

**CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO
DE SPIN COATING**

SHAROON ISABEL TORO MOSQUERA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS
Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2006**

**CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO
DE SPIN COATING**

SHAROON ISABEL TORO MOSQUERA

**Trabajo de Grado presentado
como requisito parcial para optar el título de
Ingeniera Física**

**Director
ING. MARIO MILVER PATIÑO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS
Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2006**

Nota de Aceptación

Director :

Ing. Mario Milver Patiño
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Jurado:

Ing. Rubiel Vargas Cañas
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Jurado:

Dr. Carlos Alberto Rincón
Departamento de Física
Universidad del Cauca

Fecha de Sustentación: Popayán, _____ de _____ de 200_

*A mis Padres,
a mis hermanos
y a mi sobrinito Juan David*

AGRADECIMIENTO

Agradezco de manera sincera al Ingeniero Mario Milver Patiño, por todo su apoyo, ayuda y comprensión en la culminación de mi trabajo de grado.

A los profesores Msc. Claudia Villaquirán, al Ing. Germán Bacca y al Ing. Luis Felipe Idrobo (q.e.p.d.), quienes me apoyaron y me brindaron asesoría durante la elaboración de este trabajo de grado.

Al Dr. Héctor Sánchez y al Ingeniero Diego Orozco de la Universidad del Valle por su valiosa colaboración en la ejecución de este proyecto.

A los grupos de Instrumentación y Control I + D y al Grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca por hacerme parte de su grupo de investigación.

A mis compañeros y profesores que hicieron posible mi formación como ingeniera.

Finalmente quiero agradecer de manera especial a mis padres Marleny y Guillermo, por su apoyo y ayuda incondicional, por su esfuerzo y por haber creído en mí.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES SOBRE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS	2
2.1. Recubrimientos Cerámicos	2
2.2. Aplicaciones de los Recubrimientos Cerámicos	3
2.2.1. Aplicaciones eléctricas	3
2.2.2. Aplicaciones ópticas	4
2.3. Fabricación de Películas Delgadas	5
2.3.1 Técnicas de deposición de películas	5
2.3.1.1. Deposición física en fase vapor	6
2.3.1.2. Deposición química en fase vapor	6
2.3.1.3. Obtención de recubrimientos por sol - gel	6
2.3.1.4 Recubrimientos realizados por el método de Spin Coating	7
3. DISEÑO DEL SISTEMA SPIN COATING	10
3.1. Descripción del sistema	10
3.1.1. El sustrato	10
3.1.2. Disco	11
3.1.3. Lámina ajustable	12

	Pág.
3.1.4. Recipiente metálico	12
3.1.5. Caja metálica	13
3.1.6. Motor DC	13
3.1.7. Controlador	14
3.1.8. Sensor	15
3.1.8.1. Características del Sensor Efecto Hall OH090U	16
3.2. Acción de Control	17
3.3. Modelo Matemático	20
3.3.1 Función de Transferencia	24
3.3.2 Control Implementado	28
4. PRUEBA DEL EQUIPO Y OBTENCIÓN DE LA RESINA	29
4.1. Conformación de la resina	29
4.1.1 Precursor Polimérico	29
4.2 Caracterización de la Resina	32
4.3 Obtención de los recubrimientos	32
4.3.1 Preparación de los sustratos	33
4.3.2 Deposición del Recubrimiento	33
4.3.3 Sinterización del Recubrimiento (densificación)	34
5. ANALISIS DE RESULTADOS	36
5.1 Caracterización de la Resina	36
5.1.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	36

	Pág.
5.1.1.1 Sistema etilenglicol – ácido cítrico	36
5.1.1.2 Sistema etilenglicol - ácido cítrico - TEOS - TBT	38
5.1.1.3 Sistema etilenglicol - ácido cítrico - TEOS – TBT – NH ₄ OH	41
5.1.1.4 Tratamiento térmico de los sistemas	45
5.2 Microscopia Electrónica de Barrido	53
5.3 Características a destacar del Spin Coating sobre otros sistemas	64
6. CONCLUSIONES	67
7. BIBLIOGRAFÍA	68

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Etapas del proceso de Spin Coating.	8
Figura 3.1 Sustrato de acero 304 utilizado para hacer recubrimientos.	10
Figura 3.2 Discos	11
Figura 3.3 Recipiente metálico	13
Figura 3.4 (a) Motor DC referencia RS550. (b) Esquema del motor DC RS550.	14
Figura 3.5 Función cálculo de velocidad	16
Figura 3.6 Característica de un controlador proporcional.	19
Figura 3.7 Diagrama base del modelo matemático.	21
Figura 3.8 (a) Secciones eléctricas de un motor DC. (b) Sección mecánica de un motor DC	22
Figura 3.9 (a) Diagrama general del sistema. (b) Circuito general del motor DC	23
Figura 3.10 Diagrama de bloques del sistema.	24
Figura 3.11 Curva de ganancia.	26
Figura 3.12 Respuesta del sistema en lazo abierto ante una entrada escalón.	27
Figura 4.1 Diagrama Metodológico para conformar la resina viscosa.	30
Figura 4.2 Tratamiento térmico utilizado para sinterizar los recubrimientos.	35
Figura 5.1 Espectros infrarrojos correspondiente a: (a) Etilenglicol, (b) Ácido cítrico y (c) Mezcla etilenglicol - ácido cítrico.	37
Figura 5.2 Espectros Infrarrojos del sistema etilenglicol – ácido cítrico – TEOS – TBT para diferentes concentraciones de sílice – titanio: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50.	38

Figura 5.3	Espectros Infrarrojos del sistema etilenglicol – ácido cítrico – TEOS – TBT – NH ₄ OH para diferentes concentraciones de sílice – titanio: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50.	42
Figura 5.4	Espectros Infrarrojos de muestras tratadas térmicamente a 140 °C, durante 45 minutos correspondientes a las siguientes composiciones de Si:Ti: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50.	46
Figura 5.5	Espectros Infrarrojos de muestras tratadas térmicamente a 140°C, durante 1 hora y 30 minutos correspondientes a diferentes composiciones de Si:Ti: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50.	48
Figura 5.6	Espectros Infrarrojos de muestras tratadas térmicamente a 140 °C, durante 2 horas y 15 minutos correspondientes a diferentes composiciones de Si:Ti: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50.	49
Figura 5.7.	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 45 minutos. (a) Fotografía de la superficie del recubrimiento, (b) Espectro EDX del recubrimiento.	54
Figura 5.8	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 50/50, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos. (a) fotografía de la superficie del recubrimiento, (b) resultados del análisis con microsonda EDX.	56
Figura 5.9	Esquema correspondiente a un recubrimiento sobre un sustrato metálico.	57
Figura 5.10	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 2 horas y 15 minutos y posteriormente sinterizada. (a) zona del recubrimiento, (b) zona de la “isla”.	58-59
Figura 5.11	Esquema correspondiente al análisis espectral.	60
Figura 5.12	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 70/30, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos y posteriormente sinterizado.	60
Figura 5.13	Recubrimiento del sistema Si/Ti: 50/50, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos y luego sinterizada. Distribución del Si (a),Ti (b), C (c) y O (d).	61

Figura 5.14	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 70/30, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 45 minutos, indicando la distribución del Si (a), Ti (b).	62
Figura 5.15	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 50/50, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 2 horas y 15 minutos y sinterizada posteriormente.	63
Figura 5.16	Recubrimiento del sistema Si:Ti, 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 45 minutos y sinterizada posteriormente.	64
Figura 5.17	Curvas de impedancia compleja, en circuito abierto, de una chapa de acero 304 recubierta con películas de SiO ₂ – TiO ₂ con diferentes concentraciones de Si:Ti (a) sin recubrimiento (acero 304) (b) 90/10 (c) 70/30 y (d) 50/50.	65
Figura 5.18	Recubrimientos realizados por el método de Dip Coating. (a) Pieza completa. (b) Pieza cortada.	66

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla I	Características del motor DC RS550.	14
Tabla II	Composición en volumen de la cantidad de reactivos utilizados.	31

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el interés por implementar y mejorar los métodos para realizar recubrimientos de materiales se ha incrementado considerablemente, ya que es gran interés obtener recubrimientos de una forma rápida y económica haciendo posible una reducción de la etapa experimental, costos de producción y un mejor aumento en la calidad y confiabilidad del producto terminado.

El Spin Coating es un equipo que se utiliza para hacer este tipo de recubrimientos y es utilizado para el conformado de piezas como discos compactos, el conformado de capas antirreflectoras, display de pantalla líquida, dieléctricos/aislantes para la fabricación de microcircuitos, entre otras aplicaciones.

En el grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC) de la Universidad del Cauca, se realizan recubrimientos de materiales cerámicos previamente sintetizados por el método de Dip Coating. El equipo de Spin Coating fabricado dará la posibilidad de realizar el conformado de películas delgadas por otro método.

Por lo tanto es de interés construir un equipo de "Spin Coating" que permita realizar recubrimientos cerámicos con la misma precisión y confiabilidad de los equipos comerciales.

2. GENERALIDADES SOBRE RECUBRIMIENTO CERÁMICOS

En la vida cotidiana la corrosión de los metales es un problema que debemos prevenir y evitar ya que en ocasiones obliga a desechar nuestros utensilios o bien a limpiarlos o pintarlos frecuentemente para que se pueda aumentar su tiempo de vida útil.

Este problema es más evidente cuando los objetos están expuestos a un ambiente con exceso de humedad o corrosivo.

Una solución posible para minimizar el efecto de la corrosión, sobre todo en materiales, es aplicarle recubrimientos cerámicos que protejan el material y a la vez permitan modificar y/o mejorar algunas de sus propiedades mecánicas.

2.1. Recubrimientos Cerámicos

Los recubrimientos cerámicos, o las películas relativamente delgadas, de resinas y materiales inorgánicos representan una barrera protectora efectiva para el metal frente a la agresión del medio ambiente, reduciendo la corrosión del metal base y por lo tanto aumentando su tiempo de vida útil. La función principal del recubrimiento es conformar una barrera protectora efectiva contra la corrosión.

En todo tipo de recubrimiento se debe garantizar una barrera continua y completa ya que la porosidad y otros tipos de defectos que se puedan presentar, ocasionan un acelerado ataque localizado sobre el metal base.

Las películas protectoras suministran resistencia a la corrosión y/o a la abrasión, promueven la adhesión, y proporcionan pasivación [1]. Algunos de los procesos

utilizados para la obtención de recubrimientos son el sol-gel y el precursor polimérico [1]. Ellos se pueden conformar de manera sencilla sumergiendo la pieza, o sustrato, a recubrir en una disolución que contenga los iones que constituirán el recubrimiento (dip coating) [2] o se puede dispersar por centrifugado el sol o la resina obtenida de la disolución, sobre un sustrato que se mantiene en continua rotación (spin coating).

El término película hace referencia a materiales de espesores por debajo de 0.5 mm que se clasifican en películas delgadas y películas gruesas. Las primeras se utilizan para materiales de empaque (envolturas, bolsas para abarrotos y bolsas de basura), y las segundas para cubiertas y revestimientos, como por ejemplo cubiertas para piscinas y revestimientos para canales de irrigación.

Más de la mitad de las películas producidas hoy en día se hacen de polietileno, en su mayoría de baja densidad. El polipropileno, el cloruro de polivinilo y la celulosa regenerada (celofán) son otros materiales ampliamente utilizados, todos ellos son polímeros termoplásticos.

2.2. Aplicaciones de los Recubrimientos Cerámicos

Las aplicaciones de los recubrimientos cubren un amplio rango. Este incluye el uso de los recubrimientos en sistemas ópticos y electrónicos, para pasivación, en sistemas catalíticos, con porosidad controlada y para incrementar la resistencia de vidrios y cerámicos, entre otros [1].

2.2.1. Aplicaciones eléctricas

El uso de recubrimientos en aplicaciones eléctricas es un área de considerable importancia. Estos recubrimientos incluyen películas delgadas ferroeléctricas (FE), con funcionalidad enfocada a propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y

electroópticas. Estas películas son utilizadas como transductores, capacitores con constante dieléctrica alta, sensores de infrarrojo, obturadores ópticos y dispositivos de memoria no volátil [1].

Las películas de titanato, de gran interés científico y tecnológico, incluyen las de titanato de plomo (PbTiO_3), el titanato de circonio (PZT) y el titanato-zirconiolantano (PLZT), entre otros; la incorporación de diversos dopantes ha permitido obtener la clase mas versátil de perovskita [1].

2.2.2. Aplicaciones ópticas

Las aplicaciones ópticas de las películas obtenidas por rutas químicas también cubren un amplio rango, destacándose las siguientes:

Películas reflectivas. Usadas para reducir la pérdida de reflexión en la superficie de un medio óptico. En la fabricación de esos recubrimientos se utiliza la versatilidad inherente de los métodos químicos, en húmedo, para manipular la composición química y la microestructura de la película. Una variedad de recubrimientos reflectivos monocapa, se han estudiado destacándose los de Ta_2O_5 , SiO_2 - TiO_2 y SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - BaO ; tales recubrimientos han sido depositados tanto en plásticos como en vidrios [1].

Guías de onda planas. La mayoría de trabajos han sido enfocados hacia el sistema SiO_2 - TiO_2 . Las guías de ondas planas son usadas en circuitos ópticos integrados para generar rutas de señales, entre un punto de entrada y uno de salida, donde la luz es guiada a lo largo del plano de estos recubrimientos [1].

Recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectivos. Una variedad de recubrimientos coloreados y reflectivos han sido conformados utilizando métodos químicos húmedos. De particular interés, para mencionar, son los productos

comerciales fabricados por Schott Glaswerke y motores central Glass/Nissan. El producto Irox de Schott consiste en recubrimientos de $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ derivados de alcóxido los cuales son aplicadas en solución sobre láminas de vidrio y sirven como protección contra la abrasión y también provee zonas de alta reflectividad [1].

2.3. Fabricación de Películas Delgadas

2.3.1. Técnicas de deposición de películas

Es posible clasificar los métodos utilizados para la conformación de películas teniendo en cuenta el estado de la suspensión, si se encuentra en fase vapor o si es una suspensión en fase líquida. En la fase vapor se destacan las técnicas de plasma para la preparación de las películas delgadas utilizando métodos físicos o químicos, como lo es la deposición física en fase vapor (PVD) ó deposición química en fase vapor (CVD) siendo estos los más utilizados, sin embargo también se utilizan técnicas de pulverización o por abrasión [3]. En la fase líquida, existen métodos para obtener suspensiones líquidas como el método de sol-gel y por electroquímica, entre otros [4].

La elección de la técnica de deposición, para determinada aplicación, está definida por la funcionalidad de la película, el costo o el ritmo de producción disponible, las condiciones para el proceso, las limitaciones de temperatura de los sustratos, la uniformidad o consistencia del proceso y la compatibilidad con las operaciones previas y posteriores del proceso [4].

A continuación se describen algunas de las técnicas normalmente utilizadas para la deposición de películas.

2.3.1.1. Deposición física en fase vapor (PVD)

En esta técnica se parte de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación térmica con haz de electrones) o bombardeo con iones energéticos [5].

2.3.1.2. Deposición química en fase vapor (CVD)

En esta técnica, se parte de directamente de los gases (a veces en forma líquida que pasan a estado vapor) los cuales mediante descomposición térmica o electromagnética dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato [5].

2.3.1.3. Obtención de recubrimientos por sol.- gel

Este proceso se basa en la polimerización de especies químicas en estado líquido (sol) a baja temperatura. El sol es un sistema constituido por una fase dispersa de partículas coloidales (1 – 1000 nm) en líquidos. En este proceso se dan principalmente reacciones de hidrólisis y policondensación que originan especies polinucleares, oligómeros, que ocasionan aumento en el valor de la viscosidad del sol hasta alcanzar un estado gelatinoso (gel) [6].

Existen varias formas de preparación de materiales vía sol – gel, las más comunes son: (1) precipitación de polvos cerámicos mediante el cambio del pH. (2) Preparación de un gel mediante la unión de partículas coloidales y posterior conformación de un cerámico poroso. (3) Preparación de un gel por polimerización de unidades individuales de oligómeros.

Para aplicar la suspensión o el sol sobre el sustrato, existen varios métodos que permiten hacerlo en forma controlada, es decir, regulando el espesor de la película

a través del ajuste de variables bien definidas, típicas de cada método. Entre los métodos se destacan el Dip Coating que consiste en sumergir el sustrato en el sol durante un tiempo y luego se lo extrae a velocidad controlada. También se tiene el método de Slip Casting, que es similar al Dip Coating, pero se aplica a sustratos porosos. Por otro lado, existe otro método llamado Spin Coating que, a diferencia de los dos métodos anteriormente mencionados, produce películas más homogéneas.

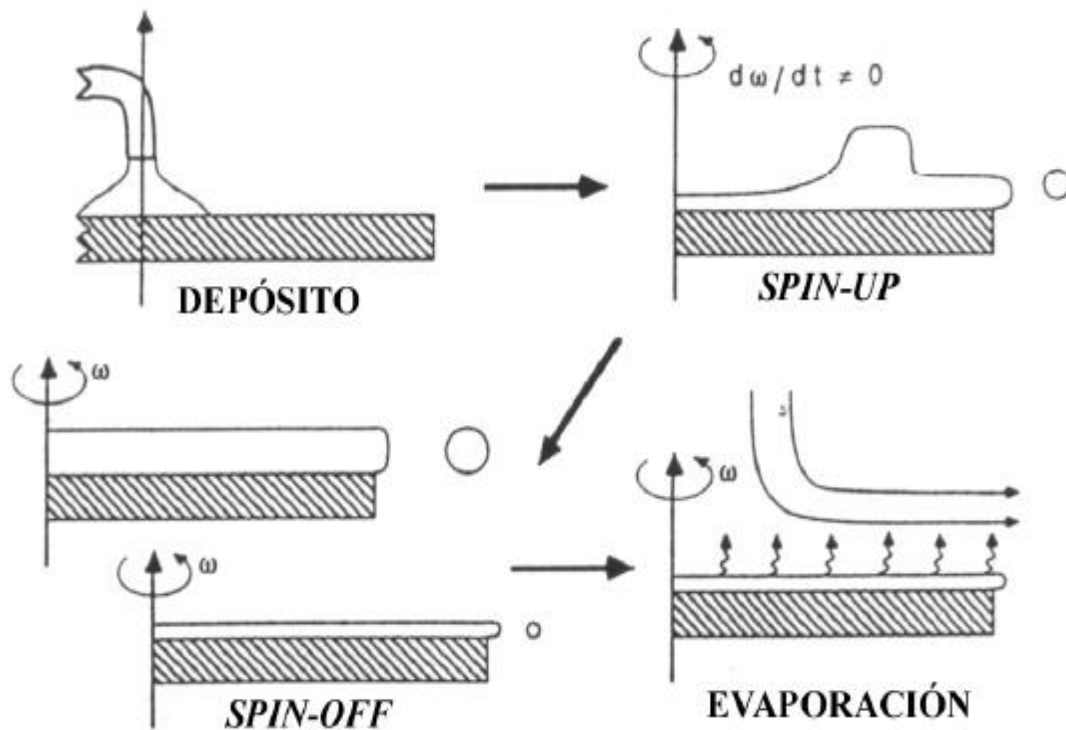
2.3.1.4 Recubrimientos realizados por el método de Spin Coating

El proceso se divide en cuatro etapas (Figura 1), que son: *i) Depósito*: Consiste en colocar un exceso de sol sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria. Normalmente se usa una cantidad suficiente de solución para prevenir la discontinuidad en la capa ocasionada por el secado de la solución antes de que alcance el borde del sustrato. *ii) "Spin-up"*: el sustrato se acelera hasta que alcanza la velocidad final de rotación. Como las fuerzas rotacionales son transferidas hacia arriba a través del fluido, este forma ondas que fluyen hacia el borde del sustrato por la fuerza centrífuga, obteniéndose una capa completamente uniforme. *iii) "Spin-off"*: da lugar donde la solución que llega al borde se elimina en forma de gotas a medida que la película se adelgaza. La velocidad de eliminación del exceso de la solución disminuye a medida que la película adelgaza porque cuando más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad, ésta etapa tiene lugar aproximadamente 10 segundos después del "spin-up". *iv) Evaporación*: si bien la evaporación ocurre prematuramente, se forma una capa sólida en la superficie del fluido que impide la evaporación del solvente atrapado bajo ella, tal que cuando actúa la fuerza centrífuga, el solvente atrapado ocasiona defectos en la capa. Para solventes poco volátiles la evaporación pasa a ser el principal mecanismo de remoción de la

solución y de adelgazamiento de la película sólo cuando el *spin-off* se hace muy lento.

En la figura 2.1 se muestran los pasos descritos anteriormente.

Figura 2.1 Etapas del proceso de Spin Coating



A diferencia del *Dip Coating*, el Spin Coating produce películas que tienden a uniformar su espesor durante el *spin-off*, mientras la viscosidad no dependa de la fuerza de deslizamiento y sea homogénea sobre todo el sustrato. La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas inerciales distintas a la centrífuga.

El espesor de una película inicialmente uniforme durante el *spin-off* se describe por la ecuación (2.1), donde h_0 es el espesor inicial, t es el tiempo y ω la velocidad angular; ρ la densidad y η la viscosidad. Las películas que no son inicialmente uniformes, tienden a alcanzar este espesor uniforme a tiempos mayores.

$$h(t) = h_0 / (1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2} \quad (2.1)$$

Cuando la película se hace muy delgada su espesor sigue disminuyendo, pero controlado ahora por la evaporación. La rotación del sustrato con velocidad constante hace que la evaporación del solvente, y por ende el espesor, sea muy uniforme.

