). Se observan estructuras de daño típicas de materiales rígidos con filamentos muy finos y sin formación de cavidades. Cada parte nueva del árbol se adiciona a través de un cambio químico irreversible, es decir, por escisiones de cadena y/o carbonización. Debido al alto módulo elástico y consecuentemente a las mayores fuerzas elásticas de restitución, no se forman cavidades flexibles de daño (burbujas y filamentos), por lo que no existe la primera etapa del mecanismo auto-recuperación mientras la tensión está siendo aplicada durante el ensayo.

En la cuarta secuencia (d) con un 80% A, correspondiente a la segunda región gel, se puede observar nuevamente el desarrollo de cavidades en los extremos de las ramificaciones del árbol eléctrico. Como se describió en el capítulo previo de caracterización mecánica, las muestras de 80% A poseen propiedades mecánicas comparables a las que contienen un 60% (ver fig. 3-13). Al ser un gel más entrecruzado, las cavidades son más pequeñas que en una muestra con 50-55% A. y colapsan también por el mecanismo de auto-recuperación etapa I.

Para cuantificar las velocidades de decaimiento en muestras pertenecientes a la primera y segunda región gel, se aplicó el mismo procedimiento presentado en el apartado anterior. En la fig. 4-13 se muestra el área normalizada del decaimiento de filamentos en función del tiempo, observando nuevamente un comportamiento del tipo exponencial. Para la realización de la gráfica y con el fin de realizar una comparación válida entre las diferentes composiciones, se seleccionaron de cada muestra aquellos filamentos que inicialmente presentaban similar forma y área y decaían bajo el modo *FF* debido al mecanismo de auto-recuperación etapa I.



**Figura 4-13.** Logaritmo del área normalizada de filamentos para muestras con un 45% A (●), 50% de A (■), 55% de A (◆), 80 % A (◇) y 90% A (△).

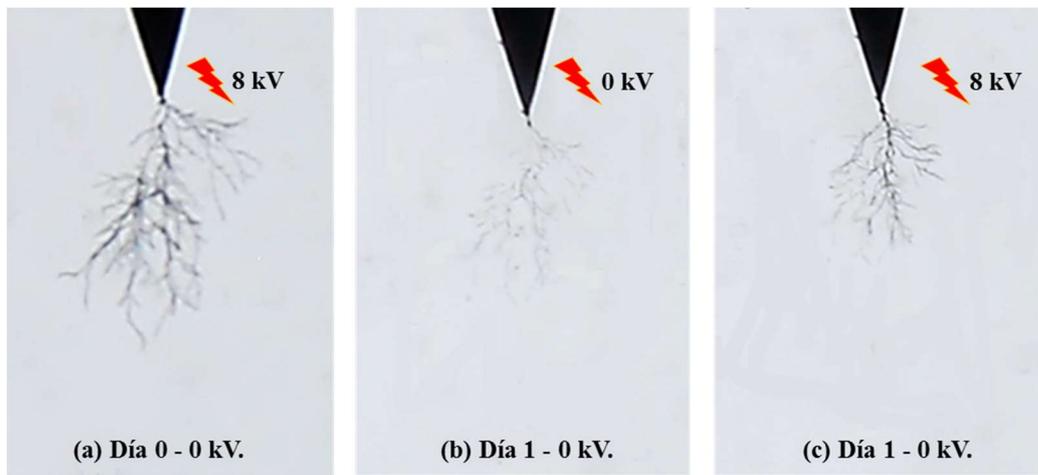
La Tabla 4-1 muestra los valores de las constantes de tiempo calculados a partir de los ajustes de decaimiento exponencial de la fig. 4-13. Se puede observar que la velocidad de decaimiento parecería estar determinada por la cantidad de fase líquida remanente.

**Tabla 4-1:** Constante de tiempo del decaimiento exponencial calculadas para muestras en la región gel de la fig. 4-13.

Muestra (% parte A)	Constante de tiempo (s)
45%	0.19
50%	0.49
55%	1.39
80%	1.47
90%	0.96

### 4.2.3 Mecanismo de Auto-recuperación: Etapa II

En el apartado anterior (4.1) se mostró el comportamiento característico de la etapa II de auto-recuperación sobre una muestra en la región gel (50% A). En la fig. 4-14 se observan imágenes correspondientes para el mismo mecanismo pero para una muestra perteneciente a la región elastomérica (66% A). Se muestra la estructura obtenida inmediatamente después de retirar el voltaje (0 V) desde los 8 kV<sub>rms</sub> iniciales de crecimiento (a); la remanente observada luego de 24 horas a 0 V (b), y la obtenida después de un nuevo período de crecimiento de aproximadamente 5 minutos con un voltaje aplicado de 8 kV<sub>rms</sub>, observado a 0 V (c).



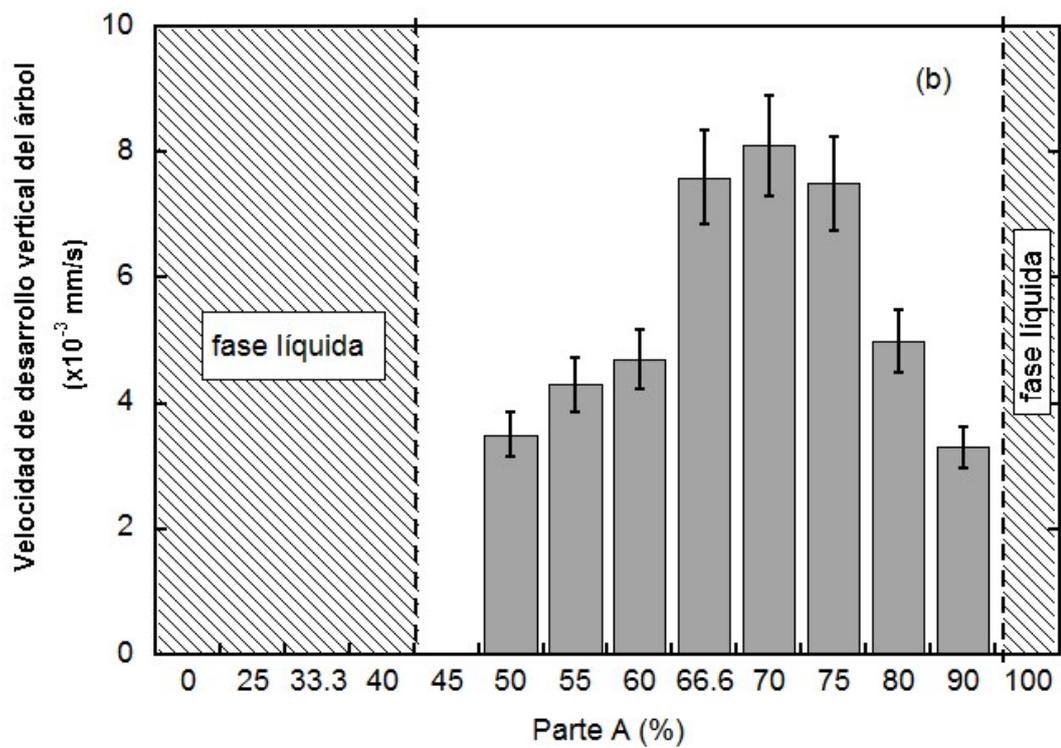
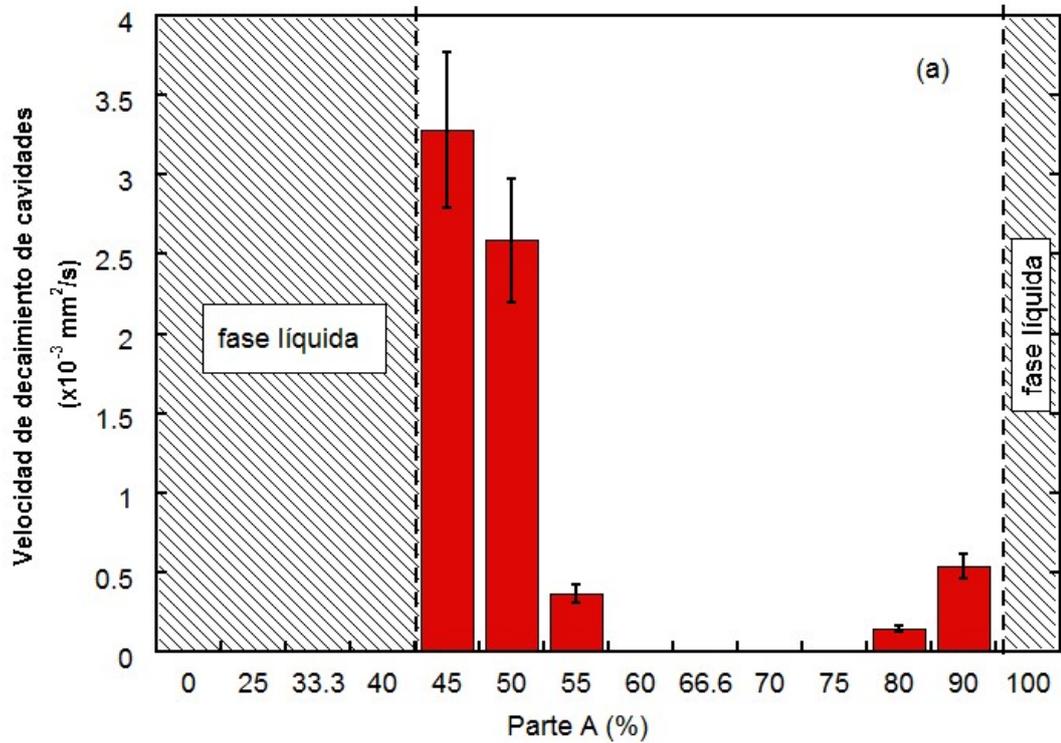
**Figura 4-14.** Segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación para una muestra elastomérica con un 66% A. a) Es la imagen obtenida a 0 V después de hacer crecer el árbol a 8 kV<sub>rms</sub>; b) es el árbol eléctrico después de 24 hs a 0 V; c) es el nuevo árbol a 0 V obtenido después de hacerlo crecer nuevamente a 8 kV<sub>rms</sub>.

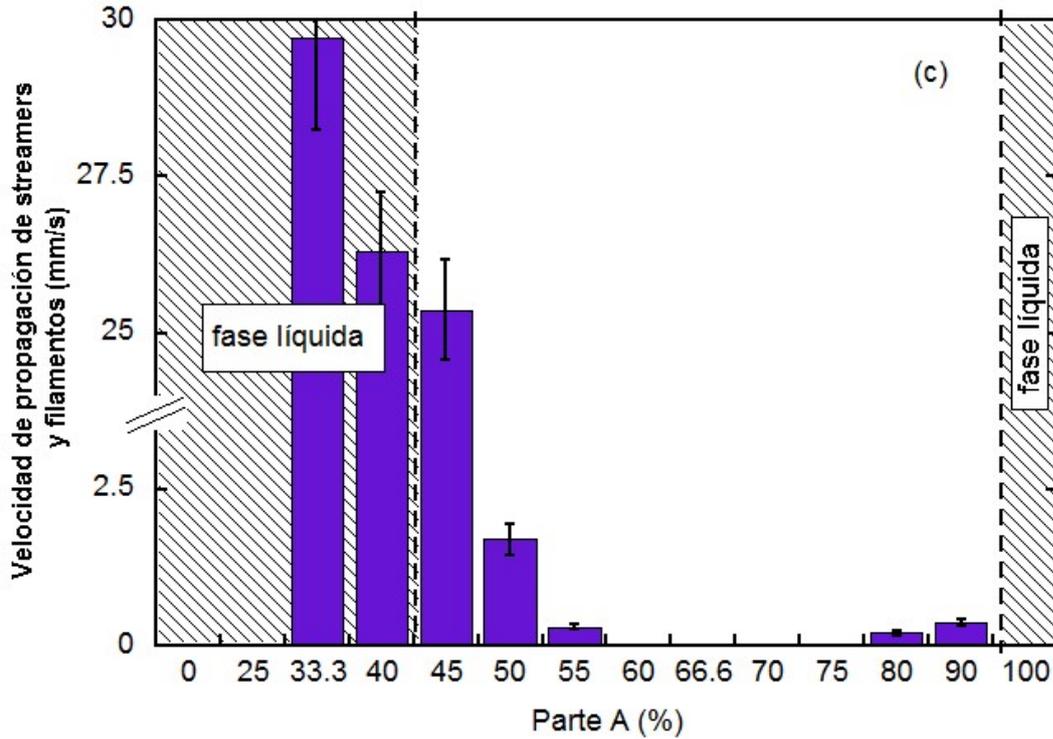
## 4.3 RESUMEN DE LOS RESULTADOS

En los diferentes gráficos la fig. 4-15 se resumen las características y diferencias principales en el comportamiento dinámico del daño eléctrico para los distintos tipos de muestras estudiadas según la fracción entre componentes durante el curado.

La fig. 4-15 (a) corresponde a las velocidades de colapso de las cavidades (*FF*) en función del tiempo para la primera etapa mecanismo de auto-recuperación. Puede observarse que el decaimiento de las cavidades para muestras que se encuentran en la región gel es más rápido

cuanto menor es la concentración del componente A. Para porcentajes entre un 60 y 75% A (región elastomérica) no se observa la formación de cavidades.





**Figura 4-15.** Curvas de velocidad promedio en función de la proporción del componente A para el decaimiento de las cavidades (a), crecimiento del árbol eléctrico (b) y propagación de proyecciones gaseosas o streamers y filamentos (c).

La fig. 4-15 (b), muestra el crecimiento del árbol eléctrico como el incremento en la longitud de su estructura principal que no se encuentra afectada por la primera etapa del mecanismo de auto-recuperación. Se observa que la velocidad aumenta a medida que las concentraciones se acercan a la región elastomérica. La máxima velocidad de crecimiento se encuentra a una concentración del componente A del 70%, para la cual no existe una competencia de la primera etapa de auto-recuperación.

Por último, en la fig. 4-15 (c) se observa que la velocidad de la propagación de proyecciones gaseosas o *streamers*, es más rápida para muestras con una menor composición de la parte A.

Cabe destacar que en la fig. 4-15 (a y c), para muestras elastoméricas no se generan cavidades desprendidas de la estructura principal del árbol debido a los mayores módulos elásticos  $G'$ , permitiendo un crecimiento del árbol eléctrico más continuo.

**Referencias**

- [1] E. O. Forster, “Research in The Dynamics of Electrical Breakdown in Liquid Dielectrics”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 15,182-185, 1980.
- [2] A. Denat “High Field Conduction and Prebreakdown Phenomena in Dielectric Liquids”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 13, 518-525, 2006.
- [3] A. Beroual, M. Zhan, A. Badeut, K.Kist, A. J. Schwabe, H. Yamashita, K. Yamazawa, M. Danikas, W. G. Chadband, Y. Torshin, “Propagation and structure of streamers in liquid dielectrics”, IEEE EI-Mag., Vol. 14 ,16-17, 1998.
- [4] P. Keith Watson, W. G. Chadband and M. Sadeghzadeh-Araghi, “The Role of Electrostatic and Hydrodynamic Forces in the Negative-point Breakdown of Liquid Dielectrics”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 26, 543-559, 1991.
- [5] T. Aka-Ngnui, A. Beroual, “Bubble dynamics and transition into streamers in liquid dielectrics under a high divergent electric field”, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34, 1408-1412, 2001.
- [6] S. J. Dodd, L. M. Salvatierra, L. A. Dissado, E. E. Mola, “Electrical Trees in Silicone Gel: A Combination of Liquid and Solid Behaviour Patterns”, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 1018-1021, 2013.
- [7] T. M. Do, O. Lesaint and J.-L. Augé, “Streamers and Partial Discharge Mechanisms in Silicone Gel under Impulse and AC Voltages”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 15, 6, 1526-1534, 2008.