3. DISEÑO DEL SISTEMA SPIN COATING

3.1. Descripción del sistema

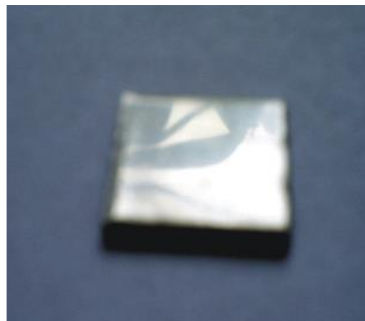
A la hora de fabricar recubrimientos cerámicos o películas delgadas se debe pensar en utilizar un método adecuado para su conformado; el Spin Coating es una excelente opción en el momento de escoger ya que es un equipo de fácil manejo y además permite conseguir recubrimientos con buenas características.

Para obtener un buen recubrimiento se deben tener en cuenta lo siguiente:

3.1.1. El sustrato

Es la pieza donde se deposita la resina, por lo tanto es la pieza que juega el papel más importante al hacer el recubrimiento.

Figura 3.1. Sustrato de acero 304 utilizado para hacer recubrimientos.



En la obtención de recubrimientos cerámicos funcionales es muy importante prestar atención a la naturaleza del sustrato donde se va a depositar la película,

además se debe tener en cuenta las condiciones a las que se conforma y deposita la misma.

En este trabajo, se utilizó un sustrato de acero inoxidable de serie 304 cortados en trozos cuadrados de 1 cm^2 de área. También se pueden utilizar sustratos de diferentes materiales como aluminios, cerámicas y polímeros (plásticos), la elección se debe tomar considerando las restricciones de aplicación (masa de la pieza, resistencia a la deformación, al calor y la capacidad de conducir la electricidad), si no se puede seleccionar materiales resistentes a la corrosión entonces deben protegerse.

3.1.2. Disco

Es la parte del equipo que sujeta el sustrato, por tanto tiene una geometría especial.

Figura 3.2. Discos.



El disco diseñado en este trabajo está conformado por varias piezas, como se muestra en la figura 3.2. Para el sistema se elaboró un disco de acero inoxidable con un diámetro de 5 cm de diámetro y 2 mm de espesor provisto de un eje fijo del mismo material de 4 cm de longitud, que se acopla al eje del motor mediante 4

prisioneros, se eligió acero inoxidable para su construcción porque permite a pesar de ser un material bastante duro, se puede tallar más fácilmente favoreciendo el acople a la hora de ensamblar el sistema; a este disco, se le acopla otro disco de aluminio de igual diámetro y de 3 mm de espesor; este disco a su vez, está dividido en dos partes iguales provistas cada una de una ranura rectangular de 1 cm por 0.5 cm situada en el centro de cada corte que al unirlos forman una cavidad cuadrada de 1 cm de lado. Los dos discos se acoplan mediante dos tornillos estrella. Se eligió aluminio por ser más liviano que el acero y así evitar que motor soporte demasiado peso.

Se optó por construir dos discos con las anteriores especificaciones para facilitar la manipulación del sustrato a recubrir y la limpieza del sistema al terminar el proceso de recubrimiento.

3.1.3. Lámina ajustable

Es una lámina en forma de L elaborada en aluminio de 4cm de longitud fijada a 4 cm del eje del motor y cumple con la función de sostener el sensor magnético.

3.1.4. Recipiente metálico

El recipiente metálico cumple con varias funciones, entre ellas proteger al usuario del posible contacto con la resina en el momento de hacer el recubrimiento. El recipiente metálico cuenta además con una tapa del mismo material que tiene un empaque plástico que asegura la hermeticidad del sistema. El recipiente y la tapa metálica están asegurados a presión ya que está provisto de una válvula metálica que cumple con la función de brindar la posibilidad de someter el conjunto a algún sistema de vacío.

El recipiente metálico que se utilizó para soportar el sistema es de aluminio y tiene un diámetro de 13,5 cm y una profundidad de 6 cm.

Figura 3.3. Recipiente metálico



3.1.5. Caja metálica

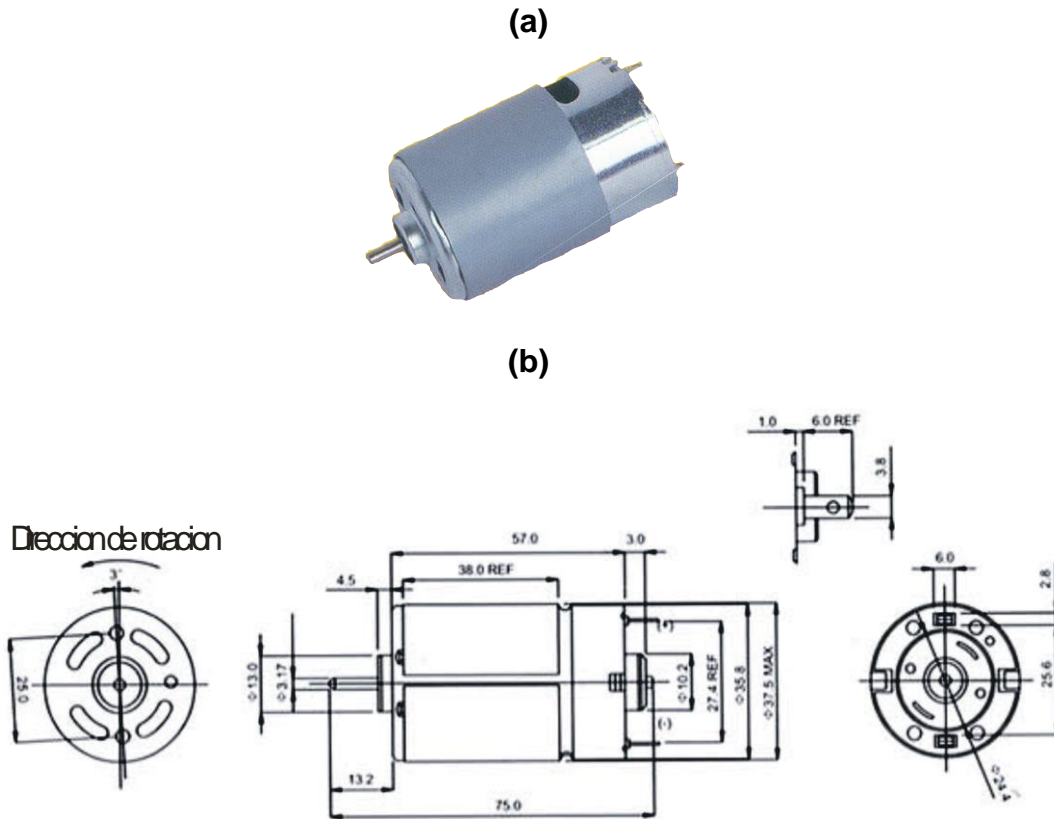
El equipo cuenta con una caja metálica de 16,5 cm de largo por 15,5 cm de ancho y 10,4 cm de alto, que cumple con la función de contener y proteger parte de los componentes electrónicos del sistema.

3.1.6. Motor DC

En este trabajo se utilizó un motor DC de referencia RS550 que trabaja en un voltaje que oscila entre 3.6 y 24 voltios y alcanza velocidades entre 3000 y 24000 rpm.

A continuación en la figura 3.4 se puede observar el motor DC utilizado con el esquema desarrollado por el fabricante.

Figura 3.4. (a) Motor DC referencia RS550. (b) Esquema del motor DC RS550



A continuación se muestran las características establecidas por el fabricante:

Tabla I. Características motor DC RS550

MODELO	Voltaje (VDC)		Sin carga		Tasa de carga					Torque gcm
	Alcance	Prueba	Vel.	I	Vel.	I	moment	Potencia	Eficienc.	
			rpm	mA	rpm	A	gcm	W	%	
SX- RS550	3-9	7.2	18200	1.8	15800	14	400	64	64	3050
	6-24	12	6850	0.12	5450	1.2	300	16.7	63	1945
	6-18	12	15600	0.8	13150	8.3	500	67.5	67.7	3310

3.1.7. Controlador

Un controlador automático compara el valor de salida de un sistema con el de entrada, siendo la salida el valor real y la entrada el valor deseado, en este caso se intenta controlar la velocidad del motor, también determina la desviación del valor deseado y produce una señal de control que reducirá dicha desviación a cero o a un valor tolerable.

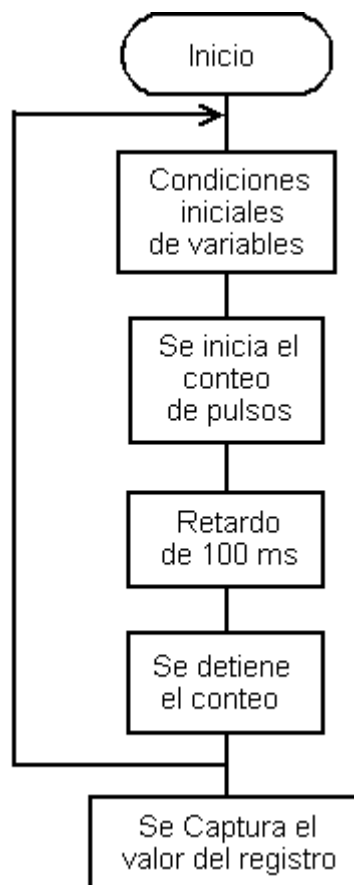
El controlador está implementado en un microcontrolador 18F452 que nos ofrece un alto desempeño ya que este tiene incorporadas muchas características especiales como lo es PWM (Modulación por ancho de pulso), conteo de pulsos, comunicación con el PC mediante el protocolo RS232; reduciendo al máximo el número de componentes externos que desempeñan las mismas funciones. Una de las funciones principales de este microcontrolador es tomar la señal proveniente del usuario (PC) y la señal del sensor y realizar la diferencia para posteriormente tomar la acción de control (PWM).

3.1.8. Sensor

El sensor o elemento de medición, es un dispositivo que registra una señal física y la transforma en una señal eléctrica. Este elemento esta en la trayectoria de alimentación del sistema en lazo cerrado. El punto de ajuste del controlador debe convertirse en una entrada de referencia con las mismas unidades que la señal de realimentación del sensor o elemento de medición. Para este proyecto se optó por sensar la velocidad con un sensor de efecto Hall OH090U. Este elemento funciona como un interruptor que trabaja en colector abierto y su funcionamiento básico es generar pulsos digitales, unos (1) y ceros (0) cuando se presenta un flujo magnético frente a el. Esta señal es leída por el microcontrolador mediante el

módulo contador de pulsos; básicamente el cálculo de velocidad se realiza como se explica en el siguiente diagrama de flujo.

Figura 3.5. Función cálculo de velocidad



3.1.8.1. Características del sensor de Efecto Hall OH090U

El sensor utilizado para la construcción del equipo consta de las siguientes características:

- Cuenta con operaciones de swicheo sin contacto.
- La amplitud de salida es constante cuando se swichea a frecuencias que van desde DC a 200kHz.
- Trabaja con niveles de salida y provee corrientes superiores a 21mA de corriente de drenador esto le permite manejar directamente cargas TTL y amplios rangos de voltaje de 4.5 a 24V.
- Trabaja en dos modos, unipolar y bipolar; en modo bipolar el chip pasa a ON (nivel lógico cero) en presencia de un flujo magnético de polo sur y torna a OFF (nivel lógico uno) cuando no está presente ningún campo magnético. Estas características hacen este sensor ideal para aplicaciones donde no se pueden hacer mediciones por contacto directo con el sistema a medir.
- Trabaja en condiciones adversas como suciedad o humedad.
- Tiene capacidad de conectar hasta 7 cargas TTL.

3.2. Acción de Control

Una aproximación directa al diseño del controlador es implementar una función del controlador, $G_c(s)$, simplemente como un control proporcional como un factor de ganancia ajustable, K_o .

Si el sistema es estable y K_o es suficientemente elevada, se crea una situación deseable porque las características de $Y(s)/R_L(s)$ son fuertemente dependientes de $1/H(s)$. Obsérvese que si $G_c(s)$ es igual a K_o , entonces

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{KG_p(s)}{1 + K_o G_p(s)H(s)}, \quad (3.1)$$

y si $|K_0 G_p(s)H(s)| \gg 1$, entonces

$$\frac{Y(s)}{R_L(s)} = \frac{1}{H(s)}. \quad (3.2)$$

En la medida que esto pueda ser realizado de forma práctica, $1/H(s)$ es una expresión de la función de transferencia ideal que relaciona $R_L(s)$ con $Y(s)$, y sucede que la realización de esta función de transferencia ideal se logra potencialmente mediante un aumento de K_0 . Sin embargo un aumento sustancial en K_0 conduce normalmente a un deterioro en la estabilidad.

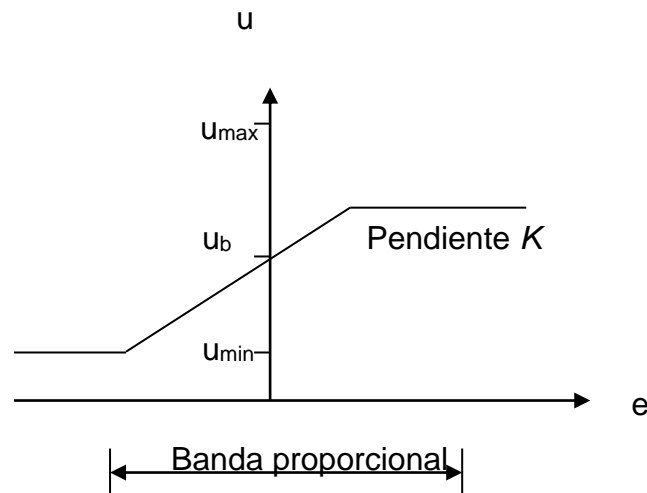
Si se puede conseguir una función del controlador de forma que mejore la estabilidad inherente de un sistema, se suaviza el conflicto entre la estabilidad relativa y la ganancia del lazo, y el diseñador tiene una oportunidad de obtener mejoras en un amplio rango de las características de comportamiento. La mejora puede estar dirigida hacia un conjunto de especificaciones del comportamiento, tal como logra una constante de error en estado estacionario específica mientras se mantiene un tiempo de asentamiento suficientemente pequeño. Un incremento en la dependencia de $1/H(s)$ se asocia también con una reducción en los efectos observados de fenómenos no lineales. Si la ganancia de lazo es alta y la realimentación es una función de transferencia lineal (descrita por $H(s)$), una dependencia creciente de $1/H(s)$ tiende a enmascarar ciertas características no lineales de la planta.

Como la ganancia no aumenta necesariamente de forma que afecte de la misma forma a todas las partes del rango de frecuencias, el carácter de la función en lazo abierto puede ser modificado de forma que enfatice objetivos particulares. Así puede conseguirse un aumento en la ganancia de forma que se amplíe el ancho de banda, y este tipo de cambio se observa como una respuesta transitoria más rápida. Otra posibilidad consiste en modificar la función de ganancia en lazo

abierto en la región en la que w tiende a cero, por tanto se altera la capacidad de seguimiento bajo condiciones de estado estacionario.

La razón por la que en las acciones de control como control on-off resulta en oscilaciones es que el sistema sobreactúa cuando ocurre un pequeño cambio en el error que hace que la variable manipulada cambie sobre su rango completa. Este efecto se evita en el control proporcional al error de control cuando estos son pequeños. La figura 3.6 muestra la característica de un controlador proporcional. De esta manera, el controlador está caracterizado por la función no lineal $u=f(e)$, dependiente del error de control.

Figura 3.6. Característica de un controlador proporcional. La entrada es el error de control e y la salida es la señal de control u .



Para describir la característica del controlador proporcional se debe dar los límites u_{\max} de la variable de control. El rango lineal puede ser especificado, ya sea, por la pendiente dada en la curva característica (ganancia k del controlador) o, bien, por el rango donde la curva característica es lineal (conocida como banda proporcional b_p). Este rango está normalmente centrado alrededor de la

referencia. La banda proporcional y la ganancia del controlador están relacionadas a través de:

$$u_{\max} - u_{\min} = Kb_p$$

(3.3)

Normalmente se asume que $U_{\max} - U_{\min} = 100\%$, lo cual implica que,

$$K = \frac{100}{b_p}$$

(3.4)

Se puede ver que un controlador proporcional actúa como un controlador on-off cuando los errores de control son grandes.

En el caso de un controlador proporcional puro, la ley de control se reduce a:

$$u(t) = Ke(t) + u_b \tag{3.5}$$

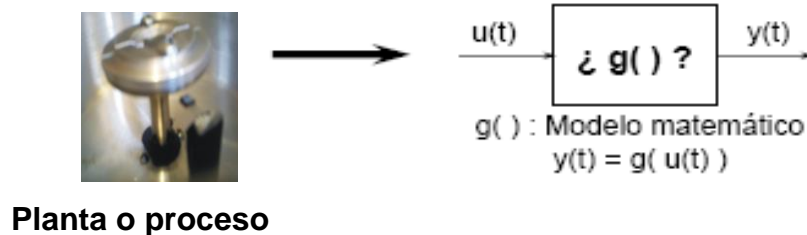
La acción de control es simplemente proporcional al error de control. La variable u_b es una señal de polarización o un reset. Cuando el error de control e es cero, la variable de control toma el valor $u(t)=u_b$. La polarización u_b a menudo se la fija en $(u_{\max} + u_{\min})/2$, pero, algunas veces, puede ser ajustada manualmente de forma que el error de control en estado estacionario sea cero en una referencia dada.

3.3. Modelo Matemático

Para realizar un sistema de control es conveniente disponer de un modelo matemático de la planta o proceso que permita diseñar el controlador adecuado.

El modelo matemático es un conjunto de ecuaciones que intentan aproximar el efecto que tienen unas variables (entradas: U) sobre otras variables (salidas: Y) en un sistema a lo largo del tiempo.

Figura 3.7. Diagrama base de modelo matemático



El modelo siempre es una aproximación y supone un compromiso entre exactitud y sencillez.

Entre los métodos de obtención del modelo matemático se tiene el analítico y el experimental.

El método analítico consiste en estudiar la constitución de la planta y se aplican las leyes físicas que caracterizan sus componentes para formular las ecuaciones del modelo. Para aplicarlo es necesario conocer los componentes que forman el sistema y el funcionamiento de los mismos.

El método experimental consiste en someter al sistema a pruebas en las variables de entrada y observar el comportamiento de las salidas, tratando de establecer las

ecuaciones que determinarían ese mismo comportamiento. El sistema se observa como una “caja negra” sometida a pruebas, sin conocer sus componentes.

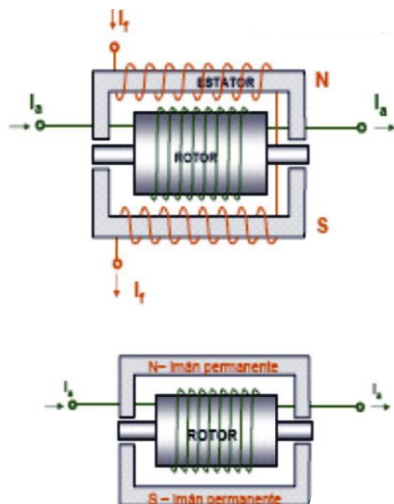
Habitualmente los modelos matemáticos se expresan mediante una ecuación diferencial (o en diferencias) de orden n , en sistemas de ecuaciones diferenciales (o en diferencias) de primer orden o mediante la Transformada de Laplace o Transformada Z.

Luego, analizando la sección mecánica y eléctrica de un motor de corriente continua se puede dar paso al desarrollo del método analítico del mismo.

Se tiene entonces de la parte mecánica de motor que se divide en estator y rotor donde el estator representa la zona estática donde se genera el campo magnético y el rotor representa la zona móvil donde se genera el campo eléctrico.

Figura 3.8. Secciones de un motor DC. (a) eléctrica, (b) mecánica.

(a)



(b)

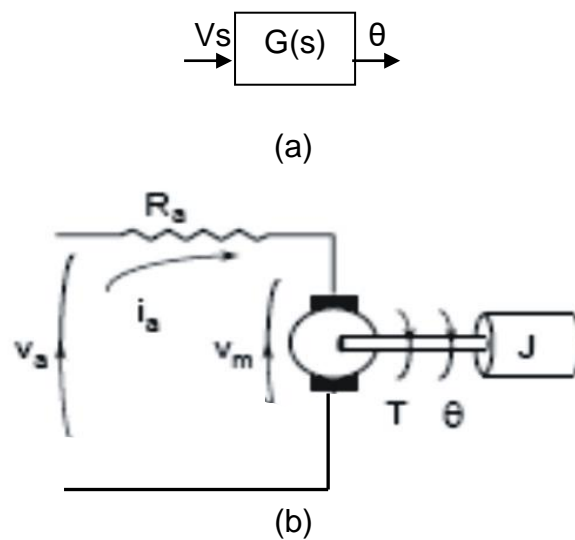


Por otro lado analizando la sección eléctrica de la planta que se divide en inductor e inducido donde el inductor representan los bobinados que generan el campo

magnético y el inducido que representan los bobinados que generan el campo eléctrico.

Ahora bien, se puede apreciar en la figura 3.9 el diagrama y el circuito general del sistema.