# *Capítulo 5*

## *Discusión General de los Resultados*

---

Los árboles eléctricos son estructuras ramificadas compuestas por cavidades tubulares gaseosas. Los mismos exhiben tres etapas en su desarrollo [1]: (i) inyección, en la cual las cargas son inyectadas y removidas desde la punta de la aguja con la periodicidad del campo eléctrico aplicado, (ii) una fase de propagación, que es gobernada ya sea por descargas parciales en las cavidades gaseosas durante el crecimiento del árbol [1,2] o por transferencia de electrones a través de estructuras carbonizadas conductoras de las paredes de los canales (4-40 nm de espesor) hasta las puntas de los árboles eléctricos donde descargan finalmente; (iii) y una última fase en la cual se desencadena la ruptura total, en la que alguno de los filamentos se acelera fuertemente hacia el contraelectrodo. Esta última fase no siempre es observable y/o sucede extremadamente rápido.

También ha sido estudiado que cuando el crecimiento del árbol es llevado a cabo por descargas parciales, las mismas no suelen ser continuas ni homogéneas en el tiempo [1-3]. La formación de cada cavidad o rama, incluida la primera a partir de la etapa de inyección, es determinada por la inyección y extracción de cargas adentro y fuera del polímero dieléctrico [1-4], generando pequeños surcos de daño local de longitud menor a 10  $\mu\text{m}$  (ancho menor a 0.5  $\mu\text{m}$  y probablemente no mayor a 100 nm), que eventualmente se unen en una cavidad que soporta descargas en su interior ( $\sim 10 \mu\text{m}$  largo y  $\sim 1 \mu\text{m}$  ancho). La dirección tomada por el daño estará gobernada por el factor local de Poisson (es decir, el campo eléctrico, incluyendo las cargas espaciales producidas por la deposición de cargas en el polímero y en las paredes de las cavidades).

Las inhomogeneidades locales actúan como un factor secundario. La unión de pequeños daños locales en una cavidad tubular destruye cualquier característica microestructural previa en el volumen de daño, tanto como lamelas y esferulitas cristalinas (diámetro de 2  $\mu\text{m}$  en polietileno reticulado (XLPE)), y produce una cavidad o ramificación nueva en la dirección del campo eléctrico presente durante la descarga. Sin embargo, ha sido observado que materiales nanométricos de distintas naturalezas químicas, pueden retener su integridad durante este proceso, pasando a formar parte de las paredes de las ramificaciones [5]. Las inhomogeneidades en el propio polímero tienen por lo tanto muy poca influencia en la dirección del crecimiento del árbol y sus ramificaciones [2,6]. En el caso de partículas micrométricas usadas como cargas o *fillers*, su función es -además de abaratar muchas veces el costo del producto- mejorar algunas propiedades mecánicas e incluso térmicas. Desde lo eléctrico, al ser altamente aislantes y no poder ser penetradas por los canales de un árbol,

aportan al incremento del camino o distancia a ser recorrida por éstos entre los electrodos, debiendo ser bordeadas por las ramas en pleno crecimiento [7].

Las cargas espaciales que determinan la distribución del campo eléctrico local en un momento, son producto de eventos de descargas previas, y por lo tanto fluctúa con el tiempo. Un factor adicional es la conducción de carga que toma lugar dentro del polímero bajo la acción de estos campos locales, lo cual puede tener un efecto importante en su acomodamiento y por lo tanto de la distribución de campo [8]. Ésta, a su vez, también gobierna las descargas parciales subsecuentes, y el sistema completo de campos eléctricos localizados, las descargas parciales, el daño y su dirección, posee entonces una dinámica de caos determinístico [2,6,9,10]. Esta es la causa principal de la forma fractal de la estructura [2], y de la activación o inactivación de descargas en distintas ramas durante el crecimiento [2,11]. Otros factores también pueden influir en este proceso, como el aumento de la presión del gas [1] en las cavidades tubulares y la deposición de residuos conductores carbonizados sobre las paredes de los canales [12].

En dieléctricos sólidos tradicionales, como resinas epoxi o poliolefinas (PE, EPDM, etc.), cada filamento nuevo puede desarrollarse a distintos momentos según crezca el árbol, pero siempre lo hará a partir de un punto de daño existente en la estructura fractal [1,2]. La estructura fractal entera, será permanente e irreversible. En geles, se observa que parte de las ramificaciones se desconectan del árbol principal. Estas características tienen similitud con el comportamiento en líquidos dieléctricos, donde se ha observado que durante la propagación de los filamentos [13], a altos campos eléctricos, la estructura de los mismos puede romperse después de un cierto tiempo y desaparecer. Ha sido también observado que líquidos sometidos a altas presiones hidrostáticas reducen la longitud de las proyecciones, y si la presión es lo suficientemente elevada, puede romperlas en glóbulos o cadenas de burbujas [14].

Si bien los detalles de los mecanismos físicos de la formación de árboles eléctricos aún no han sido completamente comprendidos, en sólidos [2] y líquidos dieléctricos [14], es claro que voltajes negativos en la punta de la aguja inyectan electrones [2,14] y los positivos [2,15] los extraen del medio. La diferencia entre ambos mecanismos es la consecuencia que tienen en el material. En sólidos, ambas formas de inyección, depositan energía a lo largo de los caminos y posteriores filamentos o cavidades, proceso que se repite y que extiende la longitud del árbol [2]. Este mecanismo accionado por las descargas parciales se puede observar en la fig. 4.12 (c) para muestras sólidas o elastoméricas con un 70% A como se define en la fig. 3-13

del Capítulo 3. En líquidos, este comportamiento ocurre sólo cuando el voltaje es positivo y los electrones son extraídos del mismo [15,16]. Cuando la punta es negativa, el calentamiento por efecto Joule ocasionado por la inyección de corriente, produce la vaporización del líquido y forma inicialmente una cavidad esférica [14,16]. Voltajes en corriente alterna (por ejemplo: 50 Hz), combinan ambos procesos [13,14]. Si bien el efecto de calentamiento Joule también ocurre en sólidos, la energía disponible es insuficiente para vaporizar el material, y en su lugar la energía cinética de los electrones es utilizada para causar cortes de cadena a través de procesos de excitación molecular e ionización [2,17], mediante un proceso de descarga y avalancha de electrones. La cavidad inicial que se forma dentro del líquido por inyección de electrones soporta las descargas parciales en su interior gaseoso lo que hace que la superficie esté cargada, y la combinación de fuerzas internas y externas controla su comportamiento posterior. Hay un gran número de posibilidades dependiendo de factores como la permitividad del material, el voltaje aplicado, el radio de la cavidad, y la diferencia de presión entre el interior de la cavidad y sus alrededores. En líquidos, bajo condiciones típicas, los cálculos revisados en la literatura han demostrado que la superficie de la cavidad fluctúa y se vuelve inestable [18] para convertirse en una estructura filamentosa de corta duración con forma fractal de árbol eléctrico [7,14] tal como se sugiere en [13]. Sin embargo, hay otras dos posibilidades: a) una alteración en la superficie de la cavidad lo que hace que pueda extenderse sin formar una estructura ramificada; b) que la alteración pueda desaparecer [18] produciendo una cavidad estable. Estas posibilidades se observaron cuando se ensayaron muestras líquidas (45% A, fig. 4-12(a)). Además, en la velocidad promedio de propagación de los filamentos, que se muestra en la fig. 4-15(c), se puede ver que está directamente relacionada con la fracción líquida en el interior de la muestra y, posee una relación inversa con la densidad de entrecruzamientos de la matriz.

Los árboles eléctricos pertenecientes a ambas regiones gel: entre 45%-60% y entre el 80%-90% del componente A, exhiben una mezcla de estructura fractal ramificada y cavidades, que se extienden luego en filamentos anchos o que pueden quedar aislados de la estructura principal del árbol eléctrico y por lo tanto comienzan a colapsar y desaparecer (fig. 4-11 (b)-(c) y (h)-(i)). Las referencias en líquidos [14,16,18] sugieren que se forman filamentos finos debido al proceso de extracción de electrones cuando el campo es positivo. En contraste, en los geles, durante el hemiciclo negativo, el calentamiento Joule vaporiza parte de la fracción líquida local o segmentos de bajo peso molecular (LMW), y debido al bajo módulo elástico de la matriz se da lugar a la formación de grandes cavidades: burbujas y filamentos [14]. Este

mecanismo sucede, a diferencia de los sólidos, en donde la formación del daño eléctrico se produce por la escisión de cadenas provocada por la excitación e ionización por impacto, y la acción electromecánica [1,2,19].

Debido al bajo el módulo elástico de los geles, esta vaporización resultará en un ensanchamiento sustancial de los filamentos. Los componentes de LMW se convertirán en parte de los contenidos gaseosos de la cavidad así como se difunden en la matriz reticulada. La forma esférica de las cavidades minimiza la energía superficial de la cavidad y es favorecida cuando la fuerza direccional eléctrica en la superficie de la cavidad es baja en comparación con la presión interna del gas que es radial.

Los árboles que crecen en la región elastomérica de la fig. 3-13 (muestras con un 66%-70% A), tienen un módulo elástico mayor y una fracción líquida LMW menor en comparación con los geles de ambas regiones (primera y segunda), ver fig. 4-12(c).

En muestras gel, las descargas parciales en los filamentos tubulares y en las burbujas cargan la superficie de las mismas y producen una contribución electrostática a la presión ejercida por la matriz del gel circundante. En el caso de líquidos (es decir, muestras con <45% A o >90% A), esta fuerza será opuesta la presión hidrostática del líquido, pero en muestras curadas, será opuesta a la fuerza de restitución elástica de la matriz reticulada (entrecruzada), caracterizada por el módulo elástico, así como la componente hidrostática local que resulta de la fracción líquida. Considerando los conceptos del modelo de T. Aka-Ngnui, A. Beroual [18], se puede pensar que cuando la componente electrostática dentro de la cavidad es baja respecto a la presión hidrostática del gas, resultará en una cavidad esférica y estable. En el caso contrario, la cavidad será deformada fuertemente en el sentido del campo eléctrico local y se convertirán en elipsoides o filamentos amplios y gruesos. Por último, si la matriz se encuentra muy entrecruzada, es decir, para las muestras con G' mayor a 100 kPa (66-70% A), la energía inyectada no puede generar expansiones dentro de la matriz y por lo tanto el daño se propaga en virtud de un proceso de escisión de cadenas (daño químico).

La estructura de los árboles eléctricos en geles de silicona posee características asociadas tanto a sólidos como a líquidos, y, por lo tanto, puede esperarse un comportamiento intermedio. Una de las características de la fase líquida es el aislamiento y colapso de algunas estructuras. En líquidos esto puede ocurrir en micro o mili segundos [20,21]. En las muestras de geles, los tiempos de colapso se encuentran en décimas de segundo a unos pocos segundos

(ver fig.4-13). La mayoría de las cavidades que se aíslan y colapsan se producen en las puntas del árbol, aunque esto no es siempre el caso.

Para diferentes muestras en las fig.4-13 y 4-15(a), se ha mostrado que la velocidad de colapso (decaimiento) del área proyectada de cavidades similares que pertenecen a las dos regiones de gel, depende del contenido de líquido dentro de las muestras curadas. Es decir, cuanto más líquida es la muestra más rápida es la velocidad de auto-recuperación en la etapa I; y por el contrario, cuanto más entrecruzada está la matriz, será más lenta (incluso podrá no producirse este fenómeno).

De la fig.4-13 se concluye que la velocidad a la que el área de una cavidad se reduce es proporcional al área de la sección transversal de la burbuja,  $A_c$ , y sigue una ecuación de primer orden:

$$-\frac{dA_c}{dt} = k \times A_c \quad (5-1)$$

Si integramos la Ec. (5-1), se obtiene:

$$A_c = c \times e^{-kt} \quad (5-2)$$

Donde  $k$  ( $1/\tau$ ) y  $c$  son constantes y  $t$  es el tiempo. En la fig.4-13 se muestra como este modelo, Ec. (5-2), fue utilizado para ajustar los datos experimentales. A partir de los ajustes se obtuvieron los valores de las constantes de tiempo que muestran una tendencia para muestras en la región gel, Tabla 4-1. Entre un 45-80% A, cuanto mayor es la fase líquida en la muestra más rápido es el colapso de las cavidades; cuanto menor es la cantidad de la fase líquida dentro de la matriz, más entrecruzada, el colapso es entonces más lento.

El crecimiento y colapso de cavidades formadas durante los ensayos de alta tensión en líquidos han sido descritos en términos de la cinética de una burbuja bajo la acción de la diferencia entre la presión interna y externa [21,22]. En estos modelos la velocidad de colapso se acelera a medida que el radio se reduce, y se prevé que la velocidad es proporcional a  $r^{-3/2}$  para las cavidades esférica [22] y  $r^{-1}$  para los filamentos (forma cilíndrica) [21]. Asimismo, como  $A_c$  es proporcional al cuadrado del radio de la burbuja lo mismo se cumple para el área superficial de la burbuja. El colapso de una cavidad puede deberse a la pérdida de calor a través de la superficie de la burbuja una vez que cesa la descarga dentro de ella. Al reducirse la temperatura interna, el gas se enfría, reduciéndose el volumen y, finalmente, los vapores

podrían condensar a su forma líquida y la burbuja desaparecería. De existir una fracción interna de gas en la burbuja que no se condensara, entonces, la misma podría difundirse a través de la superficie interna de la burbuja de tal manera que también siga una ecuación de velocidad proporcional al área de la superficie de la burbuja. Este mecanismo que se ha denominado primera etapa de auto-recuperación, actúa en la cavidad durante la aplicación de tensión una vez que la temperatura interna empieza a reducirse o la presión interna (gas y electrostática) disminuye por debajo de la presión externa (hidrostática de la fracción líquida y elástica de la red entrecruzada). Como las muestras elastoméricas presentan muy poco contenido de líquido y las fuerzas elásticas son altas, no hay posibilidad de que se formen burbujas, y por lo tanto no se evidencia la primera etapa de auto-recuperación (véanse las fig.4-12(c) y 4-15(a)).

La segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación se produce una vez que se elimina el campo eléctrico que provocó la formación del árbol o estructura de daño. Cuando se analizaron muestras que habían estado almacenadas en reposo (sin aplicación de campo eléctrico), se observó en todos los casos que la estructura de daño inicial tampoco tenía un carácter permanente, como sí se observa en polímeros tradicionales (XLPE, epoxis, etc.). Algunos fragmentos del árbol desaparecen y es posible observar un cambio en el índice de refracción, el cual fue asociado con la difusión lenta o el ingreso de la componente líquida del gel (LMW) hacia el interior de los filamentos. Como se muestra en la fig.4-14 esto no sólo se cumple para muestras de gel (55% A), sino que también para muestras elastoméricas (66% A). Los resultados sugieren que cuanto mayor es la fracción líquida de la muestra más importante es la segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación, al igual que la primera etapa. Es decir, se presenta una diferencia entre una muestra gel y una elastomérica cuando se vuelve a aplicar el voltaje y se vuelve a generar daño eléctrico. En la muestra gel se desarrolla un nuevo árbol y muchas ramas de la estructura original desaparecen (fig.4-14 (a) y (b)). Esto demuestra que la segunda etapa de auto-recuperación puede resultar en una pérdida sustancial de la memoria de la estructura original de los geles. En las muestras elastoméricas, en nuevo daño puede o no usar ramas de la estructura original, fundamentalmente de la zona más cercana al electrodo.

Las estructuras filamentosas y ramificadas del árbol eléctrico que se observan en la región elastomérica (ver la fig.4-12(c) y la fig.4-14) son similares en su forma a las encontradas en otros dieléctricos sólidos [1,2]. No se forman cavidades debido a la baja fracción líquida LMW en esta región y al alto módulo elástico, lo cual es consistente con otros trabajos [21].

La tasa de crecimiento de las estructuras ramificadas presenta un pico que pasa por la máxima reticulación y menor fracción líquida, LMW, con un 68,9% de la componente A (véase la fig.4-15(b)). Esta característica indica que su mecanismo de propagación es similar al de otros sólidos; es decir, que está accionado por las descargas en las paredes de la estructura filamentosas [23]. La simetría que existe entre la disminución de la tasa de crecimiento a medida que la composición se aleja de su pico de densidad de entrecruzamiento óptima, sugiere que es la entrada de la fracción líquida (LMW) en los filamentos, lo que puede impedir temporalmente las descargas tal como se conoce a partir de la inhibición de árboles eléctricos en polietileno por impregnación de aceite [1]. La estructura filamentososa en esta región es una característica permanente que se mantiene después de la eliminación de la tensión aplicada (véase la fig.4-14). Sin embargo, a diferencia de los aislantes más rígidos tales como resinas epoxi y polietileno, la naturaleza elástica de la matriz permite que la estructura se contraiga una vez que se elimina la tensión [24]. Es este fenómeno al que hemos llamado segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación. La estructura también se desvanece, es decir, hay un cambio en el índice de refracción, (fig.4-14(b)). Dado que esto también se observa en muestras de gel, es probable que sea debido a la entrada de la fracción líquida LMW al interior de los filamentos. Se sugirió que las estructuras finas filamentosas son el resultado de un cambio químico en las paredes de filamentos causado por la repetición de descargas parciales lo que produce radicales libres que llevará a la posible oxidación. Este proceso endurece las paredes de los filamentos estabilizándolos mecánicamente y haciéndolos capaces de resistir las fuerzas elásticas de la matriz curada circundante que tratará de colapsar. Esto también limita la difusión de la fracción líquida LMW hacia el filamento.

Debido a que el crecimiento de los árboles se inicia en la punta del electrodo y se extiende en la muestra, los filamentos cercanos al electrodo habrán experimentado mayores descargas y por lo tanto son los que tienen más probabilidades de ser estabilizados. Las descargas repetidas en ambos ciclos pueden neutralizar la carga superficial en estas paredes y reducir la componente electrostática de la presión interna. Sin embargo, en los filamentos nuevos o más distantes que han experimentado sólo algunas descargas, aunque de mayor magnitud [2,3,25], hay una componente electrostática mayor y por lo tanto pueden estirarse en la dirección del campo local.

En geles, cuando una cavidad se aísla de la estructura principal, la componente electrostática disminuirá según como las cargas en sus paredes comiencen a ser disipadas o recombinadas. Esto también ocurre en cavidades que aún están ligadas al árbol, debido al régimen caótico

[2]. En una cavidad aislada, las descargas parciales cesan y por lo tanto la fuerza de restitución elástica de la matriz entrecruzada junto con la presión hidrostática del líquido, comenzarán a colapsar la misma. Al mismo tiempo, el ingreso de la fracción líquida inhibirá cualquier descarga que pueda ocurrir dentro de la cavidad como resultado del campo eléctrico aplicado. Sin descargas parciales o flujo de energía que expanda la cavidad, la misma sufrirá un enfriamiento conduciendo a una eventual condensación de la fracción gaseosa de LMW y el ingreso de la fracción líquida desde la matriz. La burbuja desaparece y vuelve localmente al estado previo al árbol, es decir, el gel ha sufrido la primera etapa del mecanismo de auto-recuperación. Por otro lado, cuando un filamento o elipsoide queda aislado de la estructura del árbol, a veces, se convierte a una forma de burbuja (incluso un gran filamento se puede dividir en dos cavidades similares a burbujas). Este proceso se regirá por la cinética viscosa de la fracción líquida y por la deformación de la matriz de gel requerida para reducir la energía superficial de la cavidad, y la escala de tiempo será determinada por las relajaciones mecánicas pertinentes dando una velocidad que se esperaría que sea más rápida que la del colapso de la burbuja. Cabe señalar que las descargas parciales también cesarán cuando el voltaje en la punta de la aguja es llevado a cero y por lo tanto la segunda etapa del mecanismo de auto-recuperación en geles puede incluir la misma secuencia de eventos de la primera etapa del mecanismo de auto-recuperación en regiones donde no se haya producido la estabilización de estructuras filamentosas.

## **Referencias**

- [1] L. A. Dissado and J. C. Fothergill, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, IEEE Materials and Devices Series 9, Ed. G.C. Stevens (Ed.), P. Peregrinus Ltd. London, UK, 1992.
- [2] L. A. Dissado, “Understanding Electrical Trees in Solids: From Experiment to theory”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 9, 483-497, 2002.
- [3] Xiangrong Chen, Yang Xu, Xiaolong Cao, S. J. Dodd, L. A. Dissado, “Effect of Tree Channel Conductivity on Electrical Tree Shape and Breakdown in XLPE Cable Insulation Samples”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 18, 847-860, 2011.
- [4] K. Wu and L. A. Dissado, “Model for Electrical Tree Initiation in Epoxy Resin”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 12, 655-668, 2005.
- [5] J. Wu, T. Iizuko, K. Monden, T. Tanaka, “Characteristics of initial trees of 30 to 60  $\mu\text{m}$  length in Epoxy/Silica nanocomposites”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 19, 312-320, 2012.
- [6] L. A. Dissado, J. C. Fothergill, N. Wise, A. Willby and J. Cooper, “A deterministic model for branched tree structures in the electrical breakdown of solid polymeric dielectrics”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 109-112, 2000.
- [7] T. Tanaka, “Buds for treeing in epoxy nanocomposites and their possible interaction with nano-fillers”, *Proc. 10th IEEE-ICSD (Potsdam)*, 159-162, 2010.
- [8] N. M. Chalashkanov, S. J. Dodd, J. C. Fothergill, L. A. Dissado, “On the Relationship between Bulk Charge Transport and Electrical Breakdown Mechanisms in Epoxy Resins”, *Proc. 22nd NORDIC Insulation Symposium*, 29-32, 2011.
- [9] S. J. Dodd, L. A. Dissado, J. V. Champion and J. M. Alison, “Evidence for deterministic chaos as the origin of electrical tree structures in polymeric insulation”, *Phys. Rev. B.*, Vol. 52, 16985-16988, 1995.
- [10] L. A. Dissado, “Deterministic Chaos in Electrical Breakdown: Does it occur and what can it tell us”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 9, 752-762, 2002.
- [11] J. V. Champion and S. J. Dodd, “Systematic and reproducible partial discharge patterns during electrical tree growth in an epoxy resin”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 29, 862-868, 1996.

- [12] A. S. Vaughan, I. L. Hosier, S. J. Dodd and S. J. Sutton, “On the structure and chemistry of electrical trees in polyethylene”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 39, 962-978, 2006.
- [13] P. K. Watson, W. G. Chadband, M. Sadeghzadeh-Araghi, “The role of electrostatic and hydrodynamic forces in the negative point breakdown in Liquid Dielectrics”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 26, 543-559, 1991.
- [14] A. Beroual, M. Zhan, A. Badeut, K. Kist, A. J. Schwabe, H. Yamashita, K. Yamazawa, M. Danikas, W. G. Chadband, Y. Torshin, “Propagation and structure of streamers in liquid dielectrics”, *IEEE EI-Mag.*, Vol. 14, 16-17, 1998.
- [15] R. E. Hebner, E. F. Kelley, E. O. Forster, G. J. Fitzpatrick, “Observation of pre-breakdown phenomena in liquid hydrocarbons: II Non-uniform field conditions”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, 281-292, 1985.
- [16] H. Akiyama, “Streamer discharges in liquids and their applications”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 7, 646-652, 2000.
- [17] G. C. Montanari, “Bringing an Insulation to failure: The role of space charge”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 18, 339-364, 2011.
- [18] T. Aka-Ngnui, A. Beroual, “Bubble dynamics and transition into streamers in liquid dielectrics under a high divergent electric field”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 34, 1408-1412, 2001.
- [19] C. Laurent, G. Teyssedre, S. Le Roy, F. Baudoin, “Charge Dynamics and its energetic features in Polymeric materials”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20-2, 357-381, 2013.
- [20] T. M. Do, O. Lesaint and J.-L. Augé, “Streamers and Partial Discharge Mechanisms in Silicone Gel Under Impulse and AC Voltages”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 15, 1526-1534, 2008.
- [21] P. Gournay and O. Lesaint, “On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids. II: Propagation, growth and collapse of gaseous filaments in pentane”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 27, 2117-2127, 1994.
- [22] P. K. Watson, W. G. Chadband, W. Y. Mak, “Bubble growth following a localised electrical discharge and its relationship to the breakdown of triggered spark gaps in liquids”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, 275-280, 1985.

- [23] B. X. Du, Z. L. Ma, Y. Gao, T. Han, “Effect of ambient temperature on electrical treeing characteristics in silicone rubber”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 18, 401-407, 2011.
- [24] S. J. Dodd, L. M. Salvatierra, L. A. Dissado, E. E. Mola, “Electrical Trees in Silicone Gel: A Combination of Liquid and Solid Behaviour Patterns”, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2013.
- [25] N. Hozumi, T. Okamoto, H. Fukugawa, “Simultaneous measurement of microscopic image and discharge pulses at the moment of electrical tree initiation”, Jap. Jn. of Appl. Phys., Vol. 27, 572-576, 1988.

# *Capítulo 6:*

## *Estudios Complementarios*

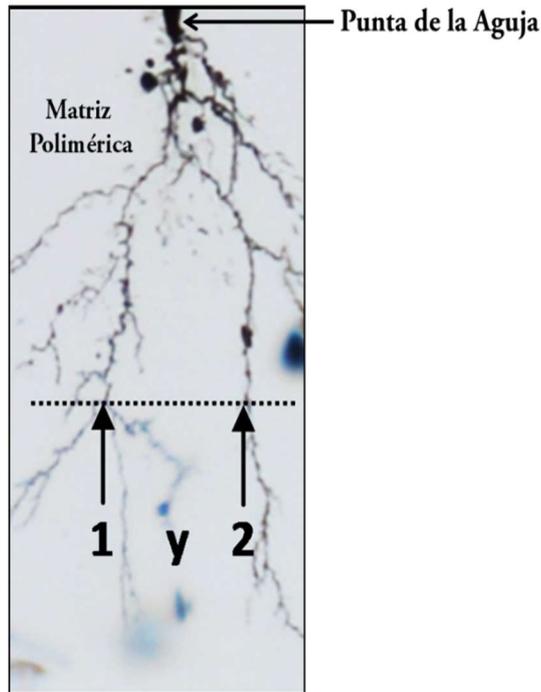
---

## **6.1 ELECTRO-CREEP-RECUPERACIÓN (ECR)**

Durante los ensayos de arborescencia eléctrica se encontró que mientras se mantenía el campo eléctrico aplicado, las estructuras de daño estaban sometidas a una fuerza de estiramiento (*stretching*) dentro de la matriz polimérica en dirección al contraelectrodo. Además, se observó que esta deformación se revertía y recuperaba cuando se retiraba el campo eléctrico, dependiendo de las condiciones de curado de la muestra y la actividad eléctrica durante este ensayo.

Se diseñaron y realizaron experimentos de *Electro-Creep-Recuperación ECR* (en alusión a los tradicionales ensayos mecánicos de *Creep-Recovery*), para poder establecer la deformación de los canales de los árboles. Para lograr estudiar este fenómeno y realizar un análisis comparable entre las diferentes muestras, se diseñó un protocolo de ensayo. En primer lugar, en cada muestra a ensayar se inició un árbol eléctrico y se lo hizo crecer hasta una longitud correspondiente a la mitad de la distancia entre ambos electrodos. Posteriormente, se aplicaron funciones tipo escalón de stress (tensión) desde 7 a 10 kV<sub>rms</sub> y se midieron las deformaciones de distintos puntos de las estructuras a partir de la observación óptica. Luego de un tiempo prefijado, se removió súbitamente el campo eléctrico con otra función escalón, llevándolo a 0, y se registraron las contracciones respectivas. El cálculo del estiramiento y la contracción del árbol se realizó midiendo en función del tiempo, la distancia existente entre una línea horizontal fija, situada para todas las imágenes en el mismo lugar sobre la punta de la aguja y los puntos de control permanente del árbol que no estuvieran afectados por los mecanismos dinámicos de crecimiento y auto-recuperación.

En la fig. 6-1, se puede observar un ejemplo para una muestra con un 50% A, un árbol bastante simétrico con dos ramificaciones principales, una a la izquierda y otra a la derecha. Luego de haberlo hecho crecer, se seleccionaron 2 puntos de control a la misma altura, denominados 1 y 2. Se consideró que los mismos no estuvieran muy cercanos ni a la punta de la aguja ni a la zona del crecimiento y prolongación de las ramas del árbol. Luego se aplicó abruptamente una tensión de 10 kV<sub>rms</sub>, desde la cual luego de 10 segundos se cortó a 0 V y finalmente se registraron las contracciones respectivas.

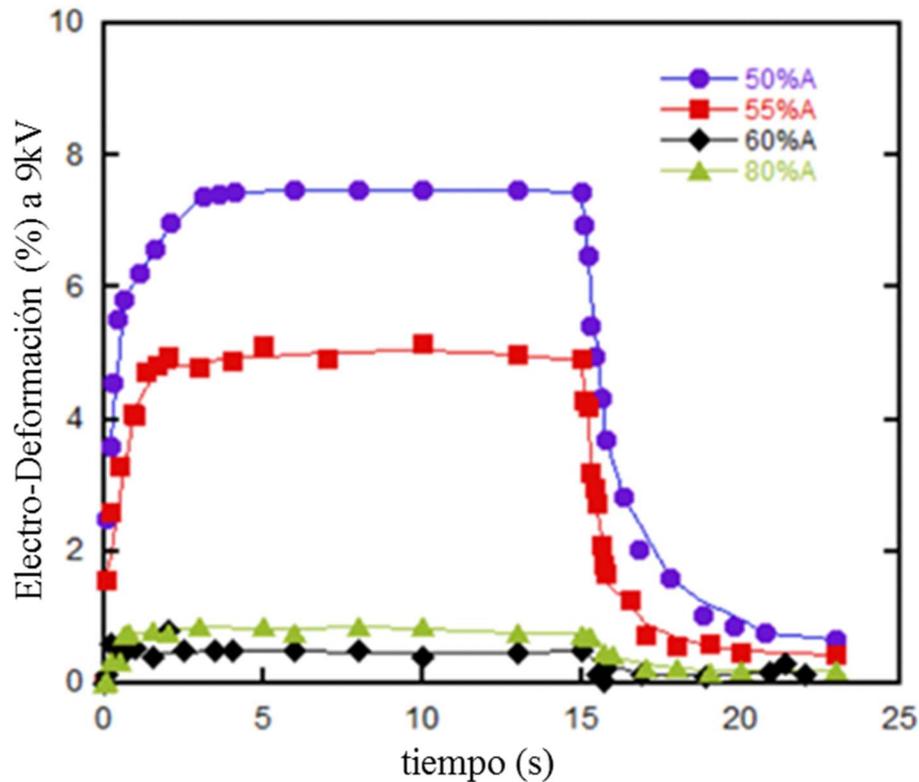


**Figura 6-1.** *Árbol eléctrico en una muestra 50% A con dos ramificaciones principales, a la izquierda: 1 y a la derecha: 2.*

Se consiguió relacionar la capacidad de estiramiento de una rama más que otra, y de deformaciones residuales con los canales activos durante un determinado momento. Como no es posible cuantificar la cantidad local de cargas depositadas, a una tensión fija, en los diferentes canales de un mismo árbol o entre los árboles eléctricos de diferentes muestras se distinguieron las ramas que muestran actividad de crecimiento en las puntas de los árboles o actividad de descargas parciales. Estas ramas se denominan activas. Aunque este criterio puede parecer carente de precisión cuantitativa, es suficientemente para diferenciar cualitativamente entre ramas *activas e inactivas*.

En la fig. 6-2 se muestran las respuestas típicas de ECR para ramas activas a una tensión de 9 kV<sub>rms</sub> para muestras con un 50%, 55%, 60% de y 80% del componente A. En muestras más reticuladas, del tipo elastoméricas, entre 65% A y 75% A, las estructuras de los árboles eléctricos no se deformaron bajo las tensiones aplicadas durante estos ensayos. En estas muestras, el aumento de la tensión eléctrica por encima de los 9 kV<sub>rms</sub> aumenta rápidamente la

tasa de crecimiento de cavidades de los árboles, así como la longitud del árbol resultante provocando un crecimiento descontrolado que puede conducir a la ruptura eléctrica.