Figura 3.9. (a) Diagrama general del sistema. (b) Circuito general de motor DC



Dado el motor de corriente directa (DC), se tiene como entrada : $V_a(t)$ y como salida : $\theta(t)$, ahora, el par generado estará dado por:

$$K_1 \cdot i_a(t) \tag{3.6}$$

y el par resistente por:

$$J \frac{d^2\theta(t)}{dt^2} \tag{3.7}$$

Entonces, se tiene que:

[1] El equilibrio de pares: $J \frac{d^2\theta(t)}{dt^2} = K_1 \cdot i_a(t)$

(3.8)

[2] La tensión generada: $v_m(t) = K_2 \cdot \frac{d\theta(t)}{dt}$

(3.9)

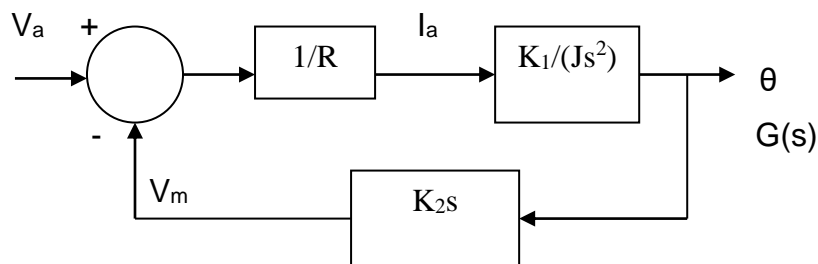
[3] Circuito eléctrico: $v_a(t) = R \cdot i_a(t) + v_m(t)$

(3.10)

$$\left\{ \begin{array}{l} i_a(t) = \frac{v_a(t) - v_m(t)}{R} \\ J \frac{d^2\theta(t)}{dt^2} = K_1 \cdot i_a(t) \\ v_m(t) = K_2 \cdot \frac{d\theta(t)}{dt} \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} I_a(s) = \frac{V_a(s) - V_m(s)}{R} \\ Js^2\theta(s) = K_1 \cdot I_a(s) \\ V_m(s) = K_2 \cdot s \cdot \theta(s) \end{array} \right. \quad (3.11)$$

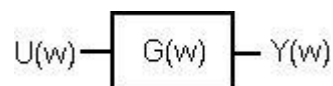
Luego de hacer un análisis matemático, se puede construir el diagrama de bloques del sistema, como se aprecia en la figura 3.10.

Figura 3.10. Diagrama de bloques de sistema



3.3.1. Función de Transferencia

La Función de Transferencia expresa únicamente la relación entre la entrada y la salida, sin relación con otras variables internas.



En el motor de DC se puede obtener una única ecuación diferencial (de orden superior) a partir del sistema de ecuaciones:

$$\frac{JR}{K_1} \frac{d^2\theta(t)}{dt^2} + K_2 \frac{d\theta(t)}{dt} = v_a(t) \quad (3.12)$$

Utilizando la transformada de Laplace:

$$\frac{JR}{K_1} s^2\theta(s) + K_2 s\theta(s) = V_a(s), \quad (3.13)$$

haciendo, $K_m = \frac{1}{K_2}$ y $\tau_m = \frac{JR}{K_1 K_2}$,

la función de transferencia se transforma en:

$$\frac{\theta(s)}{V_a(s)} = \frac{1}{\frac{JR}{K_1} s^2 + K_2 s} = \frac{K_m}{s(\tau_m s + 1)} \quad (3.14)$$

Luego, la relación entre la tensión V_a y la posición angular del motor está calculada como:

$$\frac{\theta(s)}{V_a(s)} = \frac{K_m}{s(T_m s + 1)} \quad (3.15)$$

donde la velocidad angular es:

$$\omega(t) = \frac{d\theta(t)}{dt} \quad \Rightarrow \quad \omega(s) = s\theta(s)$$

La función de transferencia para el control de la velocidad es:

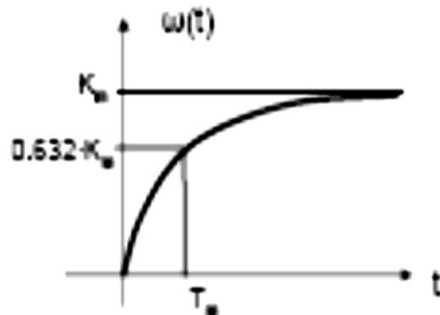
$$\frac{\omega(s)}{V_a(s)} = \frac{K_m}{T_m s + 1} \quad (3.16)$$

Si la entrada es un escalón unitario, la salida (velocidad) se puede calcular fácilmente aplicando la transformada inversa:

$$\omega(t) = K_m \left(1 - e^{-\frac{t}{T_m}} \right) \quad (3.17)$$

A continuación obsérvese la curva de ganancia del sistema.

Figura 3.11. Curva de ganancia



Dado que la magnitud y el ángulo de la función de transferencia obtenida, representan la ganancia y el desfase, y las técnicas que se utilizan este modelo es lo que se conoce como técnica de respuesta en frecuencia. El sistema estudiado en este trabajo es netamente estable por tanto utilizando la técnica de respuesta en frecuencia, los márgenes de ganancia y de fase proporcionan medidas de la estabilidad relativa. Teniendo en cuenta la función de transferencia del sistema y las características del mismo, se obtiene la respuesta en lazo abierto ante una entrada escalón. Ver la figura 3.12.

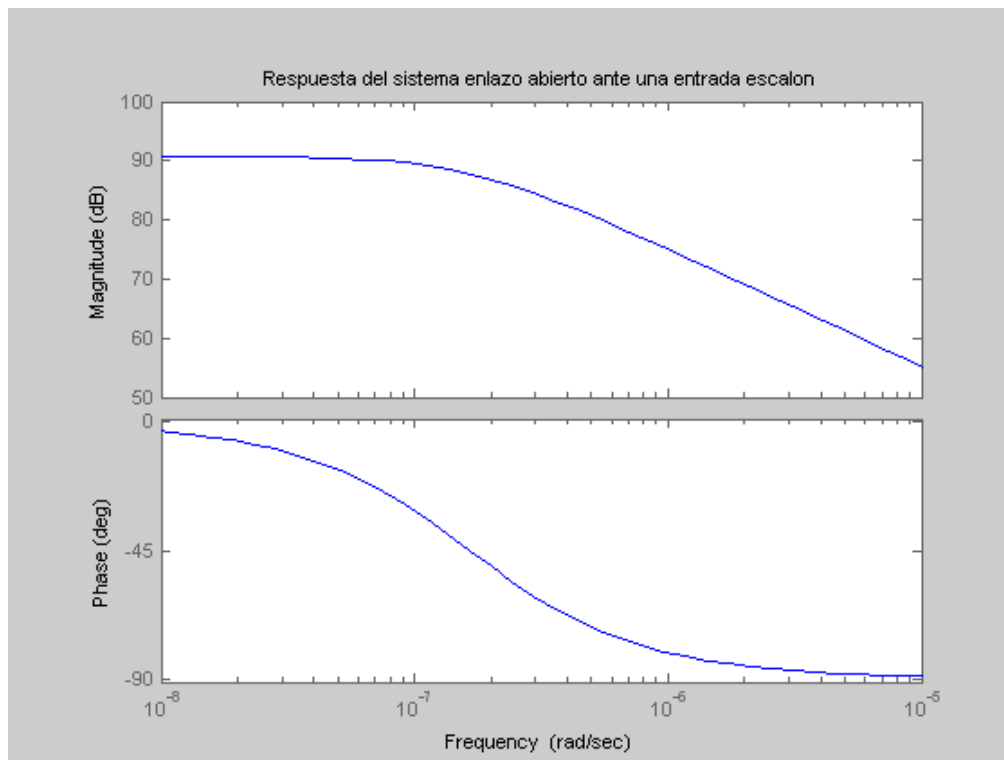
Analizando la figura de respuesta en frecuencia ante una entrada escalón, se puede apreciar que cuando hay un incremento en la ganancia, se puede observar un deterioro en la estabilidad del sistema. Al mejorar la estabilidad inherente del

sistema, se suaviza el conflicto que existe entre la estabilidad relativa y la ganancia en lazo abierto.

Si la ganancia en lazo abierto es alta y la realimentación es una función de transferencia lineal (que es descrita por $H(s)$), tiende a enmarcar ciertas características no lineales de la planta, como una constante de error específica en un tiempo pequeño.

Se puede apreciar en la figura que el sistema se comporta como un filtro pasabajas donde la frecuencia de corte (esquina), se desfasa a altas frecuencias y que a bajas frecuencias no se desfasa. También se puede observar que en 10 db, la ganancia se comporta como un atenuador de señal.

Fig. 3.12. Respuesta del sistema en lazo abierto ante una entrada escalón



3.3.2. Control implementado

El controlador está implementado en un microcontrolador 18F452 que nos ofrece un alto desempeño ya que este tiene incorporadas muchas características especiales como lo es PWM (Modulación por ancho de pulso), conteo de pulsos, comunicación con el PC mediante el protocolo RS232; reduciendo al máximo el número de componentes externos que desempeñan las mismas funciones. Una de las funciones principales de este microcontrolador es tomar la señal proveniente del usuario (PC) y la señal del sensor y realizar la diferencia para posteriormente tomar la acción de control (PWM).

Con base a estudio matemático realizado anteriormente, teniendo en cuenta las características de fabricante del motor DC utilizado y de acuerdo a los requerimientos del proyecto que son: mantener la velocidad deseada en un valor dado por el usuario se optó por implementar inicialmente un control básico, para esto se implementó un controlador on-off, en el cual se observó que el sistema oscilaba alrededor del punto de control con un margen de error muy alto, además el sistema oscilaba alrededor de un punto de control para disminuir la velocidad, estas oscilaciones además de no permitir tener el sistema donde se deseaba, provocaba un desgaste y deterioro del motor por las oscilaciones que se presentaban alrededor del punto de consigna, para poder corregir esta situación se implementó una ventana o también conocido como un control on-off con histéresis. En las pruebas se observó que había mejorado notablemente pero aún no cumplía con error a un valor suficientemente más pequeño de tal forma que el sistema no oscilara, entonces para corregir estas oscilaciones se implementó un controlador proporcional lo que aportó una notable disminución del error de manera más suave.

En las pruebas finales se observó que el control proporcional, era el más adecuado para hacer el control de velocidad.

4. PREPARACIÓN DE LA RESINA Y PRUEBA DEL EQUIPO

Con el fin de probar que el equipo construido cumple con los requisitos propuestos como herramienta para realizar recubrimientos cerámicos resistentes a la corrosión, se utilizó la metodología de Pechini y se preparó una resina polimérica de SiO₂ - TiO₂. La técnica utilizada se muestra en forma de diagrama en la figura 4.1. y se describen los hechos experimentales.

4.1. Conformación de la resina.

Esta es la primera etapa para conformar el recubrimiento; se debe contar con una resina polimérica transparente y homogénea que presente estabilidad en el tiempo. La viscosidad de la misma se debe controlar a través de la temperatura y el tiempo que dure el tratamiento térmico.

4.1.1. Precursor polimérico

Con base en la metodología de Pechini se preparó la resina polimérica de SiO₂ - TiO₂, se utilizaron como precursores de silicio al tetraetilortosilicato (TEOS), y del titanio el tetrabutóxido de titanio (TBT), las cantidades y concentraciones se indican en la Tabla II.

Figura 4.1 Diagrama metodológico para conformar la resina viscosa.

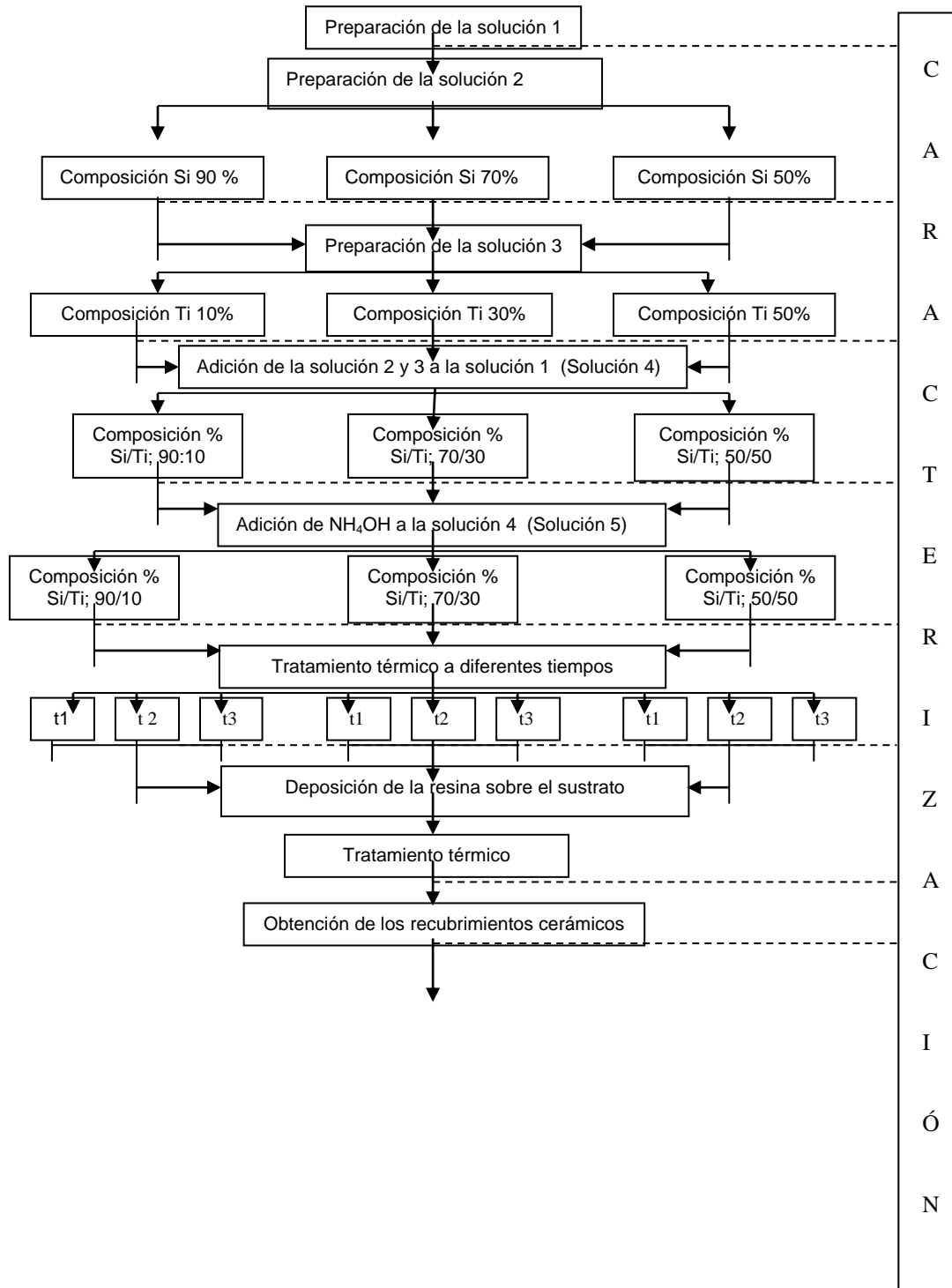


Tabla II. Composición en volumen de la cantidad de reactivos utilizados

Si/Ti	TEOS(ml)	TBT(ml)
90-10	4.9559	0.8342
70-30	3.6222	2.3519
50-50	2.4401	3.6970

Con el fin de obtener una resina transparente, sin ningún tipo de precipitado, inicialmente se prepararon tres soluciones por separado.

Para la primera solución se calentaron 62.25 g. de etilenglicol a 70 °C, en continua agitación, utilizando agitación magnética a 300 rpm, y se le adicionaron 48.11 g de ácido cítrico hasta obtener una solución transparente, condición que garantiza la disolución completa del ácido en el poli-alcohol, luego se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja.

Para la segunda solución se utilizaron 19 ml. de alcohol isopropílico, a temperatura ambiente y en agitación constante, al que se le adicionó la cantidad respectiva de T.B.T, correspondiente a la concentración a preparar (tabla II), obteniéndose una solución transparente de color amarillo.

Para la conformación de la tercera solución, se tomó 18 ml. de alcohol isopropílico y se le adicionó la cantidad de TEOS requerida, de acuerdo a la concentración a preparar (tabla II), obteniéndose una solución transparente.

La primera solución se dejó reposar hasta que alcanzó la temperatura ambiente, posteriormente se le adicionó lentamente la segunda solución y luego la tercera; todo este proceso se realizó manteniendo el sistema en agitación constante a 300 rpm. Después de obtener una solución homogénea y transparente, sin ningún

precipitado, se le adicionó muy lentamente hidróxido de amonio (NH_4OH), 0.1 ml cada 15 segundos evitando que la solución se calentara más de $34\text{ }^\circ\text{C}$, hasta obtener un pH de 9.5; en esta etapa del proceso ocurren reacciones muy exotérmicas en el sistema. Tanto a la solución anterior como a la que contenía el NH_4OH se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja. Alcanzado este valor de pH, y sin detener la agitación, el sistema se sometió a tratamiento térmico a $140\text{ }^\circ\text{C}$ durante diferentes tiempos de acuerdo con la viscosidad requerida para conformar el recubrimiento: 45 minutos, 1:30 horas y finalmente 2:15 horas.

Al final del tratamiento térmico se obtuvo una resina viscosa de color negro, también se observó que entre mayor fue el tiempo de permanencia a $140\text{ }^\circ\text{C}$, presentó una mayor viscosidad, debido a un mayor desarrollo de las reacciones de poliesterificación.

4.2. Caracterización de la resina

Se utilizó la espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes en el sistema $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ prestándole atención a los enlaces Si-O, Si-Ti y Ti-O. Los espectros de infrarrojo se tomaron en el Departamento de Química de la Universidad del Valle, utilizando un equipo marca Shimadzu de referencia 8400.

4.3. Obtención de los recubrimientos

Conformada la resina, tal como se describió en el numeral anterior, se procedió a la conformación de los recubrimientos sobre la superficie de sustratos metálicos.

4.3.1. Preparación de los sustratos

La limpieza del sustrato es una actividad muy importante para la deposición del recubrimiento. Los esfuerzos que se realizan durante la limpieza del sustrato estarán compensados con la obtención de recubrimientos con buena funcionalidad; la limpieza del sustrato favorecerá las características finales del recubrimiento. El ambiente recomendado para la conformación de los recubrimientos es un cuarto limpio, libre de impurezas que interactúen con la película que se forma sobre el sustrato; este control sobre la pureza del entorno se debe considerar tanto antes como después de la deposición.

Estos sustratos presentan normalmente defectos, rayones en la superficie, los cuales pueden generar imperfecciones en los recubrimientos (formación de grietas y poros) que ocasionan un mal desempeño de la funcionalidad de la película frente a la protección contra la corrosión. Para ello, la superficie de los sustratos se somete a un pulido mecánico, con lija No. 600, y finalmente a brillo tipo espejo mediante la utilización de un paño cubierto con alúmina de tamaño de 100 nanómetros obtenida en el laboratorio del grupo CYTEMAC.

Posterior a la etapa de eliminación de imperfecciones de la superficie del sustrato, se procede a limpiar de grasa y posibles óxidos a la misma. Para ello, el sustrato se limpia en seco y se sumerge en acetona durante 10 minutos, se enjuaga varias veces con agua desionizada y por último se coloca en un horno a una temperatura de 50 °C durante 10 minutos, para eliminar los residuos de acetona y agua.

4.3.2. Deposición del recubrimiento

Los recubrimientos cerámicos se depositaron utilizando el método de dispersión por centrifugación ("spin coating"). Para ello, inmediatamente después de realizado el tratamiento térmico al sistema durante 45 minutos, 1:30 horas y 2:15

horas, se dejó caer gotas de la resina sobre la superficie del sustrato metálico previamente pulido. Posteriormente se dio inicio al proceso de centrifugación hasta que la resina quedó totalmente dispersa sobre el sustrato. Se utilizó para realizar la centrifugación una velocidad gradual de 4500 rpm y el proceso se realizó a condiciones normales de presión y temperatura.

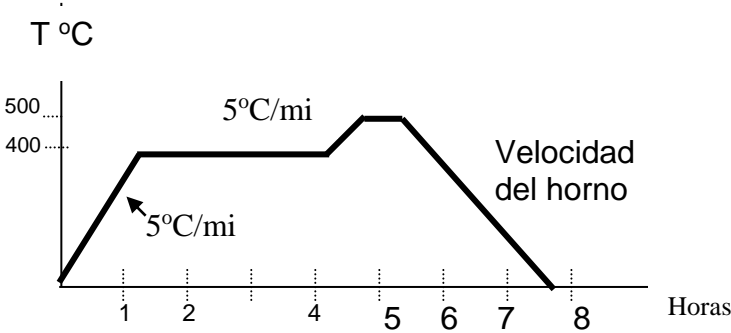
4.3.3. Sinterización del recubrimiento (densificación)

Una vez conformado los recubrimientos se sometieron a un tratamiento térmico siguiendo el programa de calentamiento indicado en la figura 4.2; el fin de este proceso es el de eliminar el solvente y la fase orgánica del sistema así como densificar la película. El programa de tratamiento térmico realizado presenta las siguientes etapas:

1. Incremento de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 400 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, para eliminar el solvente.
2. Etapa de calentamiento constante a una temperatura de 400 °C durante 3 horas para eliminar los compuestos orgánicos del recubrimiento.
3. Incremento de la temperatura de 400 °C a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.
4. Zona de calentamiento a temperatura constante a 500 °C durante media hora para favorecer la densificación de la muestra.
5. En la última etapa se disminuyó la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente, a la velocidad de enfriamiento del horno.

Las condiciones a las que se realiza el tratamiento térmico de la resina son variables del proceso que es necesario optimizar para obtener recubrimientos funcionales de buena calidad.

Figura 4.2. Tratamiento térmico utilizado para sinterizar los recubrimientos



5. ANALISIS Y RESULTADOS

5.1. Caracterización de la resina

La resina obtenida a través del método de precursor polimérico o Pechini y utilizando el equipo de spin coating construido, se caracterizó utilizando la técnica de espectroscopia infrarroja. Los resultados se enuncian a continuación.

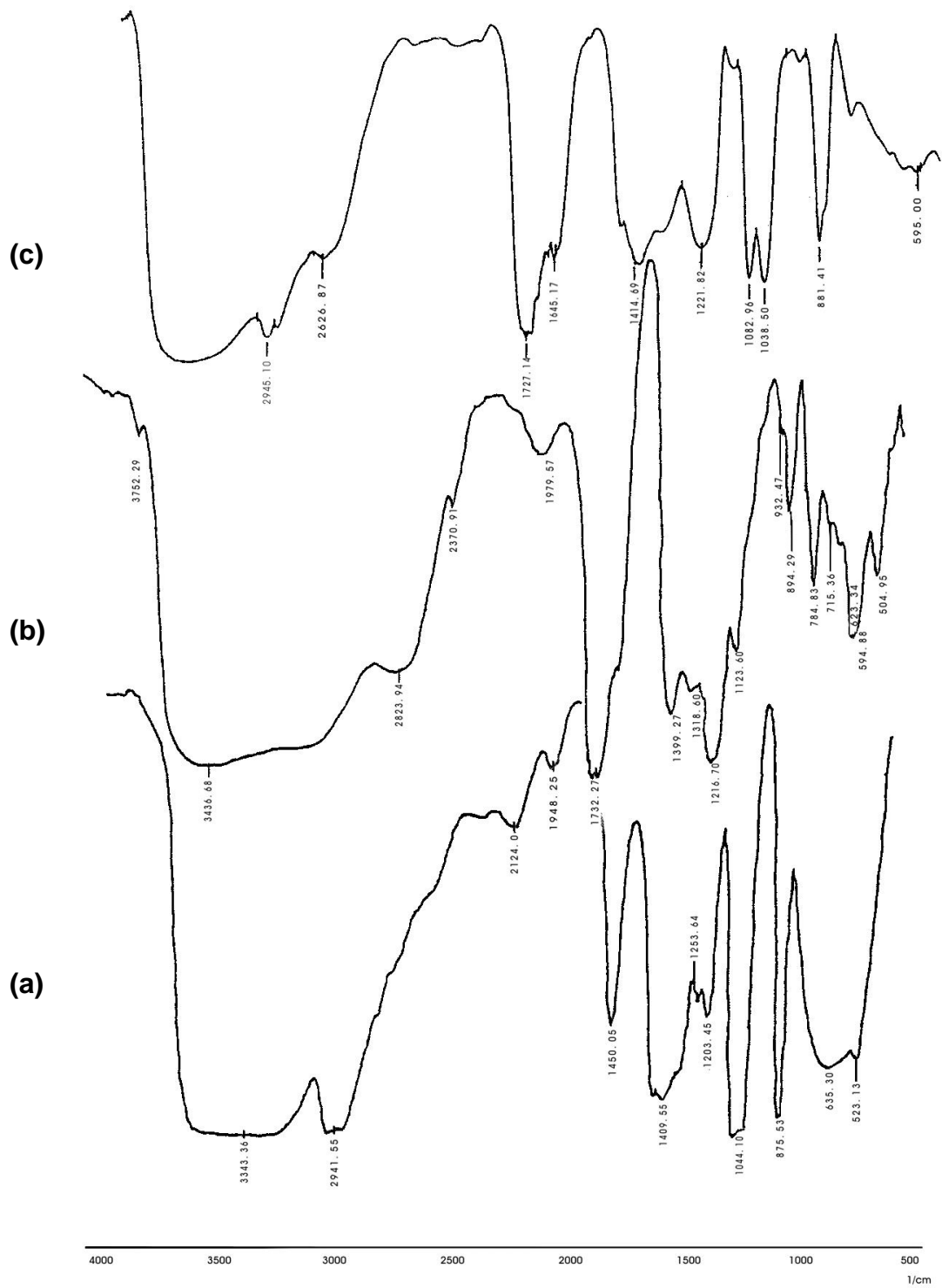
5.1.1. Espectroscopia infrarroja

Esta técnica de caracterización es muy adecuada para determinar los grupos funcionales en la muestra y ver como ellos van evolucionando a medida que se le realiza tratamientos químicos o térmicos a las muestras.

5.1.1.1 Sistema etilenglicol - ácido cítrico.

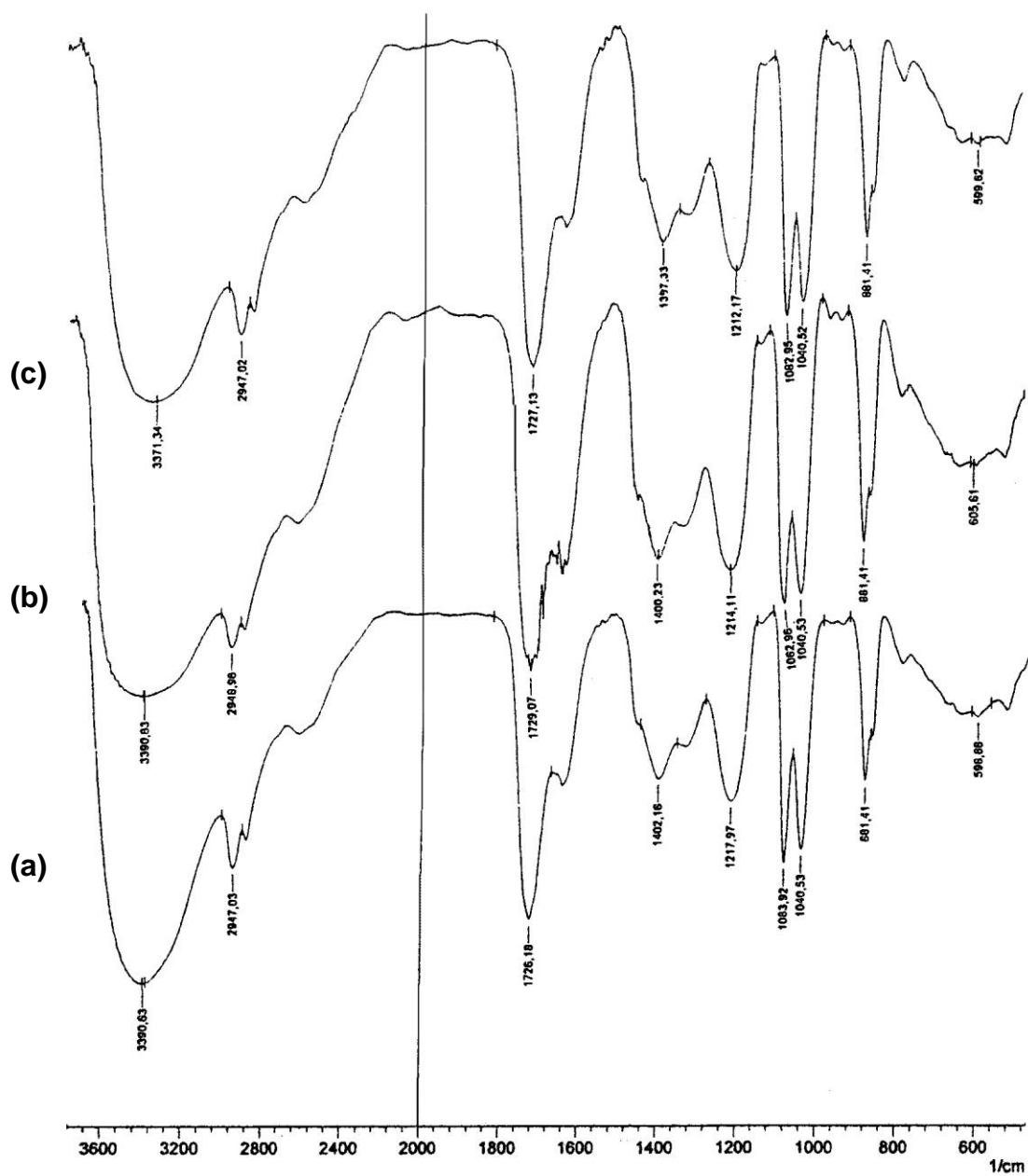
En la figura 5.1 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes al etilenglicol, ácido cítrico y la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico después de disolver el ácido en el polialcohol a 70 °C. En este último espectro de infrarrojo se observan todas las bandas características del etilenglicol (1083 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} , 882 cm^{-1} y 525 cm^{-1}) y del ácido cítrico (2627 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} , 935 cm^{-1} , 790 cm^{-1} y 595 cm^{-1}); estas bandas no varían mucho con relación a las bandas que presentan los espectros de los reactivos puros, lo que indica muy poca reacción de esterificación entre ellos.

Figura 5.1. Espectros Infrarrojos correspondientes a (a) etilenglicol (b) ácido cítrico (c) mezcla de etilenglicol - ácido cítrico



5.1.1.2. Sistema etilenglicol - ácido cítrico – TEOS - TBT.

Figura 5.2. Espectros Infrarrojos del sistema etilenglicol - ácido cítrico – TEOS - TBT para diferentes concentraciones de sílice - titanio: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50



En la figura 5.2 se muestran los espectros correspondientes a la solución que se obtiene al adicionar los precursores de titanio, tetrabutóxido de titanio (TBT), y silicio, tetraetilortosilicato (TEOS), a la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico y que corresponden a las diferentes composiciones del sistema estudiadas (concentración 90:10, 70:30 y 50:50). Los resultados más relevantes de las diferentes composiciones se indican a continuación.

Composición 90 : 10

El espectro infrarrojo correspondiente al sistema con composición 90:10, figura 5.2 (a), no presenta grandes cambios con relación al espectro del etilenglicol - ácido cítrico, figura 5.1(c), existen pequeños desplazamientos de las bandas y la banda a 1726 cm^{-1} está más definida.

La presencia del TBT, en el sistema, es reiterada por las bandas a 1150 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} , que corresponden al TBT sin hidrolizar. Algunas bandas del TBT coinciden con las bandas del etilenglicol, por ejemplo las que se encuentran a 2850 cm^{-1} y a 2947 cm^{-1} ; en esta última banda estarían solapadas las ubicadas a 2971 cm^{-1} y 2930 cm^{-1} correspondientes al precursor de titanio. Otras bandas asociadas al TBT están ubicadas en $\sim 1084\text{ cm}^{-1}$ y 650 cm^{-1} , esta última corresponde al enlace Ti – O – Ti [11].

Con relación al TEOS, las bandas que ponen en evidencia su presencia en el sistema son las ubicadas a $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, que se atribuye a la formación de especies silanol (Si – OH), la de 795 cm^{-1} , asignada al modo vibracional de tensión Si – O – Si asimétrico y la de $\sim 881\text{ cm}^{-1}$, que indica el grado de avance de reacción de la hidrólisis del TEOS [12] (esta banda también tiene información de los modos vibracionales del etilenglicol).

Existen otras bandas que se pueden asociar al TEOS y que se encuentran solapadas por las bandas del etilenglicol y el TBT, como es el caso de las bandas

a 1083 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional ν_s (Si – O – C) simétrico y a 1150 cm^{-1} , asignada al modo vibracional ν_a (Si – O – C) asimétrico.

Es de esperar que se presenten reacciones que favorezcan la formación de los citratos de silicio y titanio pero estas no son evidentes en el espectro, figura 5.2(a), ya que no se observan grandes cambios con las bandas características de ácido cítrico, figura 5.1 (b).

Composición 70 : 30

Las principales bandas características del etilenglicol se encuentran presentes en el espectro, figura 5.2 (b) y presentan desplazamientos muy pequeños indicando el desarrollo de reacciones en el sistema.

Las bandas a 2971 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} y 2870 cm^{-1} , que corresponden a los modos vibracionales de tensión del $\nu(\text{CH}_3)$, y las bandas a 1465 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} , asociadas a los modos vibracionales de los grupos alifáticos CH_2 del precursor de titanio, estarían solapadas por gran banda que aparece en el espectro entre 2400 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} .

Las bandas ubicadas a 1130 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} contienen información del Ti – O – C, del precursor de titanio no hidrolizado. Otras bandas que también se pueden asociar al titanio, y sus enlaces, son las de 950 cm^{-1} y 665 cm^{-1} que corresponden a modos vibracionales del Ti – O – Si y Ti – O – Ti, respectivamente.

Los modos vibracionales correspondiente al enlace Si – O – C se pueden asociar a las bandas ubicadas a 1170 cm^{-1} , ν_a , y 1083 cm^{-1} , ν_s , respectivamente [12]. Al igual que en el sistema 90:10, la banda a 970 cm^{-1} proporciona información sobre la formación de especies silanol (Si – OH) y la ubica a 880 cm^{-1} indica el grado de avance de la hidrólisis del TEOS. La banda a 796 cm^{-1} da información sobre los

puentes oxo del enlace Si – O – Si que normalmente se atribuye a anillos de tetraedros de silicio.

Composición 50 : 50

En la figura 5.2(c) se muestra el espectro del sistema E.G. + A.C. + TEOS + TBT con composición 50:50 de sílice – titania. En el espectro son evidentes las bandas del etilenglicol, al igual que las bandas del TBT y del TEOS, similar a lo que sucedió para las dos composiciones anteriores.

El espectro de la composición 50:50, figura 5.2(c), no presenta grandes cambios con relación a los de las otras dos composiciones, figuras 5.2(a) y 5.2(b), las bandas experimentan ligeros desplazamientos pero no hay evidencia de la aparición y desaparición de bandas.

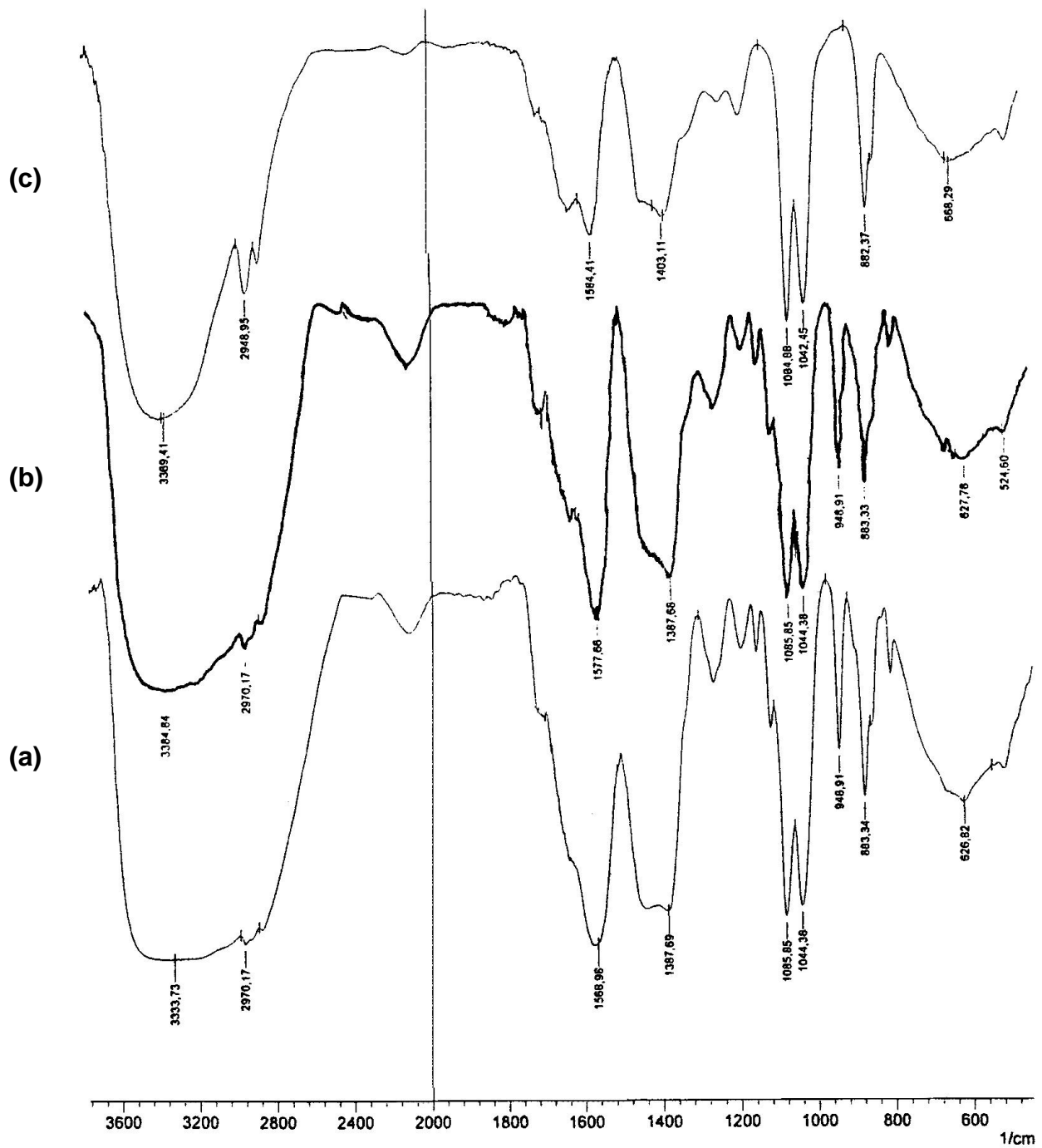
5.1.1.3. Sistema Etilenglicol - ácido cítrico - TEOS - TBT - NH₄OH

En la figura 5.3 se muestran los espectros del sistema etilenglicol – ácido cítrico – TEOS – TBT – NH₄OH para diferentes composiciones de sílice – titania; los resultados más relevantes de estos espectros se indican a continuación.

Composición 90 : 10

La presencia del NH₄ en el sistema se evidencia por la banda a 1400 cm⁻¹ y la existencia de NH₃ por las bandas ubicadas a 840 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ y 1569 cm⁻¹ que corresponde a los modos vibracionales δ_r (NH₃), δ_s (HNH) y δ_a (HNH), respectivamente [13].

Figura 5.3. Espectros infrarrojos del sistema etilenglicol - ácido cítrico - TEOS -TBT -NH₄OH para diferentes concentraciones de sílice - titanio: (a) 90/10, (b) 70/30 y (c) 50/50.



Al adicionar el NH_4OH al sistema se generan dos bandas anchas alrededor de $\sim 1569 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1388 \text{ cm}^{-1}$, otra a 1270 cm^{-1} y una aguda, bien definida, a 949 cm^{-1} .

Están presentes las bandas asociadas al etilenglicol, como las ubicadas a 883 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} y 1086 cm^{-1} , y que presentan ligeros desplazamientos hacia altos números de onda. También se evidencian las bandas características del TBT, que han sufrido leves desplazamientos a 1130 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} y 1044 cm^{-1} , tal que las dos últimas se solapan con bandas asociadas al etilenglicol y al TEOS. La banda ubicada a 675 cm^{-1} se puede atribuir a la formación del enlace $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$. El doblete de bandas a 1160 cm^{-1} y 1086 cm^{-1} se pueden asignar a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica del enlace $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ y la ubicada a 883 cm^{-1} debe contener información sobre el avance del proceso de hidrólisis del TEOS. Otra banda que aparece al adicionar el NH_4OH al sistema es la de 1200 cm^{-1} . En el espectro del sistema $\text{EG} - \text{AC} - \text{TEOS} - \text{TBT}$ aparece una banda a 1218 cm^{-1} que se asocia a modos vibracionales del ácido cítrico, o al compuesto que el haya formado, es posible que la nueva banda desplazada hacia bajos números de onda, 1200 cm^{-1} , pueda asociarse a este mismo grupo funcional pero que ha experimentado una reacción muy importante que rigidiza su enlace. Por otro lado, esta banda (1200 cm^{-1}) debe tener información sobre la reacción de policondensación del TEOS o sea la formación del enlace $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ [12]. Por todo lo anterior se puede considerar que la banda a 1200 cm^{-1} debe dar información sobre las grandes cadenas que se forman en el sistema ya sea por policondensación o poliesterificación.

Composición 70 : 30

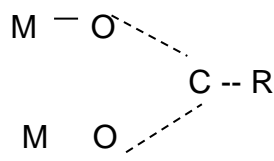
Como en el caso anterior, son evidentes fuertes variaciones de las bandas entre 2000 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} . La banda ubicada a 1200 cm^{-1} debe proporcionar información sobre los oligómeros o grandes cadenas del tipo $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ que se pueden formar por la policondensación de especies $\text{Si} - \text{OH}$ (policondensación del TEOS hidrolizado) y/o por el avance del proceso de poliesterificación al enlazarse

los citratos de silicio y titanio con el poli-alcohol. Son igualmente evidentes las nuevas bandas a 1290 cm^{-1} y 949 cm^{-1} ; esta última puede dar información sobre el modo de flexión de los puentes OH que se han podido establecer entre diferentes especies químicas [13].

Composición 50 : 50

Salvo los fuertes cambios que se presentan en el intervalo $2000\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$, y la nueva banda a 949 cm^{-1} semejante a lo que presentan las composiciones anteriores, las otras bandas son similares a los del espectro del sistema EG – AC – TEOS – TBT. Lo más notorio es el desplazamiento de algunas bandas hacia altos números de onda, las bandas a 1584 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} y 1042 cm^{-1} , o hacia bajos números de onda, las bandas a 1727 cm^{-1} y 1397 cm^{-1} pertenecientes al ácido cítrico. Aparecen, como en las composiciones anteriores, las bandas principales características del etilenglicol (1085 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 882 cm^{-1} y 525 cm^{-1}), del TBT y las del TEOS muchas de las cuales se encuentran solapadas con las del etilenglicol.

Después de analizar los espectros de FTIR, para todas las composiciones del sistema EG – AC – TEOS – TBT – NH_4OH , se puede concluir que en el seno de esta solución se presentan reacciones químicas muy importantes dados los cambios que se evidencian en estos espectros con relación a los del sistema EG – AC – TEOS – TBT: desplazamiento y aparición de nuevas bandas. La banda a $\sim 1569\text{ cm}^{-1}$, que se desplaza hacia 1578 cm^{-1} y 1584 cm^{-1} al disminuir la concentración de silicio, debe corresponder a un modo de tensión antisimétrico del COO^- y si el ν_s se puede asociar a la banda ubicada a 1388 cm^{-1} , entonces $\Delta\nu = 181\text{ cm}^{-1}$, lo que hace prever un complejo tipo puente como el que se indica a continuación [19]:



La banda a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ debe dar información sobre la formación de los oligómeros y grandes cadenas en el seno de la solución. Por otro lado, dado que la adición del NH_4OH aumenta el pH del sistema, es de esperar que se destruya la esterificación entre el ácido cítrico (AC) y el etilenglicol (EG) [14] y que la banda a 949 cm^{-1} sea una consecuencia de esta reacción. En el futuro se debe profundizar más en este tema.