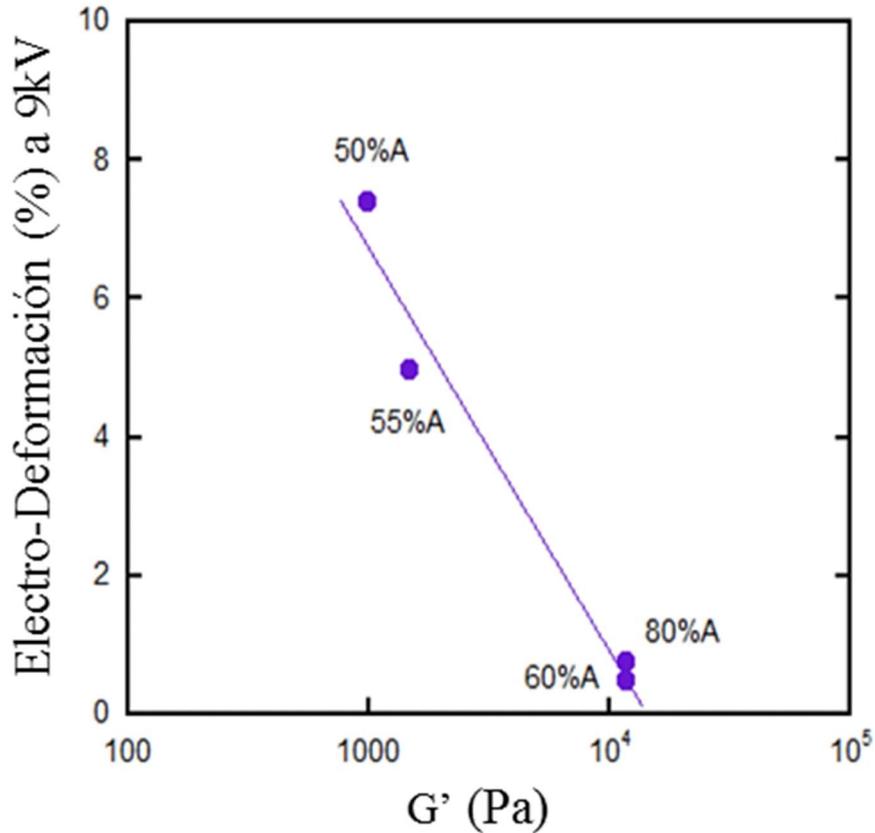


**Figura 6-2.** Respuestas del mecanismo de ECR de los canales activos de los árboles en muestras de tipo gel (50% A, 55% A, 60% de A y 80% A) con una tensión aplicada de  $9\text{ kV}_{rms}$  durante 15 segundos en la etapa de electro-estiramiento, seguido del corte repentino de la tensión (electro-recuperación). La máxima deformación ocurre con la muestra 50% A.

En la fig. 6-3 se representan los valores máximos de electro-deformación de canales activos de árboles en función del módulo elástico de corte  $G'$  para muestras que se encuentra dentro de la primera y segunda región de gel. Se puede observar que la deformación disminuye al aumentar el módulo de la muestra. La relación entre el módulo elástico de corte ( $G'$ ) y el módulo elástico de Young ( $E$ ) está determinado por la Ec. (6-1). Para un material elastomérico típico, el coeficiente de Poisson,  $\nu$ , es aproximadamente igual a 0.5, y por lo tanto se cumple que:

$$E = 2G'(1 + \nu) = 2G'(1 + 0.5) = 3G' \quad (6-1)$$

Así, por ejemplo, en una muestra con un 50%,  $G' \cong 1 \text{ kPa}$ , por lo cual  $E \cong 3 \text{ kPa}$ .

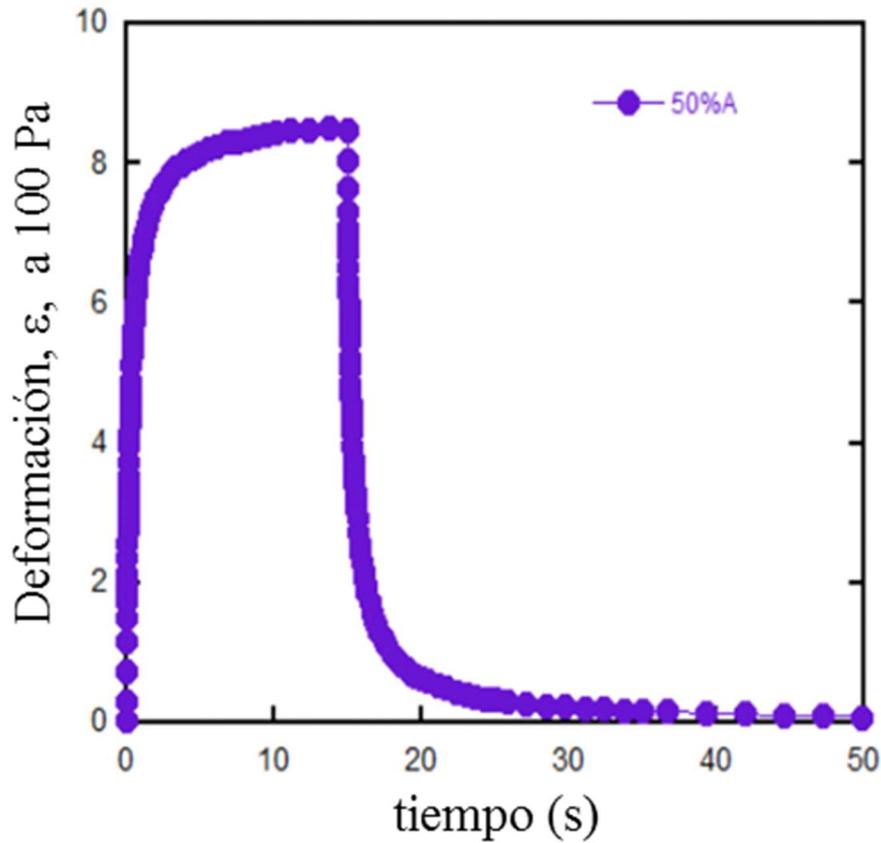


**Figura 6-3.** Máxima Electro-Deformación (%) con una tensión aplicada de 9 kV, como función del módulo elástico de corte ( $G'$ ) para cada muestra de la fig. 6-2.

En la fig. 6-4 se muestra el resultado de una prueba mecánica de creep relajación (MCR) para un esfuerzo de corte aplicado de 100 Pa para una muestra con un 50% de A. La deformación mecánica fue del ~ 8%. Este valor es aproximadamente el mismo que se encontró al final del estiramiento eléctrico obtenido en los ensayos de ECR a 9 kV<sub>rms</sub> (fig. 6-2). Considerando que:

$$\sigma = E * \epsilon \quad (6-2)$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo aplicado,  $E$  el módulo de Young y  $\varepsilon$  la deformación, usando Ecs. (6-1) y (6-2) se puede determinar una relación entre las tensiones eléctricas y mecánicas aplicadas de aproximadamente 30 V/Pa.



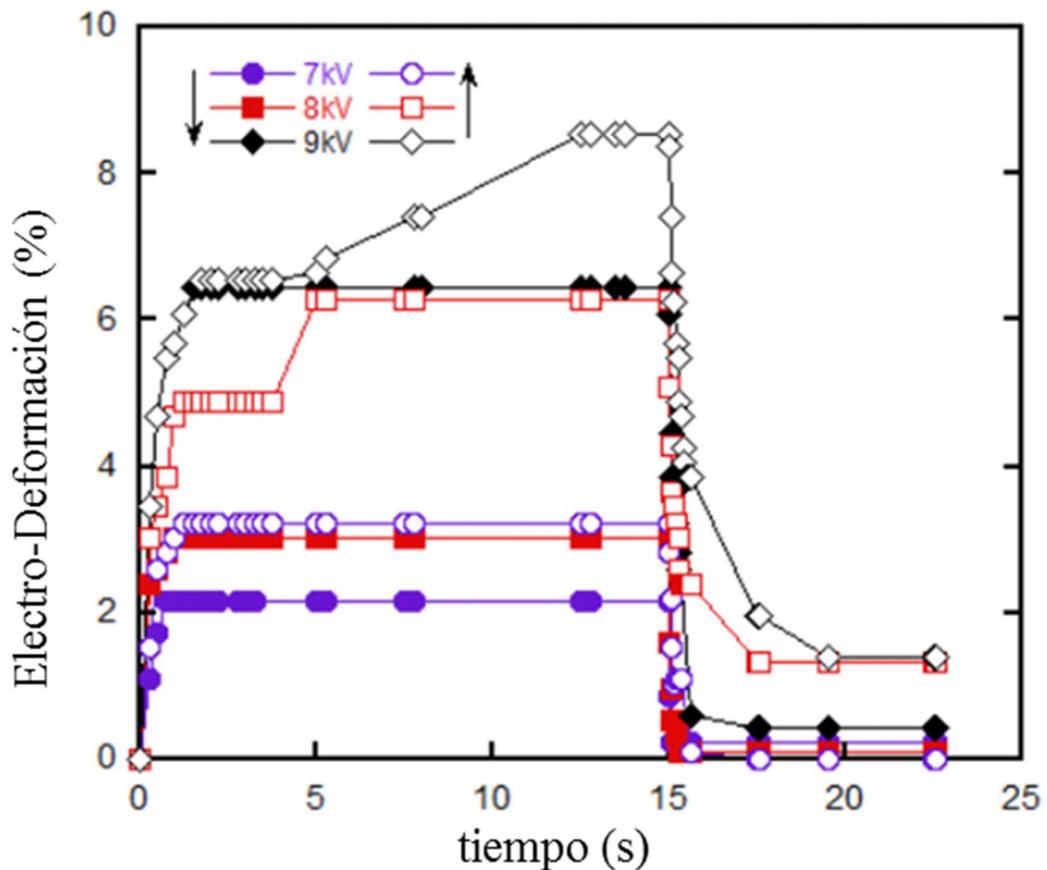
**Figura 6-4.** Ensayo Mecánico de Creep-Relajación para una muestra con un 50% de la parte A con una tensión mecánica en forma de cizalla de 100 Pa.

Como se mencionó anteriormente, la deformación de las ramas de los árboles durante los ensayos ECR depende de si las DP están activas o inactivas. El criterio propuesto para dividir ambos tipos de comportamiento, es el que se aplicó durante el análisis de los vídeos en las diferentes muestras.

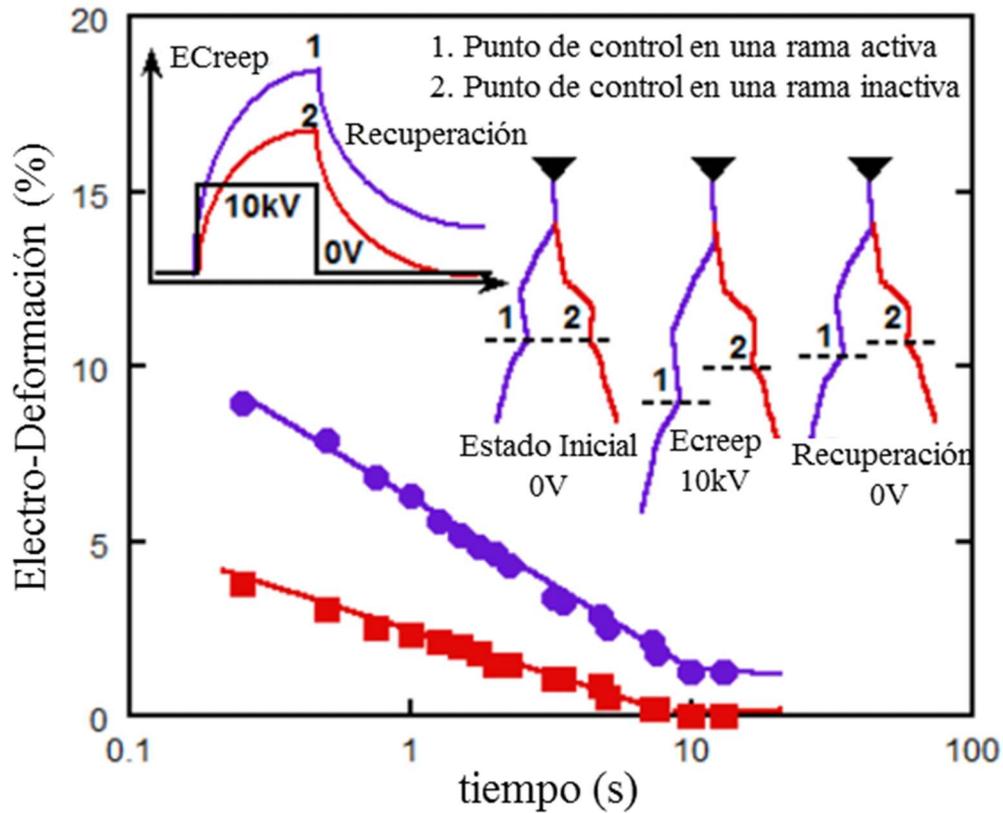
En la fig. 6-5 se observa una secuencia de ciclos de ECR para ramas de árboles eléctricos con canales activos e inactivos para una muestra que contiene 50% A. La primera parte muestra una rampa con escalones de tensión ascendente: 7 kV<sub>rms</sub>, 8 kV<sub>rms</sub> y 9 kV<sub>rms</sub> representado con

símbolos llenos. La segunda, continúa con ciclos de descenso de tensión, desde 9 kV<sub>rms</sub> hasta 7 kV<sub>rms</sub>, simbolizados con símbolos vacíos.

Cuando se compararon los datos de la primera parte de los ensayos con los de la segunda parte se pudo observar un efecto de histéresis, indicando un proceso no lineal en el cálculo de la complianza. Se encontró que la rama seleccionada era inactiva a bajos voltajes como, por ejemplo a 7 kV<sub>rms</sub> y 8 kV<sub>rms</sub>, pero la misma se volvió activa a 9 kV<sub>rms</sub> de tensión. A partir de entonces, la rama permaneció activa incluso cuando la tensión aplicada se redujo a 7 kV<sub>rms</sub> durante la secuencia descendente.



**Figura 6-5.** Secuencia de ciclos de ECR en una muestra con un 50% A. En Círculos azules: 7 kV<sub>rms</sub>; cuadrados rojos: 8 kV<sub>rms</sub> y rombos negros: 9 kV<sub>rms</sub>. Símbolos llenos: ciclos de tensión ascendente desde 7 hasta 9 kV<sub>rms</sub>; vacíos: ciclos descendentes desde 9 a 7 kV<sub>rms</sub>.

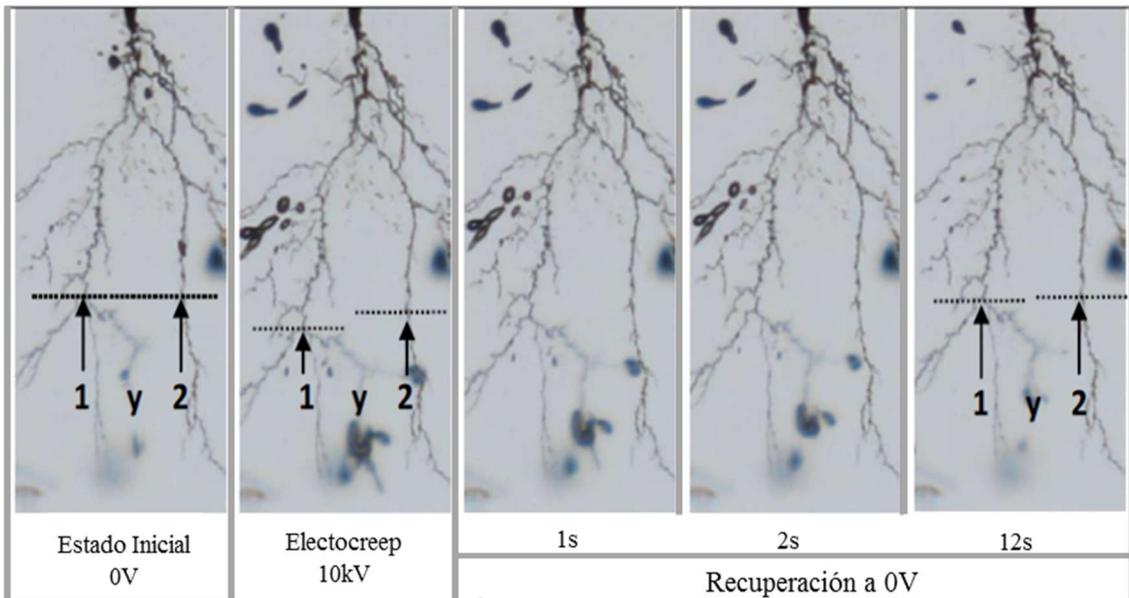


**Figura 6-6.** Respuestas de la Electro-Recuperación en una muestra con 50% A después la Electro-Creep con  $10\text{ kV}_{\text{rms}}$  de tensión durante 15 segundos. En círculos violetas (●) se representa la rama activa y con cuadrados rojos (■) la rama inactiva.