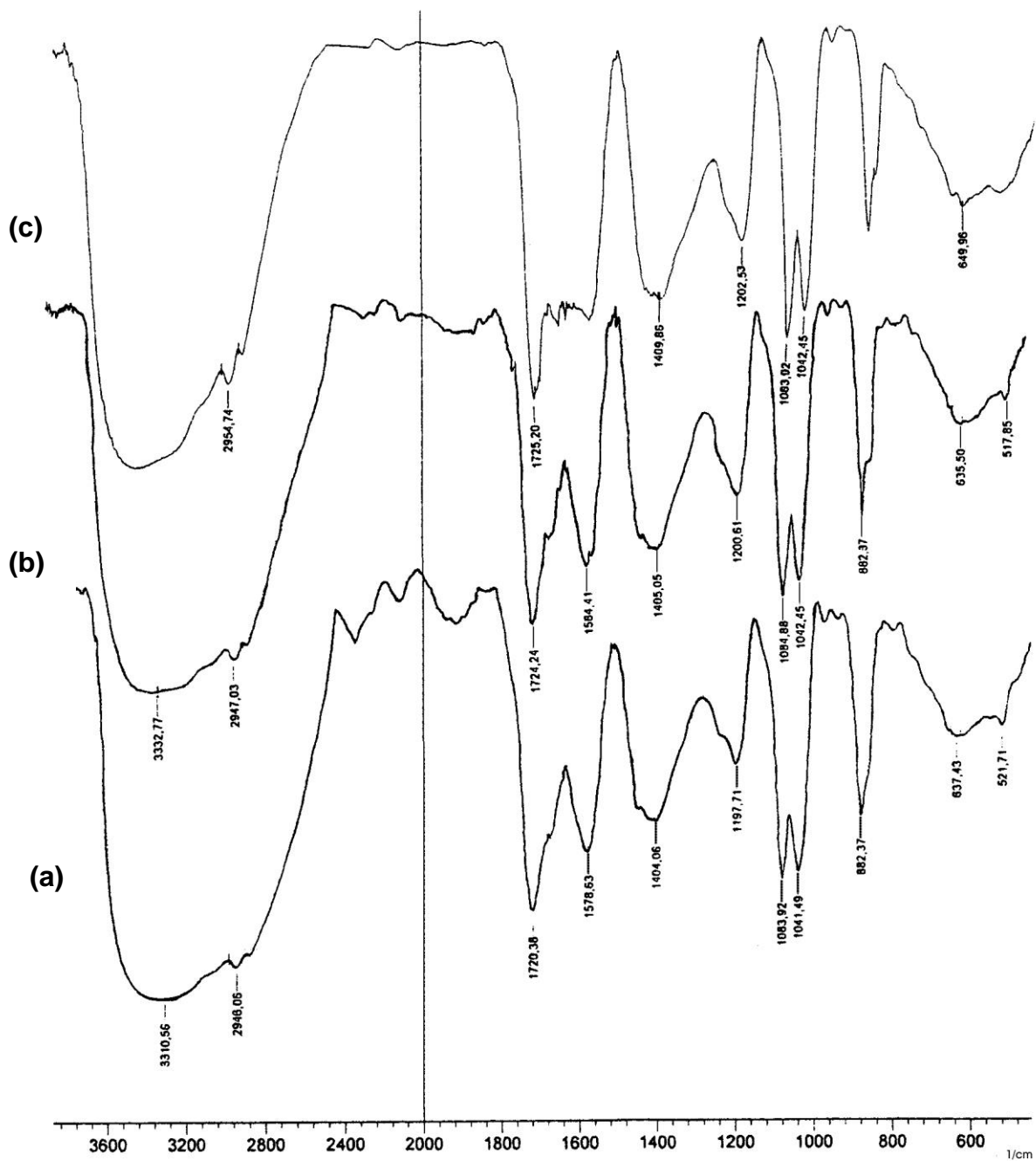
5.1.1.4. Tratamiento térmico de los sistemas

Los espectros infrarrojos de la figura 5.4 corresponden a los sistemas anteriores, pero sometidos a diferentes tiempos de envejecimiento a 140°C . Estos espectros son muy similares entre sí, siendo la diferencia más destacada el desplazamiento de algunas de las bandas. Para tener más claridad sobre lo que ocurre durante el envejecimiento del sistema, a 140°C , se hará un análisis de los espectros obtenidos de muestras tomadas a diferentes tiempos.

45 minutos de envejecimiento

Observando los espectros, figura 10, son evidentes las bandas asociadas al etilenglicol (1085 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 882 cm^{-1} y 518 cm^{-1}) y al ácido cítrico (1724 cm^{-1} y 1405 cm^{-1}). La banda que estaba a $\sim 1569\text{ cm}^{-1}$, en los espectros de la figura 4.2, se desplaza hacia $\sim 1584\text{ cm}^{-1}$ lo que indica que la conformación del complejo puente se ve desfavorecida. Están presentes las bandas de los silanoles ($\text{Si} - \text{OH}$), 970 cm^{-1} , del enlace $\text{Ti} - \text{O} - \text{Si}$, 950 cm^{-1} , y la banda a 1201 cm^{-1} que da información sobre la policondensación de los $\text{Si} - \text{OH}$, formación de oligómeros y polímeros del tipo $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, así como la poliesterificación. Se hacen mas evidentes las bandas a 760 cm^{-1} , 840 cm^{-1} y la banda ancha alrededor de 637 cm^{-1} que debe contener información sobre la deformación del enlace $\text{O} - \text{H}$ del etanol, producto de la hidrólisis del TEOS, y la formación de los puentes oxo del grupo $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ y del enlace $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$.

Figura 5.4. Espectros infrarrojos de muestras tratadas térmicamente a 140 °C, durante 45 minutos, correspondientes a las composiciones de Si/Ti: (a) 90/10 (b)70/30 (c)50/50.



Comparando las bandas a $\sim 882\text{ cm}^{-1}$, que da información del avance de reacciones como la de hidrólisis del TEOS, y la de $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, que contiene información del avance de la policondensación y la poliesterificación del sistema. Se observa que sus intensidades relativas cambian dependiendo de la concentración. En el caso de las composiciones 90:10 y 70:30, es más intensa la banda que da información sobre la hidrólisis que la de policondensación y poliesterificación; mientras que para la composición 50:50 las dos bandas son casi iguales en intensidad.

Una hora y 30 minutos de envejecimiento.

Los espectros obtenidos para muestras envejecidas una hora y 30 minutos, figura 4.5, son muy similares a las de las envejecidas 45 minutos. La banda a $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ ya no es tan evidente y en los espectros reaparece la banda a $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ que da información del enlace Si-O-Si.

En los espectros correspondientes a las tres composiciones, figura 5.5, la banda ubicada a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, asociada a los procesos de policondensación y poliesterificación, tiene mayor intensidad que la ubicada a $\sim 882\text{ cm}^{-1}$, que da la información sobre reacciones tipo hidrólisis del TEOS; lo anterior indica que las reacciones que favorecen la formación de grandes cadenas son más importantes ya que existen en el sistema más “grupos funcionales” relacionados con la banda ubicada a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$.

Dos horas y 15 minutos de envejecimiento

Figura 5.5. Espectros infrarrojos de muestras tratadas térmicamente a 140°C durante una hora y treinta minutos, y que corresponden a diferentes composiciones de Si/Ti: (a) 90/10 (b) 70/30 (c) 50/50.

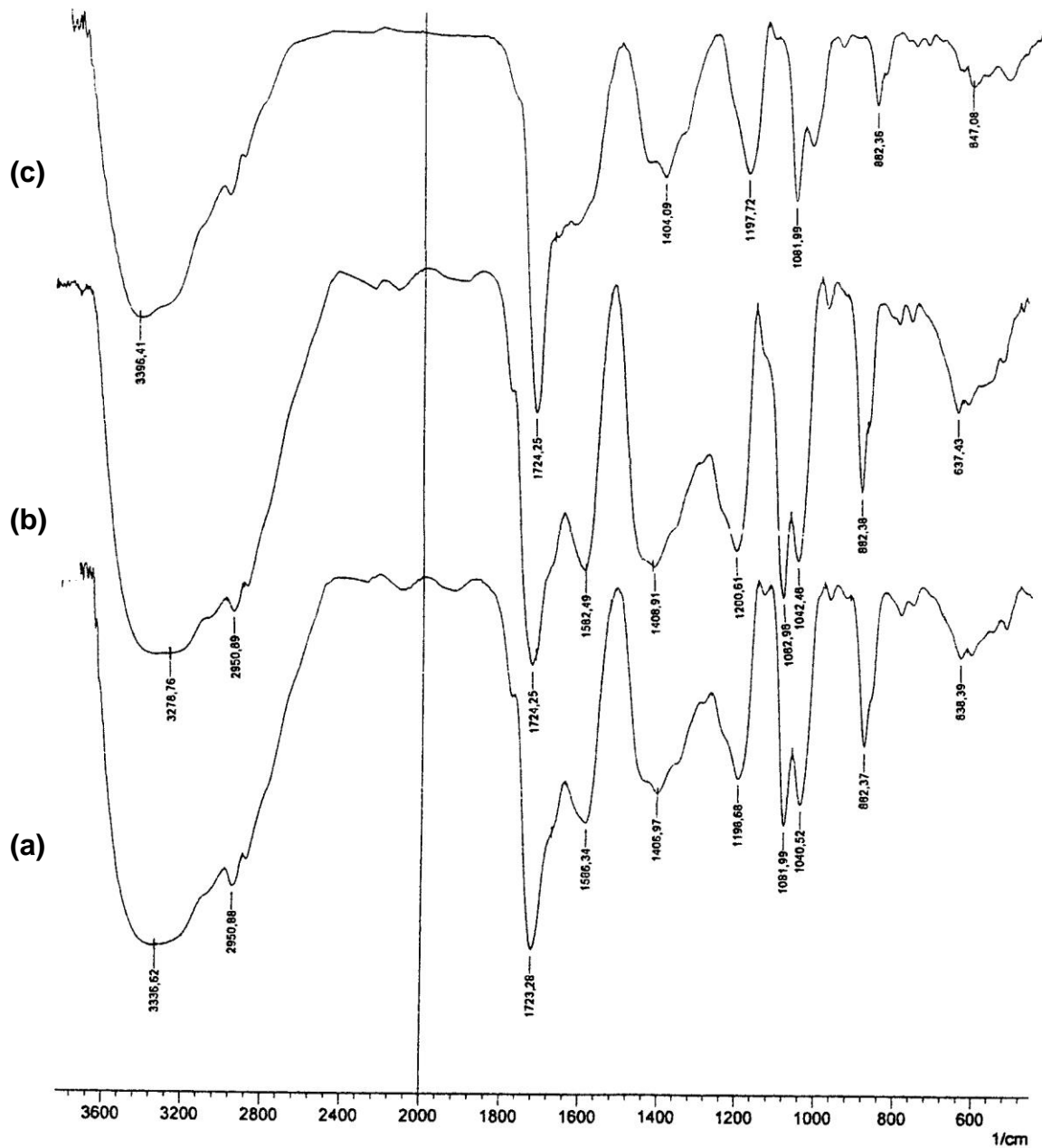
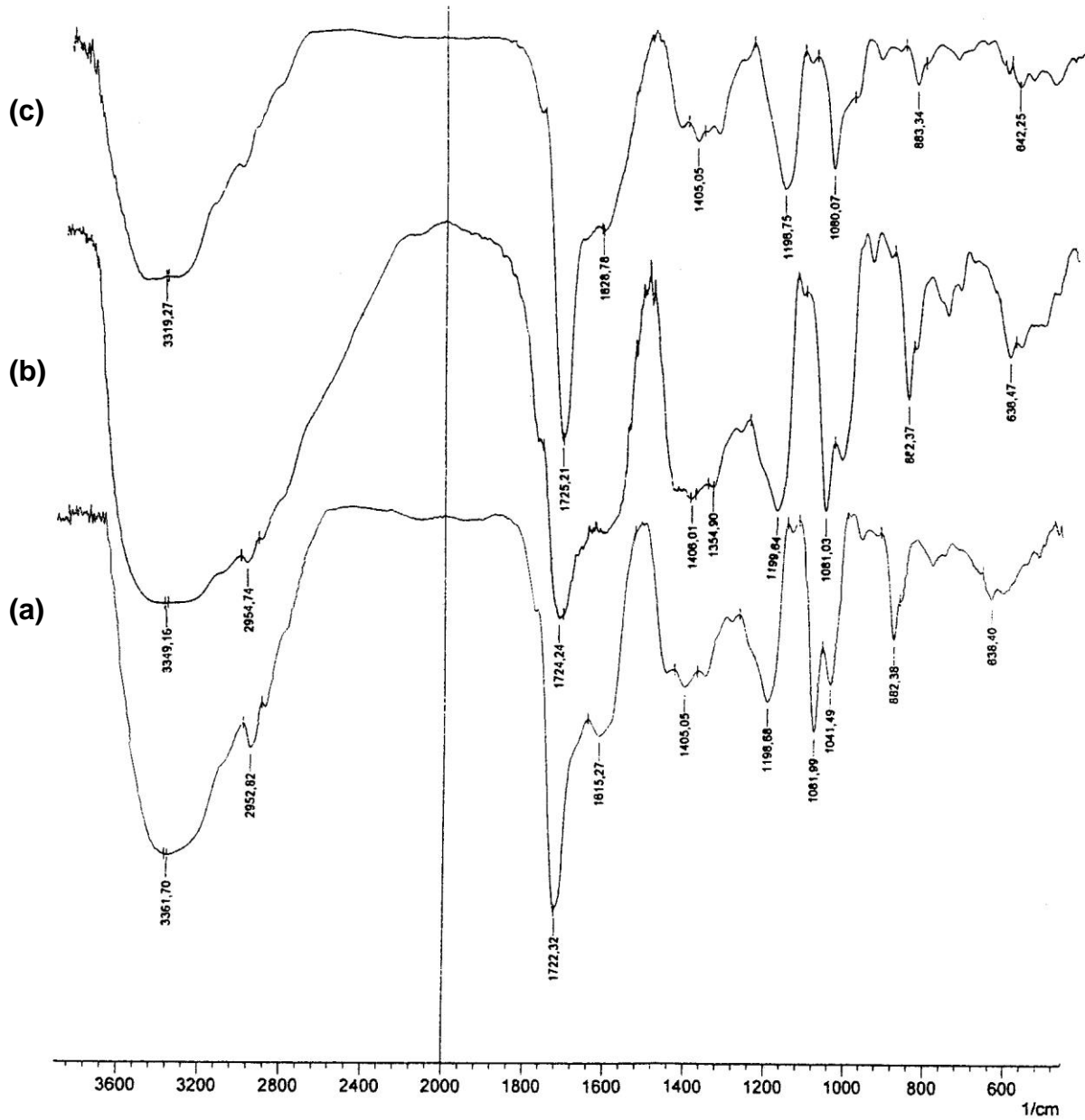


Figura 5.6. Espectros infrarrojos de muestras tratadas térmicamente a 140°C durante dos horas y quince minutos, correspondientes a diferentes concentraciones Si/Ti: (a) 90/10 (b) 70/30 (c) 50/50.

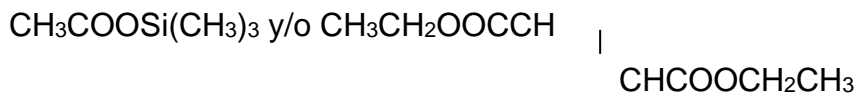


No se presentan grandes variaciones con relación a los espectros de las muestras envejecidas una hora y treinta minutos; la presencia de la banda a 760 cm^{-1} , además, de la ubicada a 790 cm^{-1} , reitera la formación de enlaces Si – O – Si y por lo tanto de unidades del tipo $[\text{SiO}_4]$.

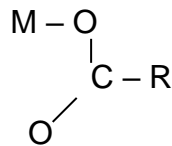
Es más notorio el incremento de la intensidad de la banda correspondiente a la policondensación y poliesterificación, 1197 cm^{-1} , que la banda que da información sobre la hidrólisis del TEOS, 882 cm^{-1} . Por otro lado, se hace evidente una banda a $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$, es una banda que surge en el espectro cuando el etilenglicol está en estado cristalino (1362 cm^{-1} según la referencia 15). Además, en los espectros de la figura 5.6, hay un hombro a 1250 cm^{-1} (en la referencia a 1277 cm^{-1}) y una pequeña banda a 730 cm^{-1} que también son características del etilenglicol en “estado sólido”. El que aparezcan estas últimas bandas permite confirmar la conformación de la “resina viscosa” ya que, de acuerdo a lo anterior, se fortalecerían los enlaces dando la imagen de una estructura “mas rígida” en comparación con la del “líquido” que se tenía inicialmente.

Considerando los espectros de las muestras envejecidas a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante diferentes tiempos (figuras 5.4, 5.5 y 5.6), se puede concluir lo siguiente:

1. Las bandas ubicadas a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ dan información sobre el avance del proceso de conformación de la resina; al igual que la banda a $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$. Mientras la intensidad de la banda a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, que se desplaza hacia bajos números de onda, aumenta al incrementarse el envejecimiento del sistema, las intensidades de las bandas a $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ disminuyen al aumentar la viscosidad de la resina.
2. La banda ubicada a 1730 cm^{-1} , que corresponde al grupo éster por ejemplo el $\text{HCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, durante el envejecimiento del sistema a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ se desplaza a 1725 cm^{-1} poniendo en evidencia la formación de especies químicas del tipo [16]



3. La banda ubicada a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros correspondientes a muestras envejecidas a una hora, se desplaza hacia mayores números de onda, $\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$, indicando que se desfavorece la formación de complejos tipo puente, por parte de los grupos carboxilatos, y se comienzan a formar complejos unidentados del tipo [13]

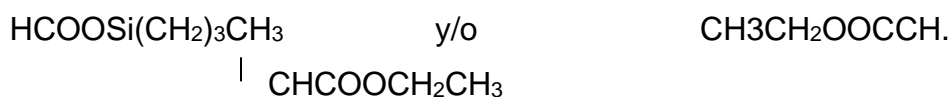


Estas bandas corresponden al modo ν_a (COO) y la banda a $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ se puede asociar al modo vibracional ν_s (COO) por lo que, realizando la diferencia, se obtiene $\Delta\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$, complejo puente, y $\Delta\nu = 215 \text{ cm}^{-1}$ complejo unidentado [13], respectivamente. De acuerdo con lo anterior, al adicionar el NH_4OH al sistema se favorece la formación de complejos puente que al envejecer la solución se van transformando en complejos unidentados o en complejos bidentados simétricos [13].

En el proceso de la fabricación del recubrimiento, se logró controlar el proceso de conformado de la resina, que contenía diferentes concentraciones de Si/Ti, a utilizar en la fabricación de recubrimientos cerámicos o películas delgadas sobre sustratos de acero 304.

La resina que presento mejores características fue la de composición 70/30 y tratada térmicamente a 140°C durante una hora y 30 minutos, ya que ella permitió una buena dispersión sobre el sustrato y favoreció la formación de una capa homogénea.

Observando los espectros infrarrojos de las muestras envejecidas a 140 °C, durante diferentes tiempos, se puede concluir que las bandas ubicadas a ~ 1200 cm⁻¹ y ~ 800 cm⁻¹ dan información sobre el avance del proceso de conformación de la resina; al igual que la banda a ~ 1040 cm⁻¹. Mientras la intensidad de la banda a ~ 1200 cm⁻¹ aumenta al incrementarse el envejecimiento del sistema, desplazándose ligeramente a bajos números de onda, las intensidades de las bandas a ~ 1040 cm⁻¹ y ~ 800 cm⁻¹ disminuyen al aumentar la viscosidad de la resina. Por otro lado, la banda ubicada a 1730 cm⁻¹, que corresponde a un grupo éster del tipo HCOO(CH₂)₃CH₃, durante el envejecimiento del sistema a 140 °C se desplaza a 1725 cm⁻¹ poniendo en evidencia la formación de especies químicas del tipo



Además, la banda ubicada a ~ 1580 cm⁻¹, en los espectros correspondientes a muestras envejecidas una hora, se desplaza hacia mayores números de onda, ~ 1615 cm⁻¹, indicando que se desfavorece la formación de complejos tipo puente, por parte de los grupos carboxílicos, y comienza a formarse complejos unidentados de este ligando.

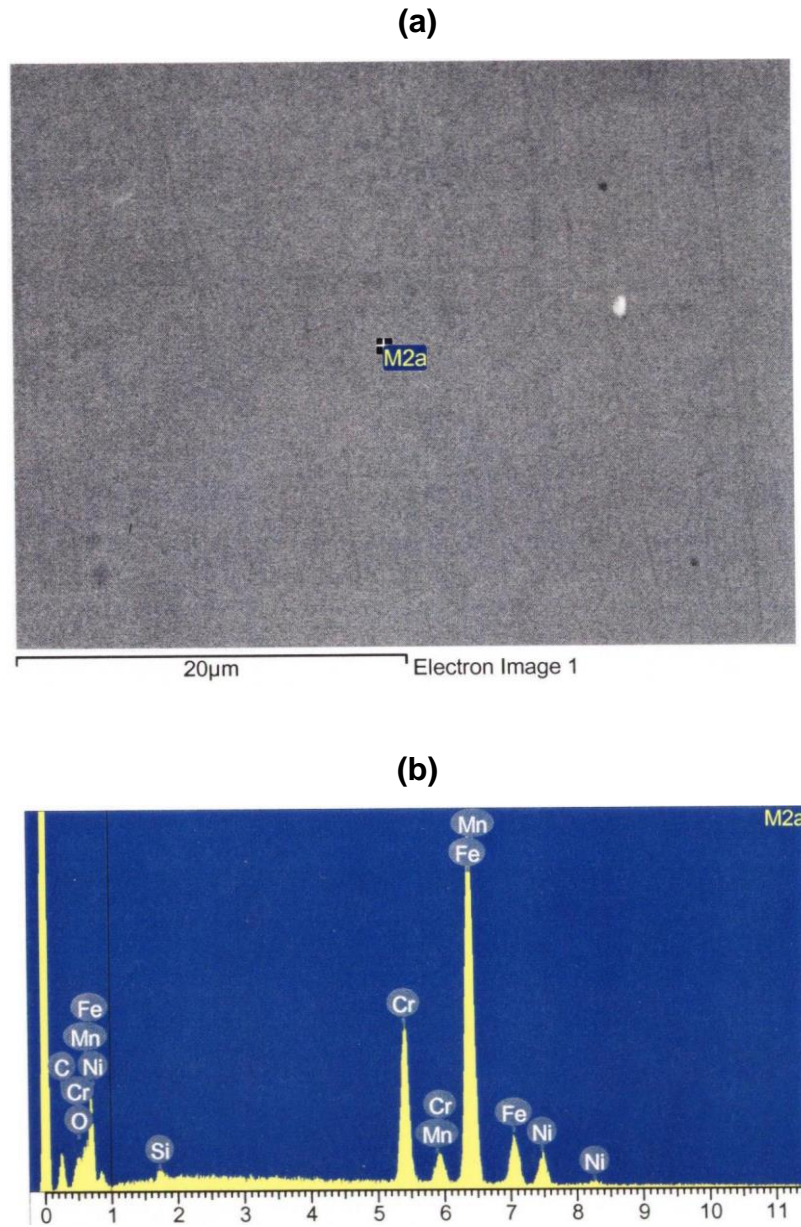
Los recubrimientos cerámicos que mejor resistencia presentaron frente al ataque químico fueron los recubrimientos con composición Si/Ti, 50/50; parece que la presencia del catión de titanio mejora las propiedades anticorrosivas de la capa, comportamiento que puede estar relacionado con las propiedades fotocatalíticas del titanio y su capacidad de catalizar la formación de silanoles (Si - OH) en el sistema, lo que favorece una mejor conformación de la red polimérica, resina.