El efecto de la activación de los canales del árbol se puede observar en las fig. 6-6 y 6-7. En la fig. 6-6 se distingue la respuesta de electro-recuperación en ejes logarítmicos en dos canales del árbol eléctrico, uno activo y otro inactivo para una muestra con un 50% de A. El árbol se hizo crecer con un voltaje aplicado de  $10\text{ kV}_{\text{rms}}$  antes de llevarlo abruptamente a 0 V. La rama activa (●) mostró una respuesta de recuperación similar a la obtenida en la fig. 6-4. La rama inactiva (■) tuvo una deformación menor, pero el tiempo de recuperación fue similar. Este hecho es consistente con una contracción elástica de la matriz como causante del proceso de recuperación.

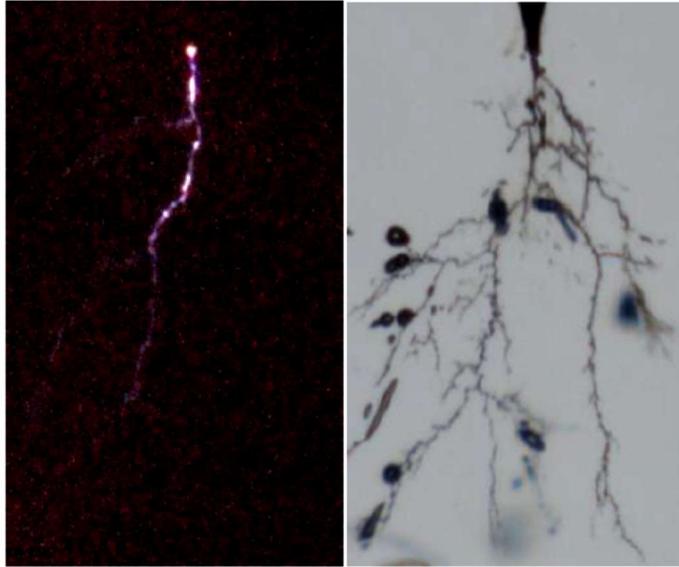
En la fig. 6-7 se muestra una secuencia de imágenes que muestran el movimiento de los puntos de control de las ramas activas e inactivas del árbol para la misma muestra (50% A) en diferentes momentos después de la aplicación de una tensión de Electro-Creep de  $10\text{ kV}_{\text{rms}}$  por 12 segundos. En el primer cuadro se muestra los dos puntos de control antes de iniciar el

árbol eléctrico. Se observan claramente dos ramificaciones principales, llamadas (1) y (2), a la izquierda y derecha, respectivamente. El cuadro siguiente corresponde a la aplicación de tensión de  $10 \text{ kV}_{\text{rms}}$ , comenzando el proceso de Electro-Creep. También se distingue cómo a través del punto de control en la rama (1), ésta se ha deformado más que el punto de control sobre la rama (2), a la misma altura inicial. En el último cuadro, una vez suprimido el campo, la evolución en tiempo deja ver que luego de 12 segundos, el punto sobre la rama (1) ha quedado con una deformación permanente que en el (2) no existe.



**Figura 6-7.** Imágenes de la secuencia del mecanismo de Electro-Creep-Recuperación, en una misma muestra con un 50% A, dependiendo de la actividad de descargas parciales en una rama del árbol: (1) rama activa, (2) rama inactiva.

En la fig. 6-8 se puede observar la imagen correspondiente al fenómeno de electroluminiscencia asociado al sistema de descargas parciales y cómo en el momento de estas pruebas, la rama (1) se encuentra soportando toda la actividad y la rama (2) se encuentra prácticamente inactiva.



**Figura 6-8.** *Actividad de descargas parciales detectada a través de fenómenos electroluminiscentes: rama (1) activa, rama (2) inactiva.*

El mismo efecto también se observó en la fig. 6-5 cuando a altas tensiones se produce la activación de los canales del árbol debido a las DP. Esto es un indicio de que la deformación final remanente en la matriz del gel puede ser atribuida a cambios químicos de las paredes de los canales (entre la punta de la aguja y el punto de control de la rama activa) debido a la actividad de DP y la deposición de cargas en las mismas. Se puede descartar así, que sea una deformación plástica residual el motivo de la electro-deformación final ya que las muestras se encuentran en la región viscoelástica lineal (RVL).

## **6.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA APLICADA**

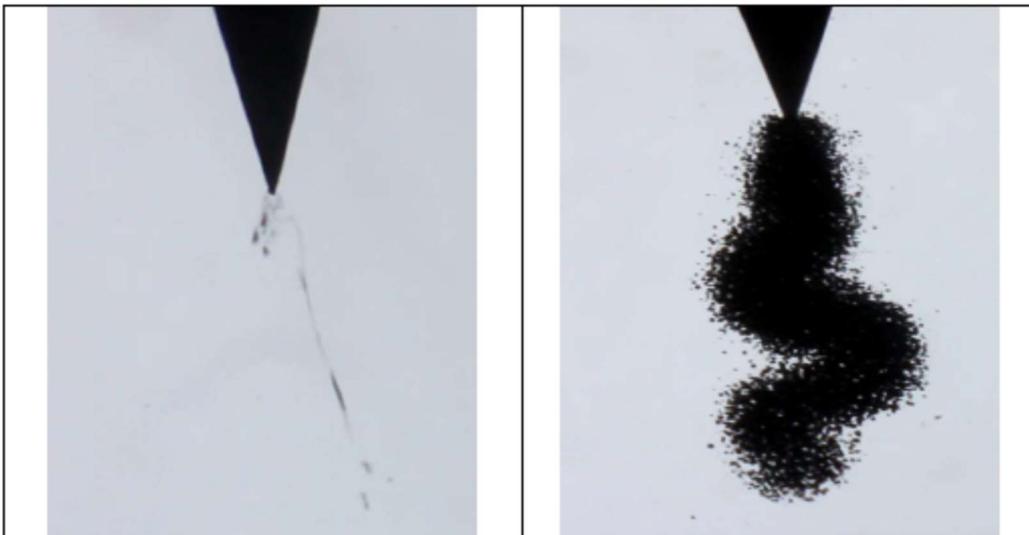
En general las características de la arborescencia eléctrica dependen tanto de la amplitud de la tensión alterna aplicada como de la frecuencia [1]. Todos los resultados mostrados hasta ahora corresponden a experimentos realizados a 50 Hz. En este apartado se presentan experimentos realizados a 6 kHz. El propósito de los mismos fue explorar cualitativamente el efecto del cambio de frecuencia para orientar estudios futuros más detallados.

En las siguientes figuras se muestran las diferencias encontradas en el proceso de arborescencia eléctrica para una tensión aplicada de 8 kV<sub>rms</sub> a 50 Hz y 6 kHz de frecuencia. Se analizan sus efectos sobre las tres regiones microestructurales principales (ver fig. 3-13): líquida, gel y elastomérica.

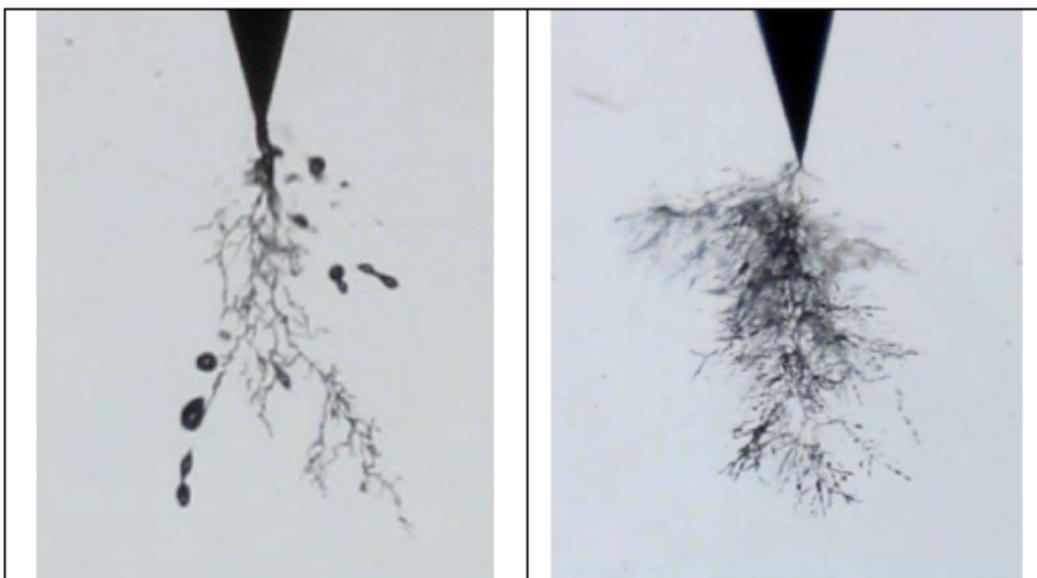
En la fig. 6-9 correspondiente una muestra de la región líquida (33% A), se observan a bajas frecuencias formación de proyecciones gaseosas o *streamers* desde la punta de la aguja que luego desaparecen en una fracción de segundo sin la formación de una estructura de daño permanente del árbol eléctrico. Por otro lado, para una frecuencia de 6 kHz, la dinámica de crecimiento es dominada por una abrupta inyección de burbujas hacia el electrodo plano conectado a tierra. Este *chorro* de burbujas llega a plegarse sobre sí mismo probablemente debido a efectos viscosos del medio y fluctuaciones en la inyección de carga. El tiempo de desarrollo en que transcurre este proceso antes de que se llegue al contra electrodo es menor a 2-3 segundos. Al detener el voltaje aplicado, las micro burbujas comienzan lentamente a colapsar en forma independiente una de otra, en el orden de pocos segundos.

Para muestras en la región gel (fig. 6-10), como ya se describió en el Capítulo 4, a 50 Hz el desarrollo de las cavidades es más lento que en los líquidos y por lo general el proceso de colapso de las mismas se da de la forma *BB*, *FB* o *FF*. Por otro lado a 6 kHz la estructura principal del árbol eléctrico crece más rápido y muestra un mayor grado de ramificación debido a que las cavidades que se desarrollan son más pequeñas.

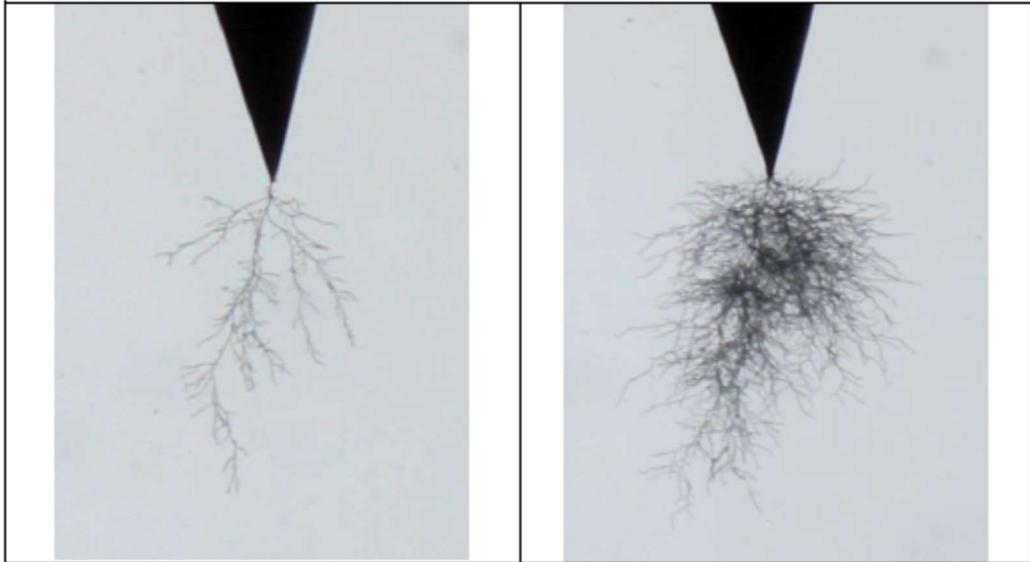
La última secuencia (fig. 6-11) corresponde a una muestra elastomérica (70% A). La estructura del árbol eléctrico desarrollada a 50 Hz, también ya analizada en el Capítulo 4, es similar a la reportada en la literatura para otros polímeros, como XLPE, epoxis, etc. [1,2]. Al igual que para el caso de la región gel, al someter al material a campos eléctricos de mayor frecuencia como en esta caso a 6 kHz aumentar la frecuencia, la estructura de daño resultante muestra mayor grado de ramificación a pesar de que la extensión total del daño es aproximadamente igual. Esta característica del daño a frecuencias altas puede deberse a un régimen más alto de descargas parciales.



*Figura 6-9. Muestra líquida con un 33% A, del lado izquierdo se observa la proyección de un streamer a 50 Hz, mientras del lado derecho a 6 kHz, se muestra un “gusano” conformado por pequeñas de burbujas.*



*Figura 6-10. Comparación de la arborescencia eléctrica para una muestra gel con un de 50% A entre una frecuencia de 50 Hz (izquierda) y 6 kHz (derecha).*

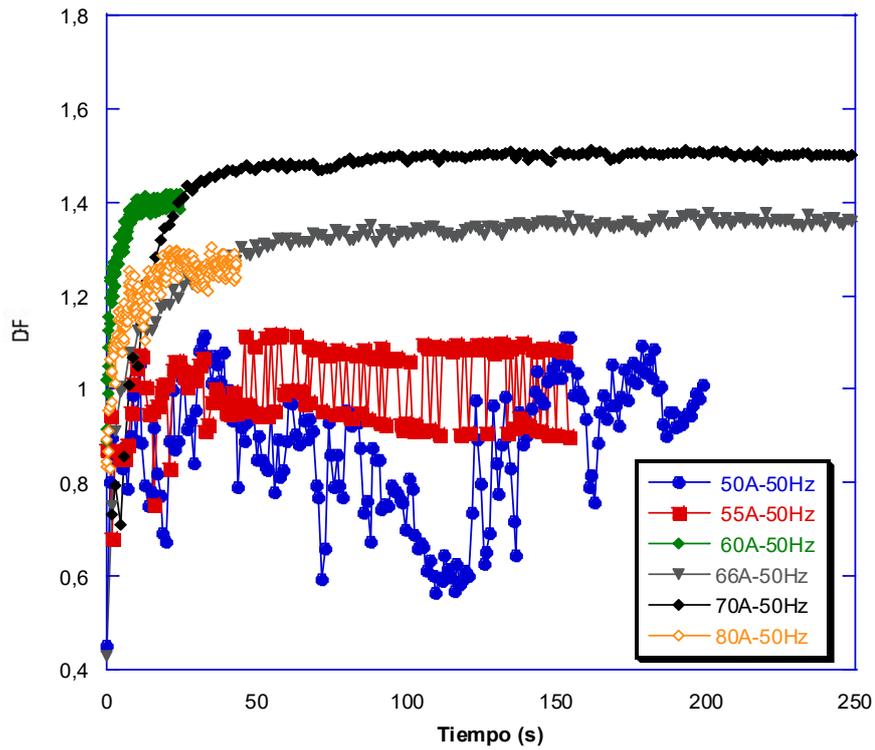


*Figura 6-11. Comparación de la arborescencia eléctrica para una muestra elastomérica con un de 70% A entre una frecuencia de 50 Hz (izquierda) y 6 kHz (derecha).*

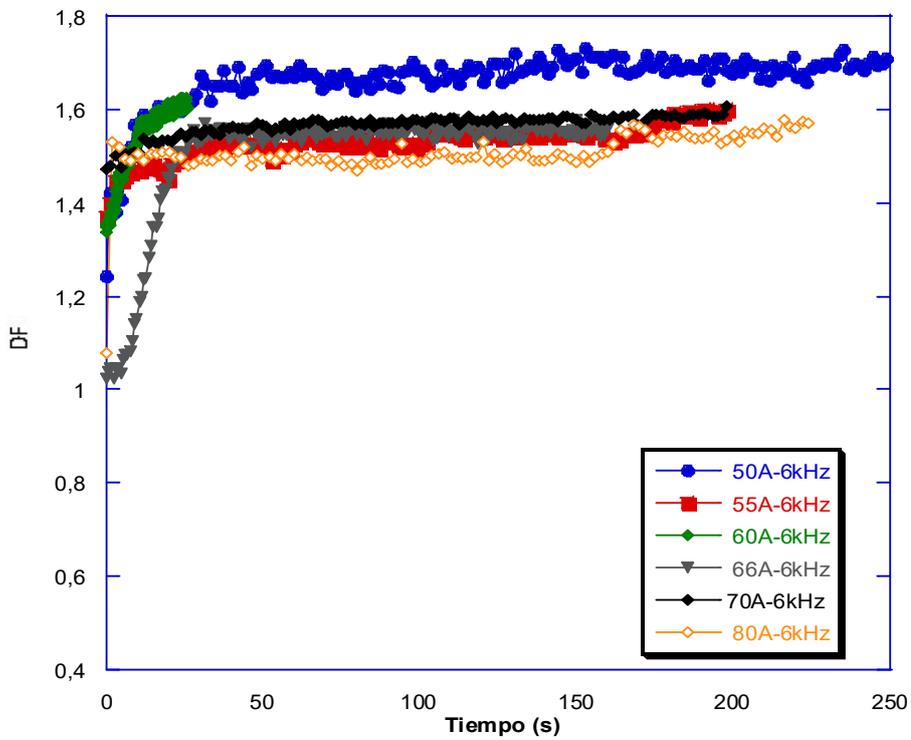
En función de esta serie de resultados preliminares se puede concluir que el mecanismo de degradación asociado al daño eléctrico de este tipo polímero de silicona muestra una fuerte dependencia con la frecuencia del campo aplicado, siendo mayor la densidad del daño para mayores frecuencias aunque el proceso de ruptura final del material pareciera estar determinado principalmente por la intensidad del campo.

### **6.2.1 Cálculo de la Dimensión Fractal**

En las fig. 6-12 y 6-13 se observa la evolución de la dimensión fractal (DF) en función del tiempo para muestras pertenecientes a la región gel (50%, 55% y 80% A) y a la región elastomérica (66% A y 70% A) para frecuencias de campo de 50 Hz y 6 kHz, respectivamente.

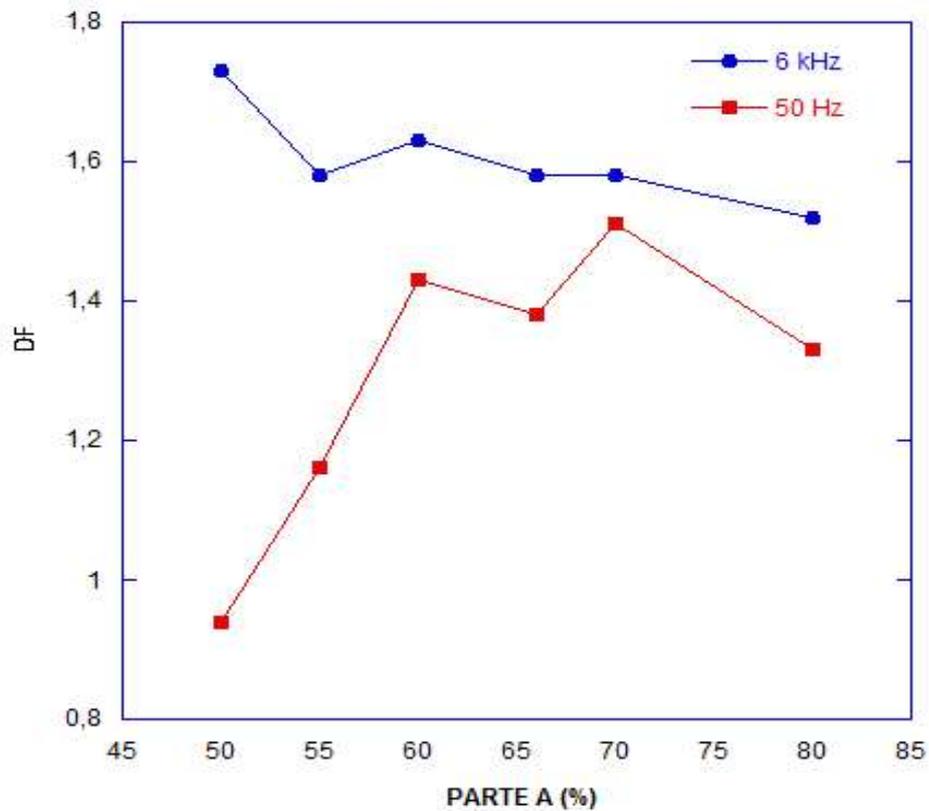


*Figura 6-12. Dimensión Fractal en función del tiempo a 50 Hz para distintas composiciones indicadas en % de A.*



*Figura 6-13. Dimensión Fractal en función del tiempo a 6 kHz para distintas composiciones indicadas en % de A.*

En la fig. 6-14 se muestran los valores finales de las dimensiones fractales en función de la composición de la muestra para frecuencias de 50 Hz y 6 kHz.



**Figura 6-14.** Valores estabilizados de la dimensión Fractal a 50 Hz (■) y 6 kHz (●) para distintas composiciones indicadas en % de A.

Los valores varían entre 0.9 y 1.75 aproximadamente. Valores de DF menores que uno se asocian a estructuras geométricas formadas por conjuntos discretos de puntos; por ejemplo, el conjunto de Cantor tiene una  $DF \approx 0,63$  [3]. Esto puede asociarse con el mecanismo de formación y colapso de proyecciones gaseosas o *streamers* en la región líquida. Las fluctuaciones observadas en la DF también pueden ser explicadas teniendo en cuenta este mecanismo.

Cuando  $DF \approx 1$  se alcanza una estructura de características lineales (unidimensionales). Aumentos mayores de la DF indican estructuras ramificadas o árboles más estables alcanzando el valor propio de una estructura estable.

A 50 Hz, se puede observar que cuanto más reticulada es la matriz mayor es la DF.

En general, cuanto más baja es la dimensión fractal del árbol eléctrico, más variables son las descargas parciales por lo que se puede esperar que los árboles con baja DF tengan una mayor cantidad de fluctuaciones de DP [4]. El aumento de la DF observado a frecuencias más altas es consistente con los resultados encontrados en [5] para los árboles eléctricos ramificados en polietileno.

A 50 Hz se observa un aumento de la dimensión fractal con el grado de entrecruzamiento en la matriz. Este resultado es consistente con los hallazgos en resinas epoxi [6]. A 6 kHz se forman estructuras más ramificadas que las correspondientes a 50 Hz, para todas las muestras en las regiones gel y elastomérica. Es decir, el aumento en la frecuencia incrementa el daño eléctrico. El mismo comportamiento es predicho cualitativamente por el modelo de descarga de avalancha [7]. Este modelo modificado predice una dependencia no monótona de DF con el  $V_{m\acute{a}x}$ . Esta relación puede ser verificada con el equipamiento desarrollado en esta tesis, en trabajos futuros.

Los valores de DF a 6 kHz varían entre aquellos reportados en muestras sólidas y son similares a los predichos por los modelos como el *dielectric breakdown model* (BDM) y *discharge avalanche model* (DAM). No se observa ninguna dependencia apreciable con el grado de entrecruzamiento. Esta hipótesis también merece ser verificada en experimentos futuros.

**Referencias**

- [1] G. Chen, C. H. Tham, “Electrical Treeing Characteristics in XLPE Power Cable Insulation in Frequency Range between 20 and 500 Hz”, IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.16, 2009, 1070-9878.
- [2] B. X. Du, Z. L. Ma, Y. Gao, T. Han, M. Xiao and X. X. Cheng. “Effects of frequency on treeing phenomena in Silicone rubber”, Proceedings of 2011 International Conference on Electrical Insulating Materials (ISEIM), 474 – 477, 2011.
- [3] M. Barnsley. *Fractals everywhere*. Academic Press Inc, 1988. ISBN 0-12-079062-9.
- [4] L. A. Dissado, “Understanding electrical trees in solids from experiment to theory”, IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.9, 2002, 483-497.
- [5] F. Noto and N. Yoshimura, “Voltage and Frequency Dependence of Tree Growth in Polyethylene”, Ann. Report CEIDP, 207-217, 1974.
- [6] J. M. Cooper and G. C. Stevens,” The influence of physical properties on electrical treeing in a cross-linked synthetic resin”, J. Phys. D: Appl. Phys. 23, 1528, 1990.
- [7] P. L. Dammig Quiña, I. M. Irurzun, L. M. Salvatierra, and E. E. Mola. “Field fluctuations and fractality in electrical breakdown trees”. Physical Review E, Vol 63, 016110, 2000.



## *Conclusiones y Trabajo Futuro*

---

El estudio del impacto de campos eléctricos de gran intensidad sobre la integridad de materiales dieléctricos es un campo de gran importancia ya que está relacionado con la fiabilidad de los sistemas de generación, distribución y almacenamiento de energía eléctrica entre otras cosas. El fenómeno de degradación de los materiales ante la aplicación de campos eléctricos está bien caracterizado para materiales sólidos (como por ejemplo resinas), pero no es así para el caso de materiales semisólidos (geles), a pesar de ser comúnmente utilizados en la industria eléctrica.

En el presente trabajo se buscó profundizar el conocimiento actual sobre el daño eléctrico en geles utilizando como caso de estudio un tipo comercial de gel de silicona que se utiliza como encapsulante dieléctrico. El estudio se llevó a cabo sobre distintas muestras en las que se varió la composición de la mezcla reaccionante dando como resultado distintos grados de entrecruzamiento. Dicha caracterización química y mecánica resultó ser completamente novedosa ya que no se encontraba reportada en la literatura. Estas muestras fueron también sometidas a estrés eléctrico de intensidad y frecuencias variables registrando la evolución del daño *in-situ* mediante un sistema de adquisición y análisis de imágenes.

Se desarrolló íntegramente un sistema experimental para la realización de experimentos eléctricos controlados. Con el mismo se accedió a la obtención de videos correspondientes al crecimiento de estructuras arborescentes de daño eléctrico en tiempo real. La descomposición y tratamiento de cada imagen permitieron el análisis y la interpretación de los resultados.

Los resultados experimentales muestran que los geles exhiben propiedades de *auto-recuperación*, es decir, el daño producido en el material se reduce significativamente durante la aplicación del campo, resultando en una competencia contra el progreso del daño (etapa I); y después de un determinado tiempo luego del cese del estímulo eléctrico, borrando parcialmente el registro de la estructura (etapa II). Del presente estudio puede concluirse que existen dos mecanismos que contribuyen a este fenómeno. El primer mecanismo está asociado a la difusión de la fase líquida (formada principalmente por oligómeros) dentro de la cavidad gaseosa generada por las descargas parciales, mientras que el segundo mecanismo está ligado a las fuerzas elásticas de restitución de la fase reticulada.

Si bien ambos mecanismos contribuyen al fenómeno de auto-recuperación, la preponderancia de cada uno depende no solamente de la composición de la muestra (de la fracción de fase líquida o entrecruzada) sino también de la amplitud y la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Cuando ambos mecanismos están presentes, la respuesta elástica de la fase entrecruzada comprime las cavidades acelerando el primer mecanismo de auto-recuperación.

Mediante ensayos de Electro-Creep-recovery (ECR) se pudo comenzar a caracterizar el efecto de deformación electrostática sobre la matriz elastomérica sujeta a un campo eléctrico intenso. Se encontró que la deformación asistida por cargas disminuye al aumentar la dureza para muestras dentro de la primera y segunda región de gel. Prueba de ello fueron las observaciones de electroluminiscencia.

Los estudios en frecuencia, por su parte, han abierto un interesante campo de estudio, respecto a los patrones de daño descritos de manera cualitativa en distintas microestructuras: líquidos, geles y sólidos elastoméricos. Estos trabajos están siendo continuados por otros grupos de investigación que han tomado estas referencias (S.J Dood, Leicester, UK; G.C. Montanari, Bologna, Italia; etc.).

Por último los resultados pudieron ser analizados mediante cambios en la dimensión fractal (DF), lo cual permitió cuantificar el daño eléctrico y en última instancia ser usado para cuantificar la transición entre ambos mecanismos estudiados. Así, el primer mecanismo de auto recuperación sería dominante siempre que  $DF \leq 1$ . Para valores de  $DF > 1$  dominaría el segundo mecanismo de recuperación. Para establecer la total validez de esta hipótesis se requieren medidas adicionales.

## *Publicaciones*

---

### **PUBLICACIONES INTERNACIONALES**

1. **Self-healing during Electrical Treeing: A Feature of the Two-phase Liquid-Solid Nature of Silicone Gels.**

L. M. Salvatierra, L. I. Kovalevski, P. L. Dammig Quiña, I. M. Irurzun, E. E. Mola, S. J. Dodd, L. A. Dissado. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. Vol. 23, No. 2. Editorial: American Physical Society. New York, Estados Unidos. Publicado en abril de 2016.

2. **The effect of grain size on the forces governing the dynamic behavior of electrostatically driven powder media.**

L. M. Salvatierra, P. L. Dammig Quiña, L. I. Kovalevski, I. M. Irurzun, E. E. Mola. PHYSICAL REVIEW E. Volumen 87. Tomo 6. Editorial: American Physical Society. New York, Estados Unidos. Publicado en junio de 2013.

### **PUBLICACIONES INTERNACIONALES CON REFERATO EN ANALES DE CONGRESOS**

**(artículos completos):**

1. **Effect of the field frequency during treeing tests in silicone polymers with different degree of crosslinking.**

L. I. Kovalevski, L. M. Salvatierra, P. L. Dammig Quiña, I. M. Irurzun, E. E. Mola, N. Chalashkanov, S. J. Dodd, L. A. Dissado. Año: 2015. *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - (CEIDP)*. Ann Arbor, MI, USA.

2. **Strain produced by electrostatic forces in electrical trees and its relationship with the elastic modulus of the polymer matrix**

N. Chalashkanov, S. J. Dodd, L. A. Dissado, L. M. Salvatierra, L. I. Kovalevski E. E. Mola. Año 2015. *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - (CEIDP)*. Ann Arbor, MI, USA.

**PUBLICACIONES CON REFERATO EN ANALES DE CONGRESOS (artículos completos):**

1. **Caracterización del Proceso de Curado en Elastómeros y Geles de Silicona de Uso Eléctrico.**  
L. I. Kovalevski, L. M. Salvatierra, L. Garaventa, R. M. Giordano, A. Correa, P. L. Dammig-Quiña, I. M. Irurzun a, E. E. Mola. Artículo completo enviado al Congreso SAM-CONAMET 21 al 24 de Octubre de 2014, Santa Fe, Santa Fe.
2. **Mecanismo de Electro-Creep-Recovery en un Gel de Silicona Dieléctrico.**  
L. M. Salvatierra, L. I. Kovalevski, P. L. Dammig Quiña, I. M. Irurzun, E. E. Mola, S. J. Dodd, L. A. Dissado. Artículo completo enviado al Congreso SAM-CONAMET 20 al 23 de Agosto de 2013, Iguazú, Misiones.
3. **Electrodinámica de Microesferas de Vidrio Sometidas a Campos Eléctricos Intensos AC/DC.**  
L. M. Salvatierra, G. Pérez Mitta, P. L. Dammig Quiña, L. I. Kovalevski, I. M. Irurzun, E. E. Mola. Artículo completo enviado al Congreso SAM-CONAMET 20 al 23 de Agosto de 2013, Iguazú, Misiones.
4. **Caracterización Mecánica y Química de un Gel de Silicona.**  
L. M. Salvatierra, L. Garaventa, A. Correa, L. Kovalevski, P. Dammig Quiña, I. Irurzun, E. Mola. Artículo completo aceptado en el Congreso CONAMET//SAM 22 al 26 de Octubre de 2012, Valparaíso, Chile.