Según los recubrimientos obtenidos, la velocidad de calentamiento debe ser lenta y además la temperatura máxima no debe sobrepasar los 500 °C durante la etapa de sintetizado. Estas condiciones permiten que la eliminación de solvente se realice de manera controlada para evitar la formación de poros y que la diferencia de dilatación térmica, que se presenta en la interfase metal – recubrimiento, no sea tan grande para que no se favorezca la formación de grietas en la capa.

5.2 Microscopía electrónica de barrido

Con el fin de determinar las características microestructurales de las películas, su homogeneidad y textura, se utilizó microscopía electrónica de barrido; la composición elemental de la misma también se determinó utilizando la microsonda EDX.

Figura 5.7 Recubrimiento del sistema Si/Ti, 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 45 minutos. (a) Fotografía de la superficie del recubrimiento. (b) espectro EDX del recubrimiento.



La fotografía de la figura 5.7 muestra un recubrimiento cerámico de composición Si/Ti : 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 45

minutos, y que luego fue sometido al tratamiento indicado en la figura 4.2; en él no se observa ninguna clase de precipitado lo cual pone en evidencia la homogeneidad de la película depositada. Es evidente, además, que el recubrimiento tiene poco espesor ya que él replica los defectos que quedan del pulido del sustrato, tales como pequeños surcos y rayas.

Al observar los resultados del EDX del recubrimiento, figura 5.2 (b), y considerando la composición del sustrato, se deduce que lo único que cambia es el porcentaje de carbono el cual aumenta debido a que se usa material orgánico para la conformación del recubrimiento; esto indica que hay que mejorar el tratamiento térmico porque no se eliminó completamente la parte orgánica. Además, este resultado reitera el pequeño espesor de la película ya que la profundidad de penetración de los electrones de la sonda es mayor que él y es por eso que se obtiene información de la composición del sustrato (Fe, Cr, Mn y Ni).

En la figura 5.8 (a) se muestra un recubrimiento cerámico con composición Si/Ti : 50/50 obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos y que después de sinterizado se sometió a un ataque químico en una solución de HCl de 0.5M. En la parte media de la fotografía se observar el desprendimiento de una porción del recubrimiento y en la parte superior izquierda una zona de acumulación de material a la que se le denominara “isla”.

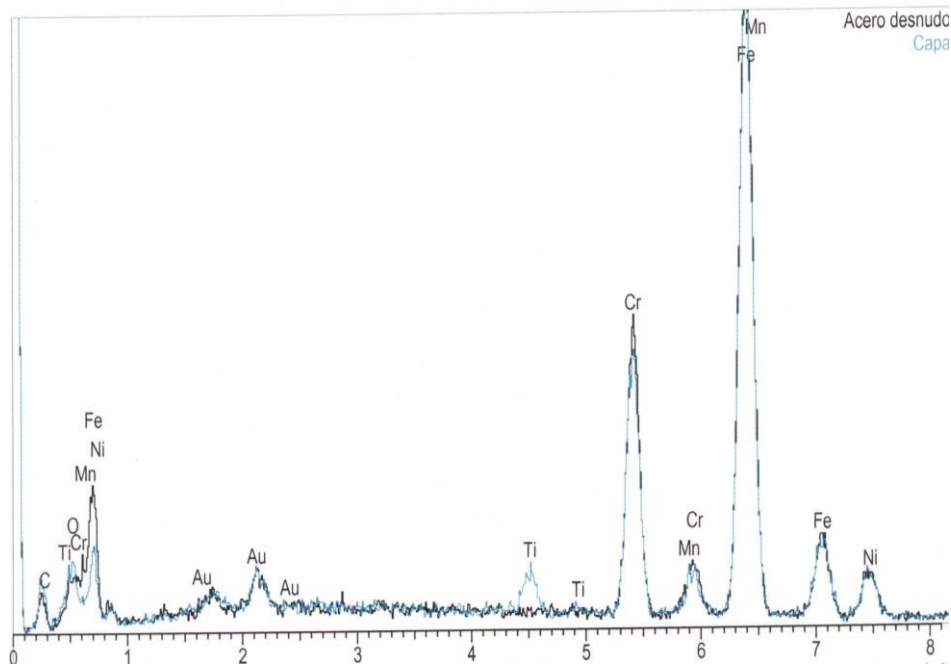
Figura 5.8 Recubrimiento del sistema Si/Ti : 50/50, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos . (a) Fotografía de la superficie del recubrimiento. (b) resultados del análisis con microsonda

EDX

(a)



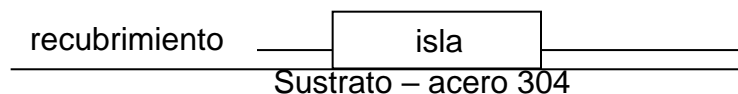
(b)



En el espectro EDX, figura 5.8 (b), se presenta una comparación entre el acero desnudo y el recubrimiento. Se observa una composición química muy similar siendo la única diferencia la presencia de titanio en el espectro que corresponde al recubrimiento. No se puede desechar la presencia de silicio debido a que en el recubrimiento el oro solapa la señal del silicio.

En gran parte de la película se observa, nuevamente, la replica de los defectos que quedan debido al pulido lo que no ocurre en la “isla”; lo anterior confirma el poco espesor que tiene el recubrimiento. El esquema de la figura 5.9 ilustra lo enunciado anteriormente.

Figura 5.9 Esquema correspondiente a un recubrimiento sobre un sustrato metálico



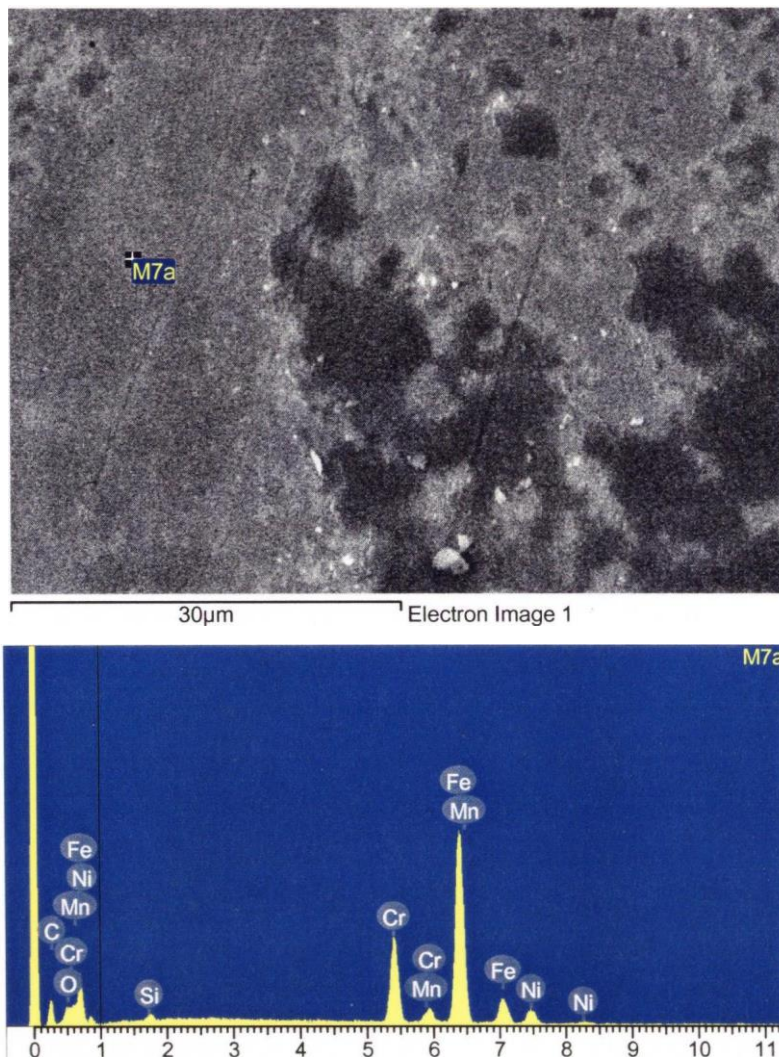
La figura 5.10 correspondiente a una muestra con composición Si/Ti de 90/10, recubrimiento obtenido de una resina tratada térmicamente a 140°C durante dos horas y quince minutos y luego sinterizado; muestra como la capa y las “islas” replican los defectos causados por el pulido.

En el espectro EDX, de la figura 5.10 (a) se observa que no hay presencia de un alto porcentaje de silicio y titanio mientras que en el espectro de la figura 5.10 (b), correspondiente a la isla, se detecta un alto porcentaje de silicio. Estos resultados indican que el espesor de las islas es mayor y por eso se obtiene una mejor lectura de la composición de la película con la micro-sonda. Este comportamiento se ilustra de manera esquemática en la figura 5.11 donde se indican los haces de

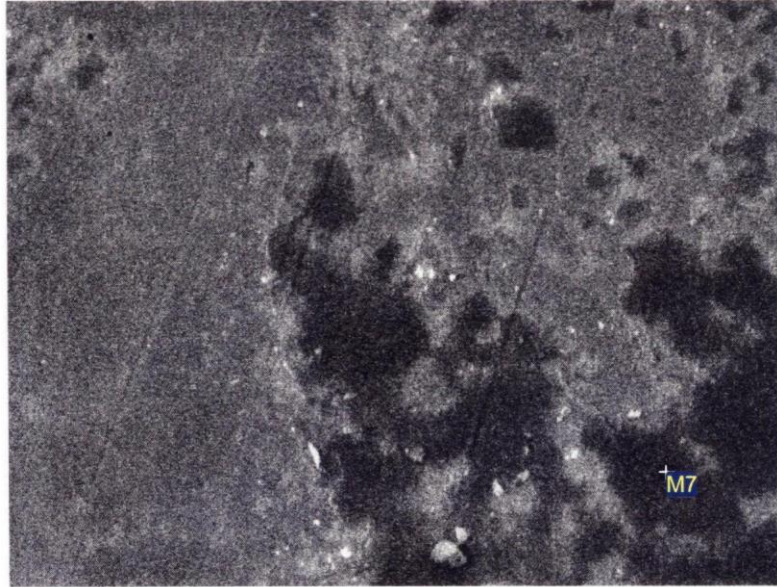
electrones (1) y (2) que se utilizan para realizar el análisis espectral y su “profundidad” de penetración.

Figura 5.10 Recubrimiento del sistema Si/Ti : 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 2 horas y 15 minutos y posteriormente sinterizada. (a) zona del recubrimiento y (b) resultados del análisis con microsonda EDX

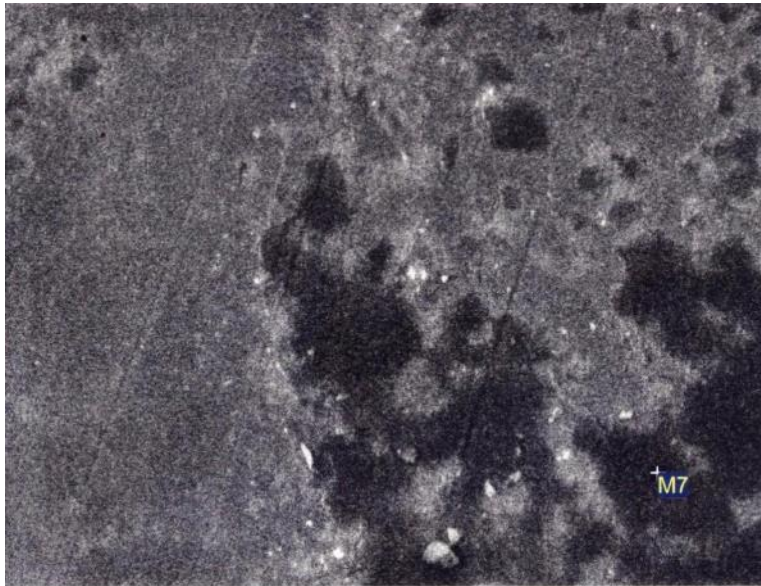
(a)



(b)



30µm Electron Image 1



30µm Electron Image 1

Figura 5.11 Esquema correspondiente al análisis espectral

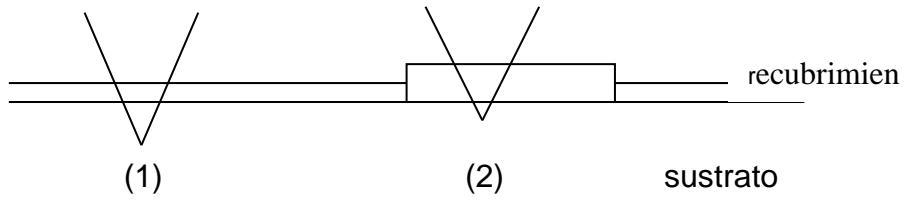
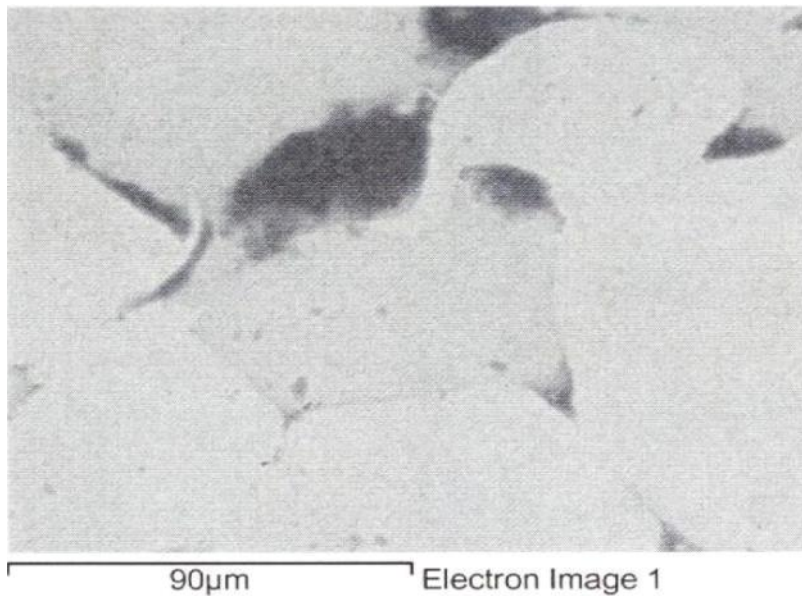


Figura 5.12 Recubrimiento del sistema Si/Ti: 70/30, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos y posteriormente sinterizado.

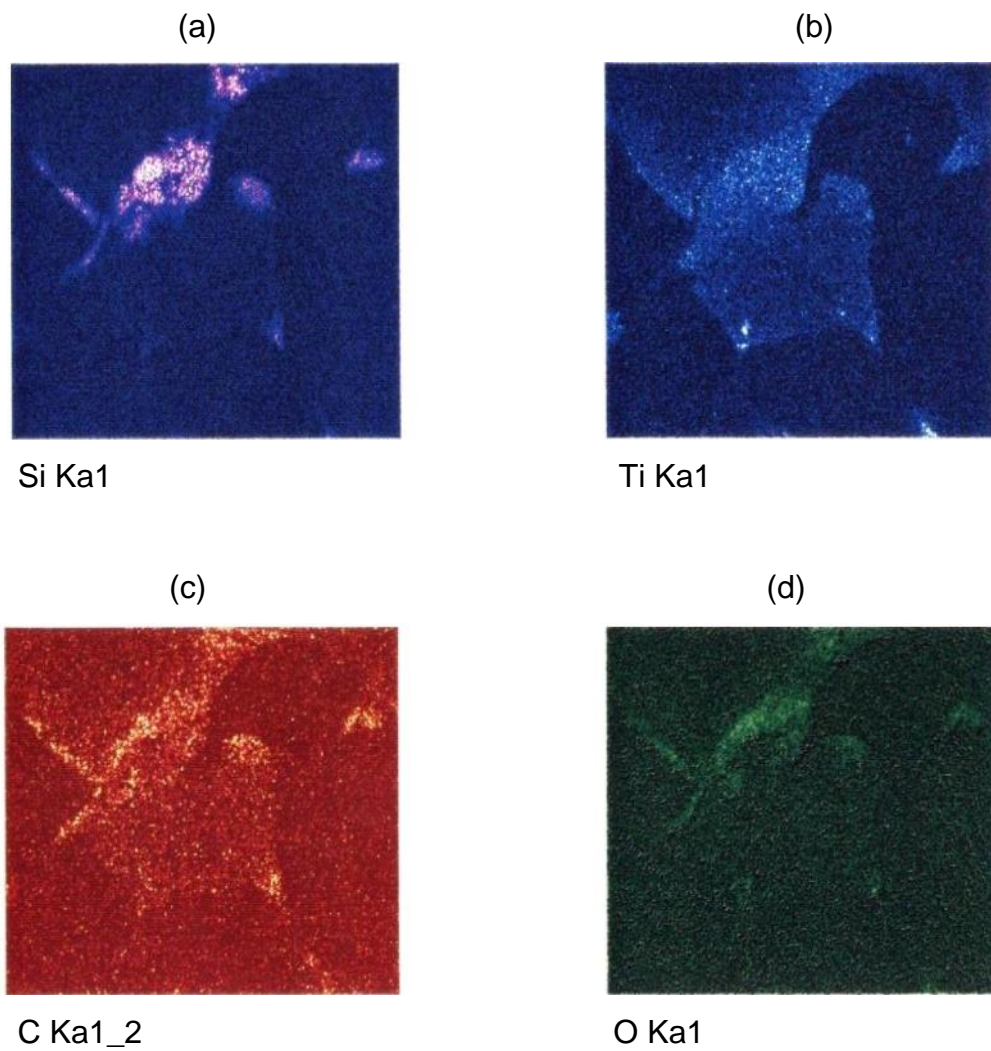


La figura 5.12 corresponde a una muestra de composición Si/Ti de 70/30, obtenida de una resina tratada térmicamente a 140 °C, durante 1 hora y 30 minutos, y sinterizada; se observa la formación de "islas" sobre el recubrimiento en donde la concentración de Si/Ti es alta.

La presencia de estas islas confirma que existe problemas en la distribución del silicio y el titanio en el recubrimiento, en otras palabras no existe una buena

homogeneidad en el recubrimiento, condición que se puede comprobar con el mapeo de elementos que se indica en la figura 5.13 donde se pone en evidencia que la distribución del silicio y del titanio no es uniforme.

Figura 5.13 Mapeo del recubrimiento del sistema Si/Ti: 50/50, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 1 hora y 30 minutos y luego sinterizada. Distribución del Si (a), Ti (b), C (c) y O (d).



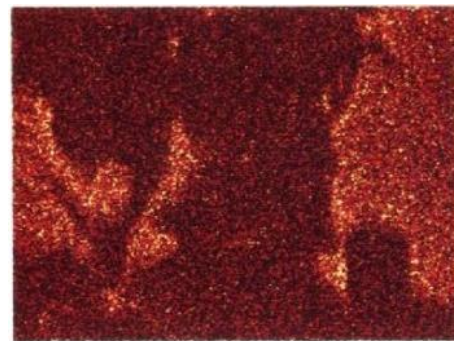
En las figuras 5.13 (a) y 5.13 (b), se observan regiones de color más claro que indican la existencia de altas concentraciones de silicio y titanio, respectivamente. De igual manera en las figuras 5.13 (c) y 5.13 (d) se observan zonas claramente diferenciadas que corresponden a concentraciones altas de carbono y oxígeno respectivamente.

Figura 5.14 Mapeo del recubrimiento del sistema Si/Ti, 70:30, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C durante 45 minutos, indicando la distribución del Si (a) y Ti (b).