**PRESENTACIONES EN REUNIONES CIENTÍFICAS (libro de resúmenes y presentación):**

1. **Autocurado Durante Arborescencia Eléctrica en Geles de Silicona.**  
L. I. Kovalevski, L. M. Salvatierra, P. L. Dammig Quiña , I. M. Irurzun, E. E. Mola, S. J. Dodd, L. A. Dissado . Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina. Merlo, Septiembre 2015, San Luis.
2. **Daño Eléctrico en Geles de Silicona con Distinto Grado de Entrecruzamiento.**  
L. I. Kovalevski, L. M. Salvatierra, L. Garaventa, A. Correa, P. L. Dammig Quiña, I. M. Irurzun, E. E. Mola. Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina. Iguazú, Septiembre 2013, Misiones.

**3. Mecanismo de autorecuperación y electro-creep-recovery en geles de silicona sometidos a ensayos de daño eléctrico.**

L. I. Kovalevski, L.M. Salvatierra, P. L. Dammig Quiña, I. M. Irurzun, E. E. Mola, S. Dodd, L. Dissado. XVIII Congreso Nacional de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Nacional. Rosario. Abril 2013.

**4. Comportamiento mecánico y eléctrico de un gel de Silicona empleado en el encapsulamiento de transistores de potencia tipo IGBT.**

L. M. Salvatierra, L. I. Kovalevski, P. L. Dammig Quiña, L. A. Herrea, I. M. Irurzun, E. E. Mola. Jornadas Reunión Anual del Departamento de Investigación de la Facultad de Química e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica Argentina. Revista “ENERGEIA. Cuaderno de Investigación N°10”, Diciembre 2012. ISSN 1668-1622. Artículo completo, no refereado.

**5. Respuesta mecánico-dinámica en un gel polimérico de uso eléctrico.**

L. Kovalevski, L. M. Salvatierra, L. Garaventa, A. Correa, P. Dammig Quiña, I. Irurzun, E. Mola. Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina. Villa Carlos Paz, Septiembre 2012, Córdoba.

**6. Árboles eléctricos de estructura fractal en resinas epoxi.**

L. I. Kovalevski, P. L. Dammig Quiña, L. M. Salvatierra, L. A. Herrera, I. M. Irurzun y E. E. Mola. 95ª Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina, Septiembre 2010, Malargüe, Mendoza.

## Anexo I

---

A continuación se detallan los scripts de Matlab utilizados para el procesamiento de las imágenes obtenidas durante el análisis de daño eléctrico presentado en el capítulo 4-4.

- 1. Este Script inicia la variable de control y extrae los fotogramas del video original usando la función dqtreeextract.**

```
function control = dqtreeinit(name)
control.name = name;
control.electrode.x = [];
control.electrode.y = [];
control.filter = true;
control.forig = true;
control.forigproc = true;
control.fBW = true;
control.fBWproc = true;
control.forigBW = true;
control.forigBWproc = true;
control.fall = true;
control.umbra1 = 0.9;
control.imbg = [];
control.fimg = [];
control = dqtreeextract(control);
control.fimg = imread('./temp/original/imagen-1.png');
control.imbg = rgb2gray(control.fimg);
[al, an] = size(control.imbg);
control.recproc.izq = 1;
control.recproc.sup = 1;
control.recproc.der = an;
control.recproc.inf = al;
control.first=1;
files = dir('./temp/original/imagen-*.png');
control.last = length(files);
clear('files');
```

- 2. Esta función es auxiliar a la primera. Script utilizado para la extracción de las imágenes (cuadros) a partir de los videos de daño eléctrico adquiridos con el diseño experimental descrito en el capítulo 2.**

```
function [control, status] = dqtreeextract(control)
mkdir('temp');
mkdir('./temp/original');
mkdir('./temp/BW');
mkdir('./temp/origproc');
mkdir('./temp/BWproc');
mkdir('./temp/origBW');
mkdir('./temp/origBWproc');
```

```

mkdir('./temp/all');
% Extraigo el video
[status, result] = system(['ffmpeg -i ' control.name ...
    './temp/original/imagen-%d.png']);
if status ~= 0
    error('Error al procesar el video');
end
% 2 - Extraigo la cantidad de fotogramas por segundo
system(['ffmpeg -i ' control.name]);
fps_ind = strfind(result, 'fps');
i = fps_ind(1) - 2;
while result(i) ~= ' '
    i = i - 1;
end
control.fps = str2double(result(i+1:fps_ind(1)-2));
clear('result', 'fps_ind');
control.extract = false;

```

### **3. Este Script se utiliza para determinar el umbral usado para pasar los fotogramas a blanco y negro.**

```

function res = dqcheck(control,img, umbral)
if control.extract == true
    error('Error: no se llamo a dqgetimbgb(...)');
end
res.imgorig = imread(['./temp/original/imagen-' num2str(img) '.png']);
res.imggray = rgb2gray(res.imgorig);
res.imgfilt = 255 - (control.imbgb - res.imggray);
res.imgbw = im2bw(res.imgfilt, umbral);
imshow([res.imggray; 255.*res.imgbw]);

```

### **4. Este función se utilizaba para colocar en la variable de control los valores obtenidos de la posición del electrodo punta y los márgenes para el proceso de cálculo.**

```

function control = dqsettreelectrode(control, x, y, varargin) %xi, ys, xd, yi)
if nargin == 3 || nargin == 7
    control.electrode.x = x;
    control.electrode.y = y;
else
    error('Error: argumentos incorrectos');
end
if nargin == 7
    control.recproc.izq = round(cell2mat(varargin(1))); %xi;
    control.recproc.sup = round(cell2mat(varargin(2))); %ys;
    control.recproc.der = round(cell2mat(varargin(3))); %xd;
    control.recproc.inf = round(cell2mat(varargin(4))); %yi;

```

end

**5. Script utilizado para el procesamiento de las imágenes de los árboles eléctricos. Los resultados de este análisis se encuentran en las figuras 4.4-4 y 4.4-5. Se obtienen imágenes en blanco y negro para el cálculo posterior de la dimensión fractal.**

```
function [res, control] = dqproctree(control)
if control.extract == true
    error('Error: no se llamo a dqgetimbgb(...)');
end

res.fotos = control.first:control.last;
total=length(res.fotos);
res.ext_y = zeros(1, total);
res.ext = zeros(1, total);
res.ext_py = zeros(1, total);
res.rdg = zeros(1, total);
res.imin = zeros(1, total);
res.imax = zeros(1, total);
res.v = zeros(total, 4);
res.m = zeros(1, total);
res.xcm = zeros(1, total);
res.ycm = zeros(1, total);
res.inter = zeros(1, total);
maxsup = control.recproc.inf;
maxinf = 1;
maxizq = control.recproc.der;
maxder = 1;
for i = control.first:control.last
    imgo = imread(['./temp/original/imagen-' num2str(i) '.png']);
    img = rgb2gray(imgo);
    img = 255 - (control.imbgb - img);
    img = im2bw(img, control.umbral);
    imwrite(img, ['./temp/BW/img_BW-' num2str(i) '.png'], 'png');
    imwrite(imgo, ['./temp/origproc/img_orig_proc-' num2str(i) '.png'], ...
        'png');
    imwrite(img, ['./temp/BWproc/img_BW_proc-' num2str(i) '.png'], 'png');
    if control.filter == true
        img = rgb2gray(imgo);
        img = 255 - (control.imbgb - img);
    else
        img = imgo;
    end
    end
    img = im2bw(img, control.umbral);
    imwrite(img, ['./temp/BW/img_BW-' num2str(i) '.png'], 'png');
```

```

% Calculo el centro de masas
acumulador_x = 0;
acumulador_y = 0;
masa = 0;

inferior = 0;
for x = control.recproc.izq:control.recproc.der
    for y = control.recproc.sup:control.recproc.inf
        if img(y, x) == 0
            acumulador_x = acumulador_x + x;
            acumulador_y = acumulador_y + y;
            masa = masa + 1;
            if x < maxizq
                maxizq = x;
            end
            if x > maxder
                maxder = x;
            end
            if y < maxsup
                maxsup = y;
            end
            if y > maxinf
                maxinf = y;
            end
            if y > inferior
                inferior = y;
            end
        end
    end
end
end

```

```

xcm = acumulador_x/masa;
ycm = acumulador_y/masa;

```

```

% Calculo los resultados
r = 0;
% rel = 0;
dmax = 0;
xx = 0;
yy = 0;
xy = 0;
extpi = 0;
for x = control.recproc.izq:control.recproc.der
    for y = control.recproc.sup:control.recproc.inf
        if img(y, x) == 0
            xircm = x - xcm;
            yircm = y - ycm;
            r = r + xircm*xircm + yircm*yircm;
            xirel = x - control.electrode.x;

```

```

        yirel = y - control.electrode.y;
        d = xirel*xirel + yirel*yirel;
        if d > dmax
            dmax = d;
            extpi = y - control.electrode.y;
        end
    end
%     rel = rel + d;
    xx = xx + yircm*yircm;
    yy = yy + xircm*xircm;
    xy = xy - xircm*yircm;
end
end
end
r = r/masa;
% rel = rel/masa;
[V, D] = eig([xx xy; xy yy]);
V = -V;
if V(2, 1) < 0
    V(2, 1) = -V(2, 1);
    V(2, 2) = -V(2, 2);
end

res.ext_y(i-control.first+1) = inferior - control.electrode.y;
res.ext(i-control.first+1) = sqrt(dmax);
res.ext_py(i-control.first+1) = extpi;
res.rdg(i-control.first+1) = r;
res.m(i-control.first+1) = masa;
res.xcm(i-control.first+1) = xcm;
res.ycm(i-control.first+1) = ycm;

if D(1, 1) < D(2, 2)
    res.imin(i-control.first+1) = D(1, 1);
    res.imax(i-control.first+1) = D(2, 2);
    res.v(i-control.first+1, :) = [V(:, 1)' V(:, 2)'];
    res.inter(i-control.first+1) = false;
else
    res.imin(i-control.first+1) = D(2, 2);
    res.imax(i-control.first+1) = D(1, 1);
    res.v(i-control.first+1, :) = [V(:, 2)' V(:, 1)'];
    res.inter(i-control.first+1) = true;
end
end
if masa > 0
    [x,y] = dqBresenham(res.xcm(i-control.first+1), ...
        res.ycm(i-control.first+1), 100*res.v(i-control.first+1, 1) ...
        + res.xcm(i-control.first+1), ...
        100*res.v(i-control.first+1, 2) + res.ycm(i-control.first+1));
    for p = 1:length(x)
        imgo(y(p), x(p), 3) = 255;
        imgo(y(p), x(p), 1:2) = 0;
        img(y(p), x(p), :) = 0;
    end
end

```

```

end
[x,y] = dqBresenham(res.xcm(i-control.first+1), ...
    res.ycm(i-control.first+1), 100*res.v(i-control.first+1, 3) ...
    + res.xcm(i-control.first+1), ...
    100*res.v(i-control.first+1, 4) + res.ycm(i-control.first+1));
for p = 1:length(x)
    imgo(y(p), x(p), 1) = 255;
    imgo(y(p), x(p), 2:3) = 0;
    img(y(p), x(p), :) = 0;
end
end
imwrite(imgo, ['./temp/origproc/img_orig_proc-' num2str(i) '.png'], ...
    'png');
imwrite(img, ['./temp/BWproc/img_BW_proc-' num2str(i) '.png'], 'png');
end

for i = control.first:control.last
    imgo = imread(['./temp/original/imagen-' num2str(i) '.png']);
    img = imread(['./temp/BW/img_BW-' num2str(i) '.png']);
    imgc(:, :, 1) = img(maxsup:maxinf, maxizq:maxder);
    imgc(:, :, 2) = img(maxsup:maxinf, maxizq:maxder);
    imgc(:, :, 3) = img(maxsup:maxinf, maxizq:maxder);
    img = uint8(imgc)*255;
    imgof = [imgo(maxsup:maxinf, maxizq:maxder, :) img];
    imwrite(imgof, ['./temp/origBW/img_origBW-' num2str(i) '.png'], 'png');
    imgo = imread(['./temp/origproc/img_orig_proc-' num2str(i) '.png']);
    img = imread(['./temp/BWproc/img_BW_proc-' num2str(i) '.png']);
    imgc(:, :, 1) = img(maxsup:maxinf, maxizq:maxder);
    imgc(:, :, 2) = img(maxsup:maxinf, maxizq:maxder);
    imgc(:, :, 3) = img(maxsup:maxinf, maxizq:maxder);
    img = uint8(imgc)*255;
    imgo = [imgo(maxsup:maxinf, maxizq:maxder, :) img];
    imwrite(imgo, ['./temp/origBWproc/img_origBW_proc-' num2str(i) ...
        '.png'], 'png');
    imwrite([imgof; imgo], ['./temp/all/img_all-' num2str(i) '.png'], ...
        'png');
end

system(['ffmpeg -r ' num2str(control.fps) ...
    '-start_number ' num2str(control.first) ...
    '-i ./temp/BW/img_BW-%d.png ' ...
    control.name(1:length(control.name) - 4) '_BW.mov']);
system(['ffmpeg -r ' num2str(control.fps) ...
    '-start_number ' num2str(control.first) ...
    '-i ./temp/origproc/img_orig_proc-%d.png ' ...
    control.name(1:length(control.name) - 4) '_proc.mov']);
system(['ffmpeg -r ' num2str(control.fps) ...
    '-start_number ' num2str(control.first) ...
    '-i ./temp/BWproc/img_BW_proc-%d.png ' ...
    control.name(1:length(control.name) - 4) '_BW_proc.mov']);

```

```

system(['ffmpeg -r ' num2str(control.fps) ...
'-start_number ' num2str(control.first) ...
'-i ./temp/origBW/img_origBW-%d.png ' ...
control.name(1:length(control.name) - 4) '_origBW.mov']);
system(['ffmpeg -r ' num2str(control.fps) ...
'-start_number ' num2str(control.first) ...
'-i ./temp/origBWproc/img_origBW_proc-%d.png ' ...
control.name(1:length(control.name) - 4) '_origBW_proc.mov']);
system(['ffmpeg -r ' num2str(control.fps) '-start_number ' ...
num2str(control.first) '-i ./temp/all/img_all-%d.png ' ...
control.name(1:length(control.name) - 4) '_all.mov']);
if control.forig == false
delete('./temp/original/imagen-*.png');
end
if control.forigproc == false
delete('./temp/origproc/img_orig_proc-*.png');
end
if control.fBW == false
delete('./temp/BW/img_BW-*.png');
end
if control.fBWproc == false
delete('./temp/BWproc/img_BW_proc-*.png');
end
if control.forigBW == false
delete('./temp/origBW/img_origBW-*.png');
end
if control.forigBWproc == false
delete('./temp/origBWproc/img_origBW_proc-*.png');
end
if control.fall == false
delete('./temp/all/img_all-*.png');
end
end

```

## 6. Este Script es función auxiliar de del scrip anterior.

```

function [linex, liney] = dqBresenham(x0, y0, x1, y1)
% Si la matriz es M x N
% ind = (x-1)*M+y
% x = ceil(ind/M)
% y = ind - M*(x-1)
x0 = round(x0);
y0 = round(y0);
x1 = round(x1);
y1 = round(y1);
dx = x1 - x0;
dy = y1 - y0;
if dy < 0
dy = -dy;
stepy = -1;
else

```

```

    stepy = 1;
end
if dx < 0
    dx = -dx;
    stepx = -1;
else
    stepx = 1;
end
x = x0;
y = y0;
k = 1;
linex(k) = x;
liney(k) = y;
if dx > dy
    p = 2*dy - dx;
    incE = 2*dy;
    incNE = 2*(dy - dx);
    while x ~= x1
        x = x + stepx;
        if p < 0
            p = p + incE;
        else
            y = y + stepy;
            p = p + incNE;
        end
        k = k + 1;
        linex(k) = x;
        liney(k) = y;
    end
else
    p = 2*dx - dy;
    incE = 2*dx;
    incNE = 2*(dx - dy);
    while y ~= y1
        y = y + stepy;
        if p < 0
            p = p + incE;
        else
            x = x + stepx;
            p = p + incNE;
        end
        k = k + 1;
        linex(k) = x;
        liney(k) = y;
    end
end
end

```

7. Esta función realiza el conteo de cajas y calcula la dimensión fractal así como también grafica la evolución de la dimensión fractal en función del tiempo.

```

function [n,r,df,er,cfun,goff,output]=dqboxcounting(image,varargin)
% Boxcounting: calcula la dimensión fractal sobre una imagen de escala de
%   grises
%
% Parámetros de entrada requerido:
%
% image: matriz de MxN conteniendo la imagen en escala de grises, donde
%   0 representa al color negro y 1 al color blanco
%
% Parámetros de entrada opcionales:
%
% ..,'val',n...: el valor n a considerar como parte de la imagen
%
% ..,'valex',n...: el valor a ser excluido (por defecto se excluye el 1)
%   de la imagen
%
% ..,'valinf',n...: se consideran los valores superiores o iguales a n
%   como parte de la imagen
%
% ..,'valsup',n...: se consideran los valores inferiores o iguales a n
%   com parte de la imagen
%
% Observación: los parametros anteriores son excluyentes entre si excepto
%   'valinf' com 'valsup'
%
% ..,'rinf',n...: tamaño inferior de caja a ser analizada (por defecto es
%   igual a 1
%
% ..,'rsup',n...: tamaño superior de caja a ser analizada (por defecto es
%   igual a la dimensión mayor de la imagen)
%
% ..,'rinfe',n...: tamaño inferior de caja a ser usada para el calculo de
%   la dimensión fractal (por defecto se usan percentiles)
%
% ..,'rsupe',n...: tamaño superior de caja a ser usada para el calculo de
%   la dimensión fractal (por defecto se usan percentiles)
%
% ..,'paso',n...: si n es un número es la diferencia entre dos tamaños de
%   cajas consecutivos (por defecto igual a 1).
%
% Observación: los valores anteriores deben ser valores enteros positivos,
%   en caso de no serlo seran redondeados al entero mas
%   proximo.
%
% ..,'plot',...: gráfico log-log del número de cajas vs tamaño de caja
%
% ..,'slope',...: gráfico de la evolución de la pendiente
%
% Parámetros de salida:

```

```

%
% n: vector conteniendo el conteo de cajas
%
% r: vector conteniendo los tamaños de cajas
%
% df: dimensión fractal calculada
%
% er: error de la dimensión fractal
%
% cfun: objeto cfit del calculo de la dimensión fractal
%
% goff: estructura conteniendo información de la calidad del calculo de
%     la dimensión fractal
%
% output: estructura conteniendo información del algoritmo de calculo
%         utilizado
if nargin < 1
    error('No se pasaron argumentos');
end
if ndims(image)~=2 || size(image,1)==1 || size(image,2)==1
    error('La matriz de entrada debe ser de NxM');
end
if ~isempty(find(image<0, 1)) || ~isempty(find(image>1, 1))
    error('La matriz de entrada debe contener valores en el intervalo [0,1]');
end
f=size(image,1);
c=size(image,2);
if f>c
    rsup=f;
else
    rsup=c;
end
rinf=1;
paso=1;
if nargin > 1
    opciones=varargin;
    ind=find(strcmp(opciones,'rinf'));
    if length(ind)>1
        error('Opción rinf duplicada');
    elseif length(ind)==1
        rinf=round(cell2mat(opciones(ind+1)));
        if ~isscalar(rinf) || rinf < 1
            error('El valor de rinf debe ser entero mayor o igual 1');
        end
        opciones(ind:ind+1)=[];
    end
    ind=find(strcmp(opciones,'rsup'));
    if length(ind)>1
        error('Opción rsup duplicada');
    elseif length(ind)==1

```

```

rs=round(cell2mat(opciones(in+1)));
if ~isscalar(rsup) || rs <= rinf || rs <= rsup
    error('El valor de rsup debe ser entero mayor que rinf y menor que la mayor
dimensión de la matriz a analizar');
end
rsup=rs;
opciones(ind:ind+1)=[];
end
ind=find(strcmp(opciones,'paso'));
if length(ind)>1
    error('Error opción paso duplicada');
elseif length(ind)==1
    paso=round(cell2mat(opciones(ind+1)));
    if ~isscalar(paso) || paso < 1
        error('Error paso debe ser entero mayor o igual a 1');
    end
    opciones(ind:ind+1)=[];
end
end
r=rinf:paso:rsup;
tipo=[];
if nargin>1 && ~isempty(opciones)
    ind=find(strcmp(opciones,'valex'));
    if length(ind)>1
        error('Error opción valex duplicada');
    elseif length(ind)==1
        valex=cell2mat(opciones(ind+1));
        if ~isscalar(valex) || valex<0 || valex>1
            error('Error opción valex fuera de escala');
        end
        opciones(ind:ind+1)=[];
        tipo='valex';
    end
    ind=find(strcmp(opciones,'val'));
    if length(ind)>1
        error('Error opción val duplicada');
    elseif length(ind)==1
        if ~isempty(tipo)
            error('Error la opción val es excluyente con valex, valinf y valsup');
        end
        tipo='val';
        val=cell2mat(opciones(ind+1));
        if ~isscalar(val) || val<0 || val>1
            error('Error opción val fuera de escala');
        end
        opciones(ind:ind+1)=[];
    end
    valinf=0;
    valsup=1;
    ind=find(strcmp(opciones,'valinf'));

```

```

if length(ind)>1
    error('Error opción valinf duplicada');
elseif length(ind)==1
    if ~isempty(tipo)
        error('Error la opción valinf es excluyente con valex y val');
    end
    tipo='valis';
    valinf=cell2mat(opciones(ind+1));
    if ~isscalar(valinf) || valinf<0 || valinf>1
        error('Error opción valinf fuera de escala');
    end
    opciones(ind:ind+1)=[];
end
ind=find(strcmp(opciones,'valsup'));
if length(ind)>1
    error('Error opción valsup duplicada');
elseif length(ind)==1
    tipo='valis';
    valsup=cell2mat(opciones(ind+1));
    if ~isscalar(valsup) || valsup<=valinf || valsup>1
        error('Error opción valsup fuera de escala');
    end
    opciones(ind:ind+1)=[];
end
end
if isempty(tipo)
    tipo='valex';
    valex=1;
end
n=zeros(1,length(r));
for ri=1:length(r);
    for i=1:r(ri):f
        ffinal=i+r(ri)-1;
        if ffinal>f
            ffinal=f;
        end
        for j=1:r(ri):c
            cfinal=j+r(ri)-1;
            if cfinal>c
                cfinal=c;
            end
            switch tipo
                case 'val'
                    ind=find(image(i:ffinal,j:cfinal)==val);
                case 'valex'
                    %ind=find(image(i:ffinal,j:cfinal)~=valex);
                    salir=false;
                    for ii=i:ffinal
                        for jj=j:cfinal
                            if image(ii,jj)<0.3

```

```

                %if image(ii,jj)~=valex
                    salir=true;
                    break;
                end
            end
            if salir==true
                break;
            end
        end
        case 'valis'
            ind=find(find(image(i:ffinal,j:cfinal)>=valinf)<=valsup);
        end
        %if ~isempty(ind)
            if salir==true
                n(ri)=n(ri)+1;
            end
        end
    end
end
end
if nargout>2
    rinfe=6;
    rsupe=round(rsup/3);
    if nargin>1 && ~isempty(opciones)
        ind=find(strcmp(opciones,'rinfe'));
        if length(ind)>1
            error('Error opción rinfe duplicada');
        elseif length(ind)==1
            rinfe=cell2mat(opciones(ind+1));
            indaux=find(r>rinfe);
            rinfe=indaux(1);
            if ~isscalar(rinfe) || rinfe<rinf || rinfe>rsup
                error('Error opción rinfe fuera de escala');
            end
            opciones(ind:ind+1)=[];
        end
        ind=find(strcmp(opciones,'rsupe'));
        if length(ind)>1
            error('Error opción rsupe duplicada');
        elseif length(ind)==1
            rsupe=cell2mat(opciones(ind+1));
            indaux=find(r>rsupe);
            rsupe=indaux(1)-1;
            if ~isscalar(rsupe) || rsupe<=rinfe || rsupe>rsup
                error('Error opción rsupe fuera de escala');
            end
            opciones(ind:ind+1)=[];
        end
    end
end
lr=log(r);
ln=log(n);

```

```

[cfun,goff,output]=fit(lr(rinfe:rsupe)',ln(rinfe:rsupe)', 'poly1');
coeff=coeffvalues(cfun);
df=-coeff(1,1);
er=confint(cfun,0.95);
er=-er(:,1);
if nargin>1 && ~isempty(opciones)
    ind=find(strcmp(opciones,'plot'));
    if length(ind)>1
        error('Error opción plot duplicada');
    elseif length(ind)==1
        p=predint(cfun,lr,0.95,'observation','off');
        loglog(r(1:rinfe),n(1:rinfe),'-b', ...
            r(rinfe:rsupe),n(rinfe:rsupe),'-g', ...
            r(rsupe:rsup),n(rsupe:rsup),'-b', ...
            r,exp(-df.*lr+coeff(1,2)),'-r',...
            r,exp(p),'r');
        opciones(ind)=[];
    end
    ind=find(strcmp(opciones,'slope'));
    if length(ind)>1
        error('Error opción slope duplicada');
    elseif length(ind)==1
        p=-diff(ln)./diff(lr);
        semilogx(r(1:rinfe),p(1:rinfe),'-b',...
            r(rinfe:rsupe),p(rinfe:rsupe),'-g',...
            r(rsupe:rsup-1),p(rsupe:rsup-1),'-b');
        opciones(ind)=[];
    end
end
end
if nargin>1
    if ~isempty(opciones)
        error('Opciones no reconocidas (se ignoran)');
    end
end
return

```

**8. Este Script permite recalculer la evolución de la dimensión fractal en forma rápida. No realiza el boxcounting ya que reutiliza los calculados en la ejecución previa cambiando los limites utilizados para el cálculo de la dimensión fractal.**

```

function [df, er] = dqcaldf(n, r, rinfe, rsupe)
rsup=r(length(r));
lr=log(r);
ln=log(n);
cfun=fit(lr(rinfe:rsupe)',ln(rinfe:rsupe)', 'poly1');
coeff=coeffvalues(cfun);
df=-coeff(1,1);

```

```
er=confint(cfun,0.95);
er=-er(:,1);
p=predint(cfun,lr,0.95,'observation','off');
loglog(r(1:rinfe),n(1:rinfe),'-b', r(rinfe:rsupe),n(rinfe:rsupe),'-g', ...
r(rsupe:rsup),n(rsupe:rsup),'-b', r,exp(-df.*lr+coeff(1,2)),'-r',...
r,exp(p),'r');
```

## *Agradecimientos*

---

Fueron muchas las personas que Dios puso en mi camino para hoy poder culminar esta etapa que conllevó un largo tiempo de labor, estudio y esfuerzo. Tal vez sea esta la oportunidad que me da la vida para detenerme un momento, encontrar la tranquilidad necesaria y poder agradecer a cada una de las personas que me acompañaron durante mi doctorado.

En primer lugar, mi más profundo agradecimiento al Dr. Lucas Matías Salvatierra porque, sin dudas, esta Tesis la he podido desarrollar gracias a su dirección constante y compromiso diario. Durante todos estos años no sólo me ha enseñado cuestiones relacionadas a la formación científica y docente sino también como persona, con la honestidad de sus consejos transmitidos en extensas charlas compartidas. Es la persona que me ha demostrado que si ponemos dedicación, esfuerzo y amor en nuestro trabajo siempre vamos a obtener buenos resultados sin importar cuanto tarden en llegar.

También a mi Directora, Isabel Irurzun por su buena predisposición y haberme brindado su tiempo en esta última etapa; cuyo incentivo y ánimo fueron determinantes para la culminar mi tesis.

A mis compañeros de trabajo del Grupo de Sistemas Complejos: Pablo, por haber colaborado y contribuido al desarrollo de mis experiencias en el laboratorio. A Sabrina y Víctor con quienes compartí de manera muy amena mis horas de trabajo y estudio en el laboratorio.

A Rodolfo Giordano de la Dirección Asesoramiento Tecnológico DAT de Santa Fe, por ser la persona que me recibió muchas mañanas en su oficina y dedicó mucho esfuerzo para la realización de ensayos indispensables en la realización de esta tesis.

Gracias también Lucía Garaventa, por tu excelente predisposición cada vez que necesitábamos hacer ensayos en el Servicio Geológico Minero Argentino. Porque sin dudarle haz dedicado muchas horas tu tiempo a mí trabajo y sin nada a cambio me abriste las puertas de tu casa.

A Julieta Thomas Mailland, Ma. Luz Riesgo, Ma. Clara Zalbajuaregui y Julie Maya Girón porque de forma muy generosa, sin conocerme, me hicieron parte de sus hogares.

Muchas gracias por el apoyo en todo momento y las innumerables charlas compartidas haciendo de mi estadía en la ciudad de La Plata una experiencia enriquecedora.

A Dana Loureiro, Daniela Bergara y Leonardo Pérez, mis compañeros de la Facultad de Química e Ingeniería, UCA-Rosario, por recibirme siempre con tanta alegría y abrazos cada vez que voy al laboratorio. Gracias por todo el ánimo brindado.

Gracias Alejandra Lubati por incentivar me en cada charla a finalizar esta etapa y por los consejos ofrecidos.

También quisiera agradecer al Ente Autárquico SUMAR por los permisos de estudios otorgados que me permitieron culminar esta etapa; y a mis compañeros por toda la motivación que me han transmitido en esta última etapa.

En el ámbito personal, quisiera recordar el apoyo de mis familiares y amigos...

Principalmente a mi madre, desde el comienzo de mi doctorado soñaba, una vez llegada esta etapa, con agradecerle por ser un ejemplo de persona a seguir, por enseñarnos a mis hermanos y a mí, la importancia de la educación y en especial por el amor que nos ha brindado. Hoy, me duele en el alma que esta felicidad se cubra con la tristeza de su reciente e impensada ausencia. A pesar de todo, estoy segura que alguna forma me estás acompañando y dando las fuerzas necesarias para lograr este objetivo tan esperado por vos también... gracias mami!

Agradezco a mi padre por haberme dado la vida. A mi hermano Esteban por cumplir como el mejor su rol de hermano mayor, acompañándome y escuchándome en todo momento. A mi hermano Leandro, por ayudarme en todo lo que fuera necesario, a Andrés por las vivencias compartidas y a Ma. Celeste por su apoyo y ánimo brindado durante este tiempo.

También a mis hermosos amigos que me regaló la vida: Anabel, Ana Paula, Ariana, Ma. Belén D., Ma. Belén S., Ma. Betania, Ma. Virginia K., Ma. Virginia T., Matías, Nadia y Noelia. Porque cada uno de ellos me ha demostrado que es incondicional. Parte de esta Tesis se la debo a ustedes, gracias por todas sus palabras de aliento, cariño permanente y fundamentalmente por estar siempre presentes.

Gracias Cintia y Amorina, mis nuevas vecinas y amigas, por con sus palabras me han ayudado que transitar este último período.

Quiero a agradecer al CONICET por la otorgación y el co-financiamiento de la beca. También a la Universidad Católica Argentina por haber aceptado co-financiar mi formación doctoral.

Finalmente quiero agradecer de modo especial al Dr. Francisco Casiello, Decano de la Facultad de Química e Ingeniería, UCA Campus Rosario, por sus consejos y por haber confiado desde el primer día en mí persona.