(a)

Si Ka1

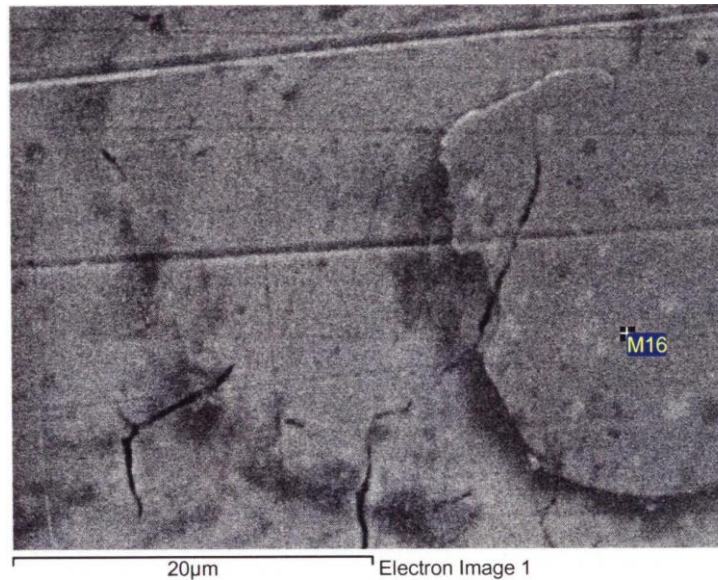


(b)

Ti Ka1

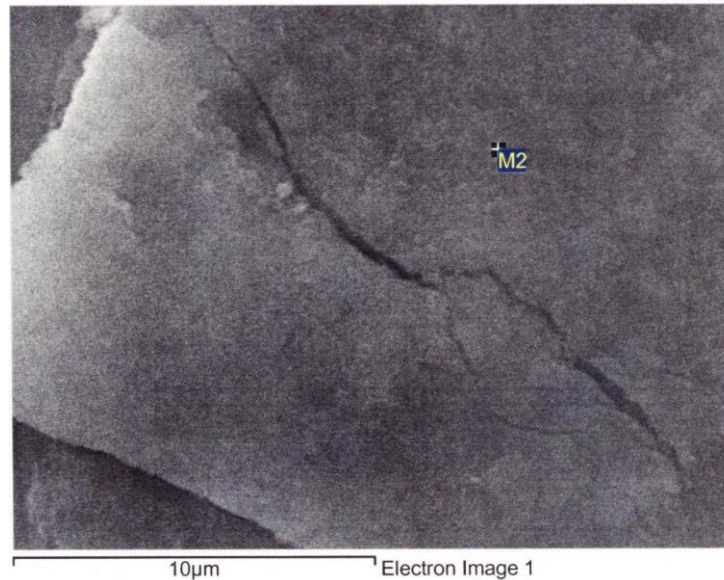
Otro mapeo de elementos, correspondiente a una muestra de composición Si/Ti de 70/30, recubrimiento obtenido de una resina tratada térmicamente durante cuarenta y cinco minutos, confirma la formación de islas. En el caso del silicio, éste se encuentra disperso por toda la superficie, figura 5.14 (a), mientras que existe una alta concentración de titanio en las islas, figura 5.14 (b).

Figura 5.15 Recubrimiento del sistema Si/Ti: 50/50 obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C, durante 2 horas y 15 minutos y posteriormente sinterizado.



La fotografía de la figura 5.15 corresponde a una muestra de composición Si/Ti de 50/50, obtenida de una resina tratada térmicamente a una temperatura de 140 °C durante 2 horas y 15 minutos y luego sinterizada; se evidencia la presencia de fisuras como defecto principal al igual que los defectos causados por el pulido, los cuales son “copiados” por la película dado su poco espesor.

Figura 5.16 Recubrimiento del sistema Si/Ti: 90/10, obtenido de una resina tratada térmicamente a 140 °C, durante 45 minutos y posteriormente sinterizado.



La figura 5.16, correspondiente a una muestra de composición Si/Ti de 90/10 obtenida de una resina tratada térmicamente a una temperatura de 140 °C durante cuarenta y cinco minutos. En este recubrimiento, es evidente la presencia de una fisura prominente en la superficie, concretamente en la zona denominada isla; esta fisura se pudo generar por la diferencia de coeficiente de expansión térmico entre la película y el sustrato durante la sinterización.

5.3 Características a destacar del Spin Coating sobre otros Sistemas

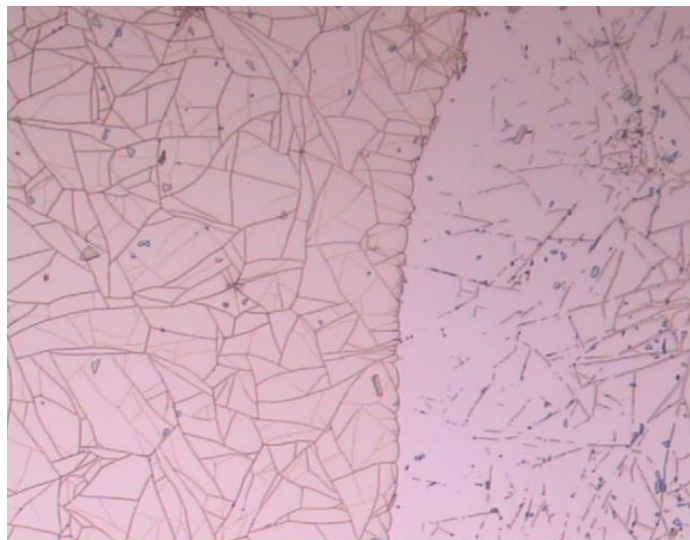
En comparación con otras técnicas de deposición de láminas delgadas, la técnica utilizada presenta una serie de ventajas fundamentales como: bajo coste, elevado rendimiento, simplicidad del proceso, mínima infraestructura necesaria, gran versatilidad y mínima generación de residuos.

El método de Spin Coating elegido para depositar la película de gel en el sustrato, por presentar una serie de ventajas técnicas como mayor tamaño de las muestras, homogeneidad del recubrimiento para sustratos planos y facilidad de control del espesor del recubrimiento (a mayor velocidad de rotación, menor espesor); es un buen candidato para hacer recubrimientos.

En el laboratorio de CYTEMAC se han fabricado una gran cantidad de recubrimientos la mayoría de ellos por el método de inmersión o comúnmente conocido como método de Dip Coating con buenos resultados, sin embargo éste método ha sido la única opción que han tenido los estudiantes para trabajar, ya que solo que cuenta con este equipo. Ahora con el equipo de Spin Coating realizado, que será donado al grupo de CYTEMAC, permitirá realizar diferentes estudios en el área de los materiales a los estudiantes para el desarrollo de sus trabajos de investigación.

Al citar recubrimientos realizados en laboratorio de CYTEMAC y ver algunas características de los sustratos utilizados y las técnicas de recubrimiento se puede observar defectos muy notorios como se muestra en la figura 5.17.

Fig. 5.17. Recubrimiento realizado por el método de Dip Coating



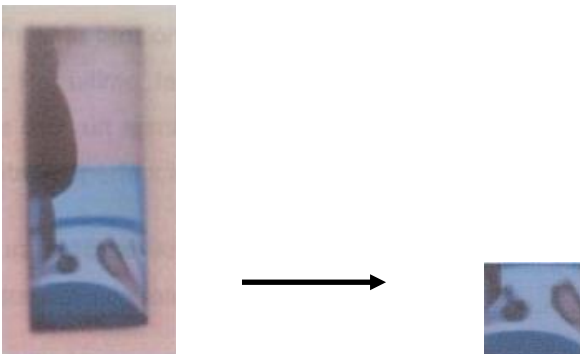
El defecto observado en la figura 5.17, es el más común en la fabricación del recubrimiento por el método de Dip Coating, ya que al extraer el sustrato de la solución que da un exceso de resina en la parte inferior del mismo, en algunos casos este defecto es más notorio cuando la resina utilizada es más viscosa.

También en el Dip Coating se presentan dificultades con el tamaño del sustrato, ya que después de hacer el recubrimiento, se debe cortar el sustrato para su respectivo estudio como se ilustra en la figura 5.18. Por funcionalidad, el Spin coating permite hacer análisis a la pieza sin tener que cortarlo luego de haberse realizado el recubrimiento.

Fig. 5.18. Recubrimiento realizado por el método Dip Coating. (a) Pieza completa. (b) Pieza cortada, lista para análisis.

(a)

(b)



6. CONCLUSIONES

Al lograr conformar recubrimientos cerámicos de Si/Ti con resultados favorables sobre sustratos de acero 304 utilizando el equipo de spin coating construido, se llega a las siguientes conclusiones:

Se diseñó e implementó un equipo de Spin Coating, con su respectivo soporte de software, capaz de controlar con buena precisión la velocidad a la que el usuario desea que se sometida la muestra de estudio, hecho que constituyó el objetivo principal en el momento de justificar el presente proyecto.

Se logró aplicar los conocimientos adquiridos en el programa de Ingeniería Física, tanto en el área de Instrumentación y control como en el área de ciencias de los materiales, en un proyecto concreto para solucionar un problema específico, como lo es la carencia de un equipo de Spin Coating en la Universidad del Cauca.

Se llevó a cabo la construcción de un equipo a bajo costo sin renunciar a los niveles de precisión y calidad.

Se demostró que el ingeniero físico está en capacidad de readaptar tecnología sin renunciar a los niveles de calidad, aplicando sus conocimientos tanto en el campo de la instrumentación como en el de ciencia de los materiales, lo cual le proporciona una identidad ante los demás profesionales.

BIBLIOGRAFIA

1. Yoldas, B.E; U.S. Patent 4, 346,131 (Aug.24,1982)
2. M. Guglielmi. Macroporous silicate films by dip-coting. Sol-gel Scie. Tech 8. 1997
3. Fontana, M.G. Corrosion Engineering: Corrosion Damage: McGraw-Hill, 1987. 5 p.
4. C.S. Ashley, S:T Reed, A. R. Mahoney en "Better ceramics through chemistry III", editores C.J. Brinker, D.E. Clarck, D.R. uldrich. Mat. Res.Soc, Pittsburgh, p 63, 1988.
5. Brinker, C J and Scherrer, G W. Sol-Gel Science the physics and chemistry of Sol- Gel processing: Film Formación: Academic Press, 1990.
6. S.T. Reed, C.S. Ashey "Better ceramics Through chemistry III", Editores. C.J. Brinker, D.E. Clarck, D.R. uldrich. Mat. Res.Soc, Pittsburgh, pp 631, 1988.
7. Mayr, O. The Origins of Feedback Control, MIT press, 1970.
8. Dorf, RC and Bishop, RH,Modern Control Systems, (9th Ed) Prentice Hall 2000.
9. Paul H. Lewis, Chang Yaig. Sistemas de Control en Ingeniería, prentice Hall IBERIA, Madrid, 1999.
10. Microchip Technology Inc, www.microchip.com,2005
11. J. E. Rodriguez-Paéz, A. Mafla, G. Andrade, G. Latorre, "Obtención de soles estables de Sílice-titania utilizando como acomplejante acetilacetionato", Rev. Latin. Met. Mat; 22(1), 16-20 (2002).
12. J. M. Velasco, "Síntesis y caracterización de Ormosiles obtenidos a partir de TEOS y PDMS", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1999.

13. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds" Part B, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc; 1997.
14. T. Fang, J. Tsay, "Effect of pH on the chemistry of the Barium Titanium Citrate Gel and its thermal decomposition behavior", J. Am.Ceram. Soc; 84(11), 2475-78 (2001).
15. H. Matsumura, T. Miyazawa, "Infrared spectra and molecular vibrations of ethylene glycol and deuterated derivatives", Bull. Chem.Soc. Jpn., 40 (1), 85 – 94 (1967).
16. Pretsch, W. Simon (Editores), "Tables of spectral data for structure determination of organic Compounds", Second Edition, Springer- Verlag, 1983.
17. Bridge Point Parkway, Austin, Texas 78730-5039. National Instruments Corporation. "Manual de Curso" 6504 Edición diciembre 2000.

**ANEXO 1. Algoritmo que muestra la respuesta del sistema enlazo abierto
ante una entrada escalón.**

```
clear all;
clc;
J=2.5;
R=1.4;
K1=0.02;
K2=28.8e-6;
tau=(R*J)/(K1*K2);
Km=1/K2;
num=[ Km];
den=[tau 1];
G=tf(num,den);
bode(G);
%rlocus(G);
%step(num,den);
title('Respuesta del sistema enlazo abierto ante una entrada escalon')
xlabel('T seg ')
ylabel('V rpm')
```

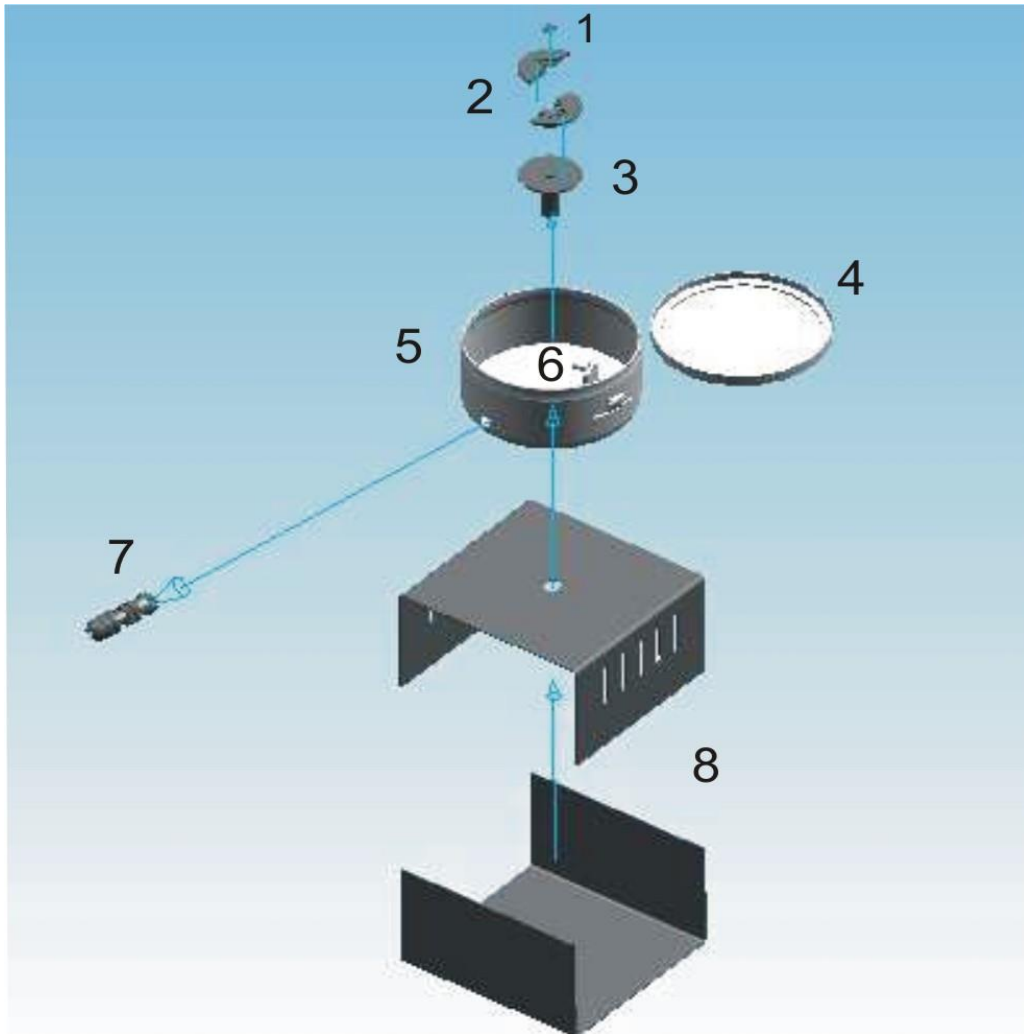
ANEXO 2. Manual de Usuario

SPIN COATING



Manual de Usuario

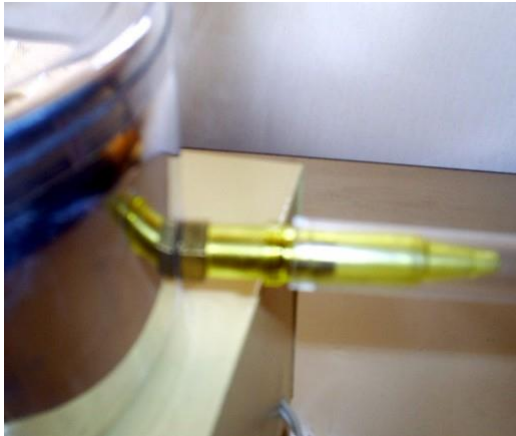
PARTES DEL SISTEMA



- 1 Sustrato (Acero inoxidable ref. 304)
- 2 Disco ajustable de aluminio (2 piezas atornillables)
- 3 Disco de acero inoxidable (fijado al motor)
- 4 Tapa hermética (aluminio y empaque de caucho)
- 5 Recipiente hermético de aluminio
- 6 Lámina ajustable de aluminio (pieza atornillable)
- 7 Válvula
- 8 Caja metálica

¿CÓMO FUNCIONA EL SPIN COATING?

Primer Paso: Hacer vacío.



Conectar a la válvula que está situada en el recipiente de aluminio, una manguera que permita comunicar el equipo a algún sistema de vacío.

Este paso se puede omitir si el proceso de fabricación de recubrimientos se realiza en un cuarto de vacío.

Segundo Paso: Fijar Disco.



Asegurar el disco de acero inoxidable al eje del motor mediante los prisioneros que están en la parte posterior del disco.

Tercer Paso: Ajustar el sustrato.



Mediante el disco de aluminio atornillable, ajustar el sustrato de 1x1cm de lado (de diferentes materiales: aceros, cerámicas, polímeros, etc.)

Cuarto Paso: Suministro de voltaje.

Conectar el Equipo a una fuente de voltaje de 110 voltios.

Quinto Paso: Conectar el Spin Coating al computador.



El equipo cuenta con una salida COM que se debe comunicar con el computador mediante un cable conector DB9 (de nueve pines) para el puerto serial.

Sexto Paso: Abrir Programa. (ver Figura)

Abrir el programa "SERIAL.vi". de LabView.

Séptimo Paso: Depositar la Resina.



Depositar la resina sobre el sustrato debidamente escogido.

Octavo Paso: Asegurar el sistema.



Colocar la tapa sobre el recipiente, colocar el seguro y verificar que el sistema quede completamente hermético.

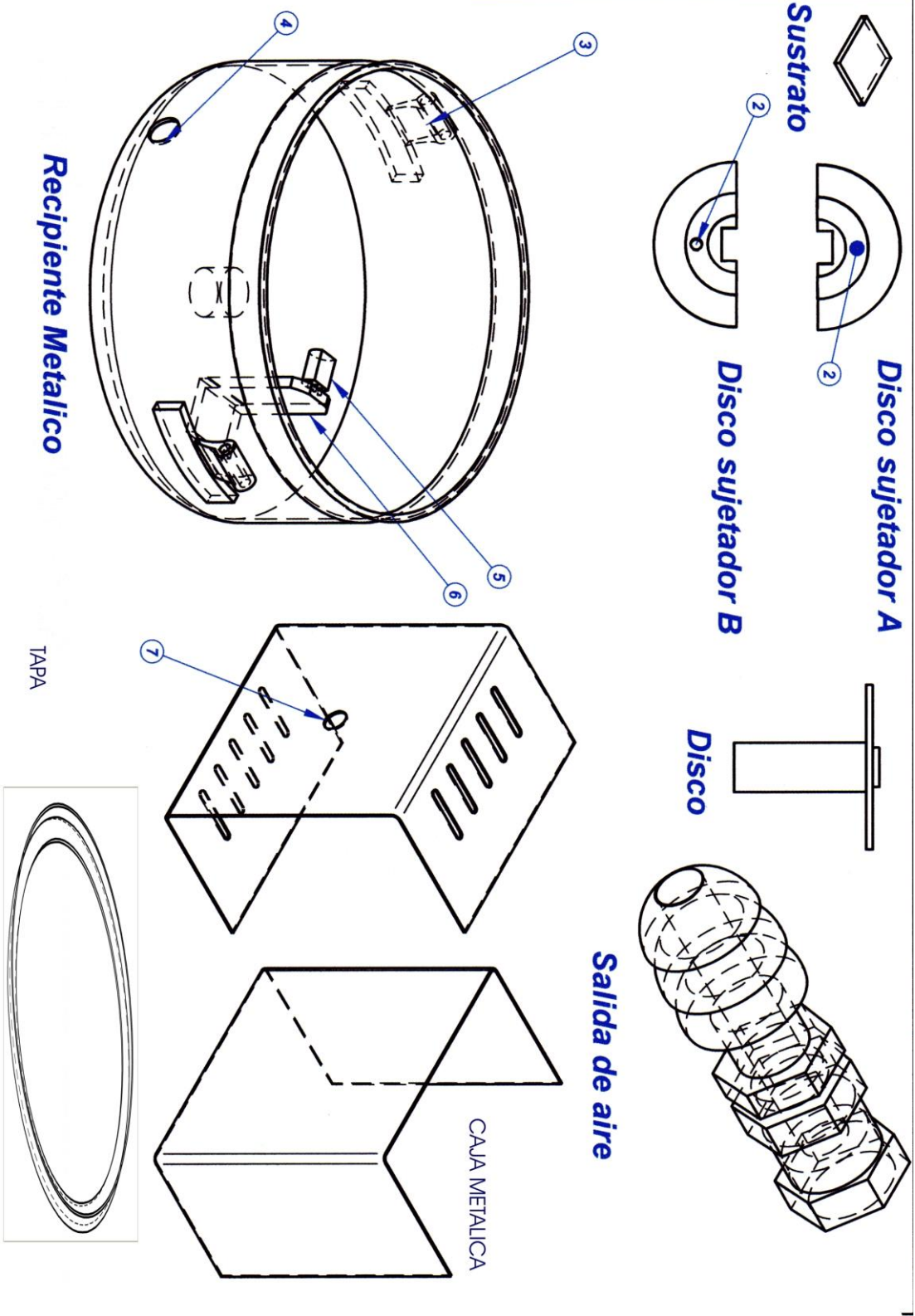
Noveno Paso: Elegir la velocidad deseada.

Al abrir el programa se muestra el panel frontal, donde se observa una perilla que controla la velocidad del equipo donde el usuario manipulará de acuerdo a sus necesidades, luego de depositar la resina sobre el sustrato por el tiempo requerido.

Décimo Paso: Detener el sistema.

Con la misma perilla se gradúa la velocidad hasta detener el sistema.

PLANO DEL SISTEMA



ANEXO 3

PROGRAMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

El software fue elaborado utilizando la herramienta LabView 5.1 de la National Instruments, software debidamente licenciado por la Universidad del Cauca.

El programa consiste en efectuar una comunicación serial entre el computador y el Spin Coating, con el fin de controlar la velocidad de giro del motor.

Para la adquisición de datos se usó un VI (Adquisición.vi) que se encarga de establecer la comunicación vía RS232 con la unidad de lectura para leer los datos almacenados de alguno de los ocho bancos de memoria, convertirlos a datos numéricos de manera que el usuario tendrá la posibilidad de controlar la velocidad por medio del programa.

El programa está conformado en etapas:

1. La configuración del puerto serial del computador elegido por el usuario con los siguientes parámetros de comunicación: 9600 baudios, 1 bit de parada, 8 bits de datos y no paridad.
2. Se inicializa el puerto serial elegido por el usuario mediante **Serial Port INIT. Vi**; y conectando a un **ciclo While** que repite continuamente una parte del código del diagrama de bloques siempre y cuando el botón **stop** se esté ejecutando, este es el mismo botón que detiene el motor sin necesidad de interactuar directamente desconectándolo, dentro de

éste se inicia una estructura de secuencias que se ejecutará de forma ordenada. Primero se escogerá la velocidad deseada.

3. Dentro del **ciclo while**, hay una estructura de secuencias que se ejecutará en orden de la siguiente manera:

Cuando esté en cero (0), se escoge la velocidad que desea en el rango estipulado.

Ahora, si se mira el **subvi** (se configura y el otro le escribe 1 bite), la entrada es una cadena de caracteres (color rosado), se utiliza una herramienta que toma dichos caracteres y los disfrazo de tal manera que sean aceptados por el siguiente, por ejemplo, si da un número 32, el saca un valor en código ascii, que es la letra que se va a mandar, éste valor es el valor de velocidad que se quiere.

A continuación, después de mandar la velocidad de referencia, el **PIC 18F452** le responde, mandándole la velocidad real. El **Subvi** realizará la tarea de informar cuantos bites van en el puente, entonces se queda en ésta parte mientras sea hace cero (0), cuando llegue a uno (1), sale de aquí.

Luego revisa los bites que se encuentren y los convierte en una cadena de caracteres y los transforma en un número entero que es lo que se necesita, un número que se multiplicará por 48.

Finalmente se utiliza un temporizador que tiene la tarea de dar una espera al microcontrolador mientras realiza su trabajo (medir y controlar).

Este proceso es un ciclo que se repite continuamente, vuelve a mandar su velocidad de referencia, vuelve a recibir la velocidad real y manda la velocidad que está midiendo.

PANEL FRONTAL

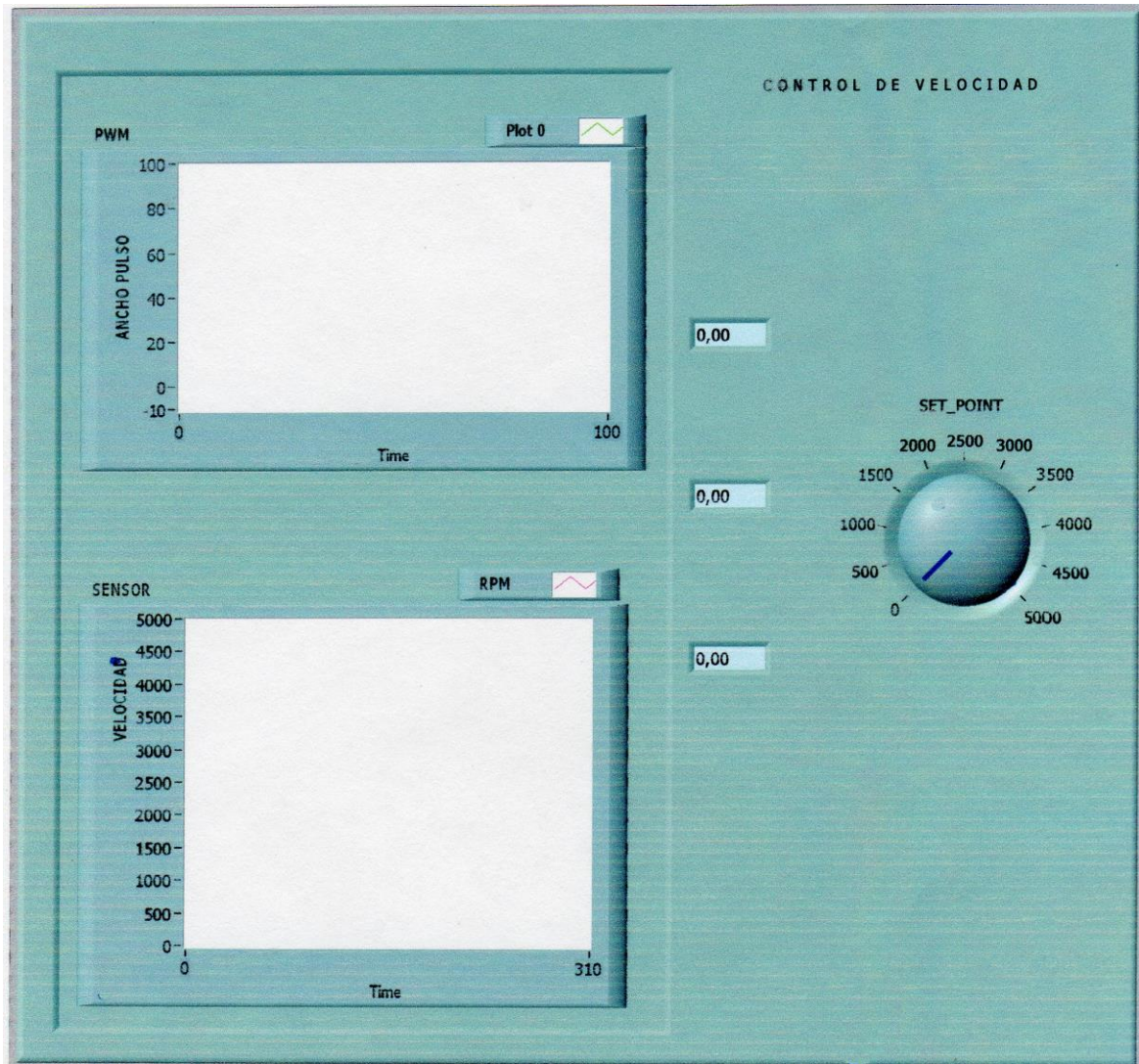
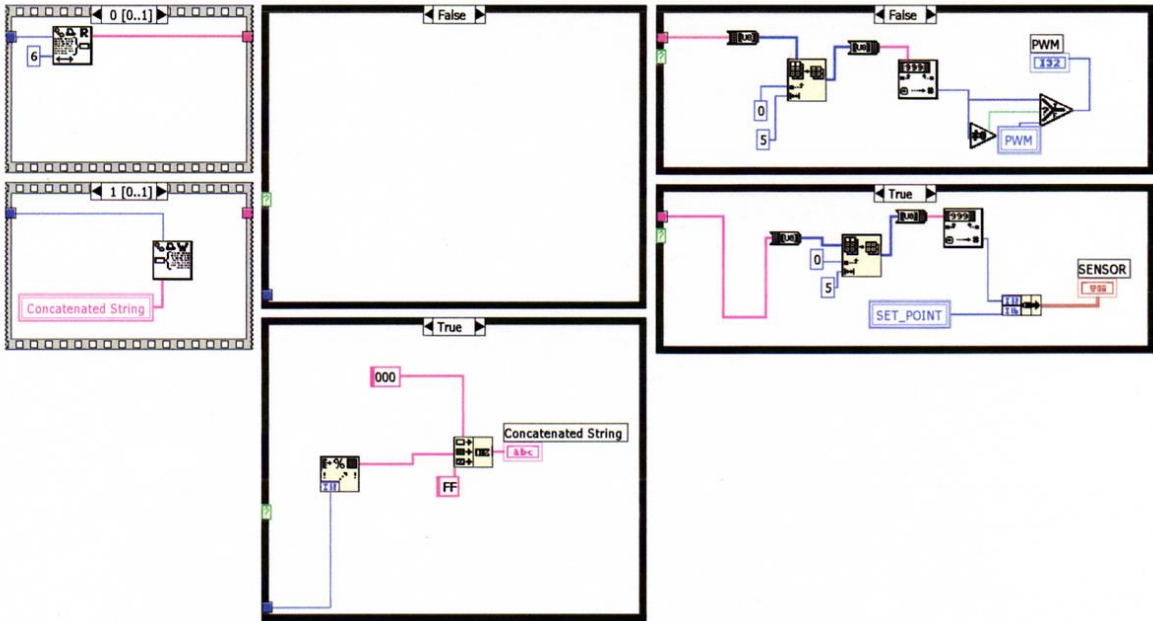
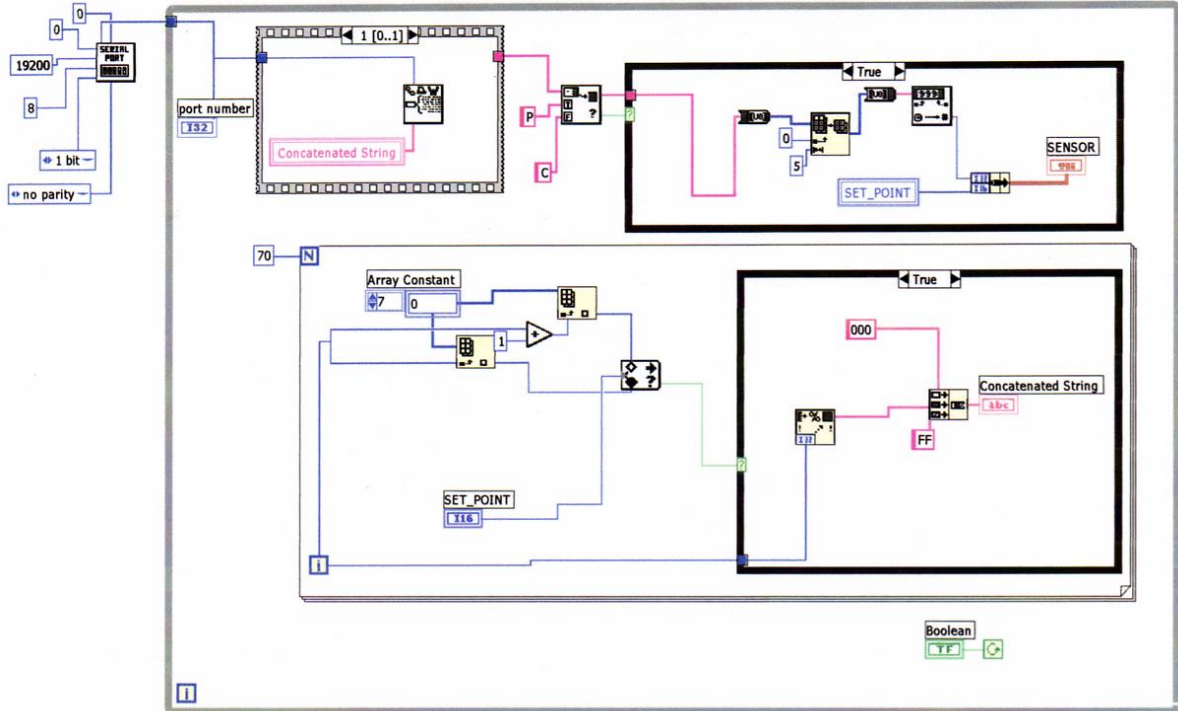
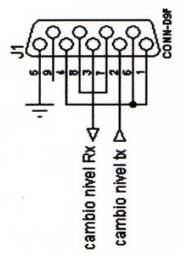
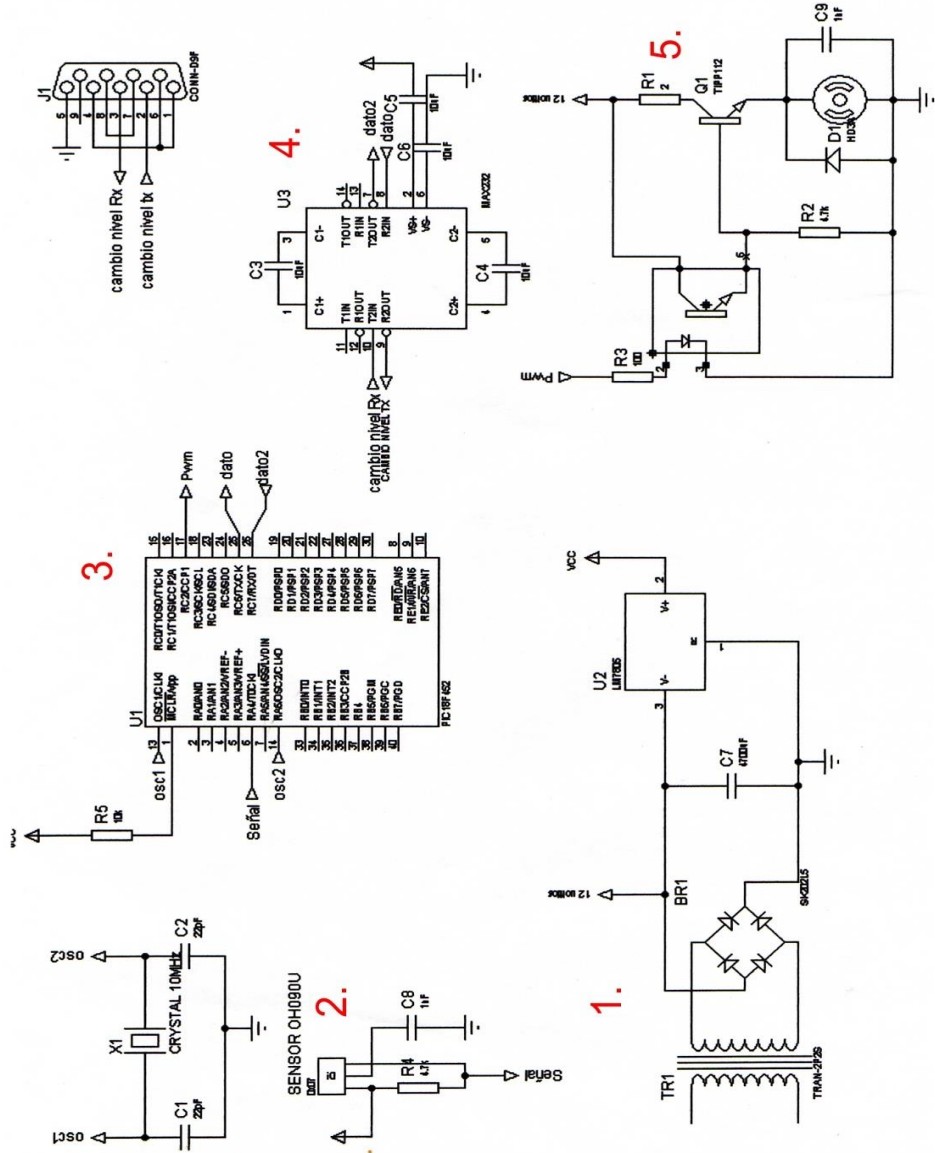


DIAGRAMA DE BLOQUES



ANEXO 4. CIRCUITO

- 1. En ésta etapa, se rectifica con el puente de diodos y se filtra la señal.**
- 2. Se encuentra el sensor en conector abierto.**
- 3. Etapa de control por parte del microcontrolador: PIC18F452.**
- 4. Se hace la conversión de niveles TTL a CMOS**
- 5. Optoacoplado (La señal del PIC 18F42 con el TIP)**



3.

4.

1.

5.

ANEXO. 5. PROGRAMA DEL MICROCONTROLADOR PIC18F452

```
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<p18f452.h>
#include<math.h>
#include"pwm.h"
#include"serial.h"

unsigned char set_point_pwm[8],set_count=0;
int set_point_value=0,pwm_value=0,promedio[11]={0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0};
//=====
==
void HAB_INTER ();

#pragma code high_vector=0x08
void interrup_at_high_vector ()
{
    _asm goto HAB_INTER _endasm
}
#pragma code

#pragma interrupt HAB_INTER //save=PROD //, // section(".tmpdata") //,
section("mydata")
void HAB_INTER (void)
{
    unsigned char bits=10,Rx1=0,t1=0,t2=0,t3=0,t4=0;

    if(PIR1bits.RCIF==1)
    {
        INTCONbits.RBIE=0;
        INTCONbits.GIE=0;
        PIR1bits.RCIF=0;

/*
        if(RCREG=='u')
        {
            pwm_value++;
        }
        else
        if(RCREG=='d')
        {
            pwm_value--;
        }*/
//    if(RCREG==0xFF && set_count>=4 && set_point_pwm[set_count-
4]=='s')
```

```

if(RCREG==0xFF )
{
    t1=set_point_pwm[set_count-4]&0x0F;
    t2=set_point_pwm[set_count-3]&0x0F;
    t3=set_point_pwm[set_count-2]&0x0F;
    t4=set_point_pwm[set_count-1]&0x0F;

    t1=t1*1000;
    t2=t2*100;
    t3=t3*10;

    pwm_value=t1+t2+t3+t4;
    set_count=0;

    PWM_CONTROL(pwm_value);

    set_point_pwm[0]=0;
    set_point_pwm[1]=0;
    set_point_pwm[2]=0;
    set_point_pwm[3]=0;
    set_point_pwm[4]=0;
    set_point_pwm[5]=0;
    set_point_pwm[6]=0;
    set_point_pwm[7]=0;

}
else
{
    set_point_pwm[set_count]=RCREG;
    set_count++;
}

/*if(RCREG==0xFF&&set_count>=5)
{
    set_point_value=(set_point_pwm[set_count-
1]&0x0F)+((set_point_pwm[set_count-2]&0x0F)*10);
    set_point_value=set_point_value+((set_point_pwm[set_count-
3]&0x0F)*100);
    set_point_value=set_point_value+((set_point_pwm[set_count-
4]&0x0F)*1000);
    set_count=0;

    PWM_CONTROL(set_point_value);

```

```

    }
    set_point_pwm[set_count]=RCREG;
    set_count++;
    if(set_count>=11)
    {
        set_count=0;
    }*/
}

}

//=====

int pasabajas (int lectura);

int pasabajas (int lectura)
{
    char prm_i=1;
    double suma=0;

    promedio[10]=lectura;

    for(prm_i>=1;prm_i<=10;prm_i++)
    {
        promedio[prm_i-1]=promedio[prm_i];
        suma=suma+promedio[prm_i-1];
    }
    suma=suma/10;
    return suma;
}

//=====

void main ()
{
    int contador=0,pT=0,Temp=0;
    int p1=0,p2=0,p3=0,p4=0;
    ADCON1=0x07;
    ADCON0=0x00;
    TRISA=0x10;
    TRISB=0xFF;
    TRISC=0x82;
    RCON=0x80;

    //INTERRUPCIONES
    INTCON2=0x00;
    INTCON3=0xD8;
    PIR1=0x00;
    PIR2=0x00;

```

```

PIE1=0x20;
PIE2=0x00;
IPR1=0x20;
IPR2=0x00;
CCP_CONFIG();
SERIAL_CONFIG();
T0CON=0xB8; //HABILITO CONTADOR
PORTCbits.RC0=0;
while(1)
{
    TMR0L=0x00;
    TMR0H=0x00;
    /*
    INTCONbits.RBIE=0;
    INTCONbits.GIE=0;
    */
    T0CONbits.TMR0ON=1;
    Delay10KTCYx(100);
    Delay10KTCYx(100);
    T0CONbits.TMR0ON=0;
    INTCONbits.RBIE=1;
    INTCONbits.GIE=1;
    PIE1bits.RCIE=1;
    contador=TMR0H;
    contador=contador<<8;
    contador=contador|TMR0L;
    contador=contador*300;
    contador=pasabajas(contador);
    p1=contador/1000;
    p2=(contador-(p1*1000))/100;
    pT=(p1*1000)+(p2*100);
    p3=(contador- pT)/10;
    p4=(contador-(((p1*1000)+(p2*100)))+(p3*10));

    SERIAL_TX('P');
    SERIAL_TX(0x30+p1);
    SERIAL_TX(0x30+p2);
    SERIAL_TX(0x30+p3);
    SERIAL_TX(0x30+p4);
    SERIAL_TX(0xFF);

    contador=pwm_value;
    p1=contador/1000;
    p2=(contador-(p1*1000))/100;

```

```
pT=(p1*1000)+(p2*100);
p3=(contador- pT)/10;
p4=(contador-(((p1*1000)+(p2*100)))+(p3*10));
```

```
SERIAL_TX('C');
SERIAL_TX(0x30+p1);
SERIAL_TX(0x30+p2);
SERIAL_TX(0x30+p3);
SERIAL_TX(0x30+p4);
SERIAL_TX(0xFF);
SERIAL_TX(13);
```

```
/* if((set_point_value>contador)&&(pwm_value<255))
{
    pwm_value=pwm_value+1;
}
else
if((set_point_value<contador)&&(pwm_value>0))
{
    pwm_value=pwm_value-1;
}

//PWM_CONTROL(pwm_value);
*/
Delay10KTCYx(100);
}
```

```
//=====
```

```
#pragma romdata CONFIG
```

```
_CONFIG_DECL ( _OSC_HSPLL_1H & _OSCS_ON_1H,
               _PWRT_ON_2L & _BOR_OFF_2L & _BORV_45_2L,
               _WDT_OFF_2H & _WDTPS_128_2H,
               _CCP2MUX_ON_3H,
               _STVR_OFF_4L & _LVP_OFF_4L &
               _DEBUG_OFF_4L,
               _CONFIG5L_DEFAULT,
               _CONFIG5H_DEFAULT,
               _CONFIG6L_DEFAULT,
               _CONFIG6H_DEFAULT,
               _CONFIG7L_DEFAULT,
               _CONFIG7H_DEFAULT);
```

```
#pragma romdata
```

```
//=====
```