



PROGRAMA ASTURIAS 2018-2020

RESULTADOS DEL PROYECTO:

DESARROLLO, ESCALADO Y APLICACIÓN EN
CONTINUO DE RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES
AVANZADOS

REFERENCIA Nº: IDI/2018/00028

Entidad Beneficiaria:



ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	4
2	OBJETIVOS Y GRADO DE CUMPLIMIENTO.....	4
3	DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS TRABAJOS REALIZADOS	4
3.1.1	ESTUDIO Y DESARROLLO DE UN NUEVO PROCESO DE ACONDICIONAMIENTO SUPERFICIAL BASADO EN NANOFUIDOS (HITO 1).....	4
3.1.2	Definición del grado de limpieza requerido	5
3.1.3	Identificación, selección y caracterización de nanofluidos adecuados para su utilización como detergentes en la industria siderúrgica.....	17
3.1.4	Selección y validación a escala laboratorio.....	22
	Medida del ángulo de contacto con el agua	45
	Elección de los parámetros óptimos de operación.....	45
	Resultados para aplicación en diez pasadas e intercomparación.....	46
	Medida de la tensión superficial	47
	<i>Resultados para aplicación en diez pasadas e intercomparación.....</i>	<i>50</i>
3.2	DESARROLLO DE NUEVOS RECUBRIMIENTOS AVANZADOS (HITO 2)	52
3.2.1	Definición de requisitos. Selección de recubrimientos.....	52
3.2.1.1	Recubrimientos tipo sol-gel con funcionalidad de hidrofobicidad	52
3.2.1.2	Recubrimientos con propiedades fosforescentes.....	54
3.2.2	Desarrollo, aplicación y caracterización a escala laboratorio	62
3.2.2.1	Recubrimientos tipo sol-gel con funcionalidad de hidrofobicidad	62
3.2.2.2	Recubrimientos con propiedades fosforescentes.....	91
3.2.3	Proceso roll-to-roll a escala laboratorio.....	111
3.2.3.1	Recubrimientos sol-gel.....	111
3.2.3.2	Recubrimientos fosforescentes.....	120
3.3	VALIDACIÓN DE LOS NUEVOS RECUBRIMIENTOS AVANZADOS (HITO 3)	127
3.3.1	Escalado y validación técnica en línea piloto de recubrimiento	127
3.3.1.1	Optimización de la etapa de desengrase	130
3.3.1.2	Escalado de la formulación de solgel. Pruebas en discontinuo.	143
3.3.1.3	Aplicación del sistema de pinturas en discontinuo.....	153
3.3.1.4	Prueba en continuo a escala planta piloto.....	157
3.3.2	Demostradores.....	162
3.3.3	Validación económica	170

3.3.3.1	Análisis AMEF del proceso de aplicación por rodillo.....	170
3.3.3.2	Análisis del coste de fabricación a escala LPR y estimación a nivel industrial	179
3.3.3.3	Viabilidad económica del empleo de nanofluidos	184
4	CONCLUSIONES	186

1 INTRODUCCIÓN

En este proyecto se plantea el desarrollo de nuevos recubrimientos funcionales con alta calidad superficial. Asimismo, aprovechando el singular desarrollo de la Línea Piloto de Recubrimientos de Fundación IDONIAL, se plantea el estudio del proceso de escalado y viabilidad de aplicación industrial de los mismos.

Las funcionalidades desarrolladas en este proyecto se centran en:

- Formulaciones sol-gel con propiedades hidrofóbicas
- Recubrimientos con capacidad fosforescente

Para obtener un recubrimiento de alta calidad es indispensable una óptima preparación del sustrato metálico. Por ello, en este proyecto se plantea el desarrollo y la puesta a punto de un método de acondicionamiento superficial basado en nanofluidos para aplicación industrial que permita aportar soluciones más eficientes y medioambientalmente sostenibles.

2 OBJETIVOS Y GRADO DE CUMPLIMIENTO

El objetivo general del proyecto es el escalado y aplicación en continuo de recubrimientos funcionales con alta calidad superficial. El cumplimiento de este objetivo general implica la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Selección de nanofluidos aptos para su utilización como desengrasantes de superficies metálicas
- Especificación y optimización de parámetros del proceso de desengrase mediante nanofluidos
- Desarrollo y optimización de un sol-gel con propiedades hidrofóbicas susceptible de ser aplicado en continuo
- Selección de pigmentos fosforescentes y resinas adecuadas para su incorporación
- Diseño y desarrollo de una pintura fosforescente susceptible de ser aplicada en continuo
- Escalado de los recubrimientos desarrollados para su aplicación sobre sustratos metálicos mediante técnicas de aplicación por rodillos
- Estudio y optimización del proceso de curado en continuo de los recubrimientos desarrollados
- Validación de los sistemas desarrollado, tanto a nivel de acondicionamiento superficial como de recubrimiento

3 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS TRABAJOS REALIZADOS

3.1.1 ESTUDIO Y DESARROLLO DE UN NUEVO PROCESO DE ACONDICIONAMIENTO SUPERFICIAL BASADO EN NANOFLUIDOS (HITO 1)

Este hito pretende el desarrollo y la puesta a punto de una etapa previa de acondicionamiento superficial basada en nanofluidos para aplicación en continuo de

recubrimientos con alta calidad superficial. Para ello se han realizado las siguientes tareas:

3.1.2 Definición del grado de limpieza requerido

Se han evaluado diferentes técnicas de laboratorio con el fin de conocer las tecnologías que permitan identificar el nivel de limpieza óptimo requerido para una perfecta deposición y adherencia de los recubrimientos que se desarrollarán en tareas posteriores a este proyecto.

El objetivo esta tarea consiste en definir el grado de limpieza adecuado para acero al carbono desnudo y acero galvanizado, así como establecer una metodología de medición del grado de limpieza.

Cuando se lleva a cabo la limpieza y aclarado de un producto industrial por medio de un líquido, es necesario que el líquido esté en contacto real con la superficie que se pretende limpiar. Las propiedades físicas y químicas tanto del líquido como del sólido determinan cómo de eficiente es ese contacto, es decir cómo de “mojable”.

Las fuerzas de atracción entre las moléculas pueden ser cohesivas o adhesivas. Las fuerzas cohesivas son las que se producen entre moléculas similares, mientras que las adhesivas se producen entre moléculas diferentes. Las fuerzas cohesivas son las que mantienen unidos a los líquidos o a los sólidos, a diferencia de los gases. Son fuerzas esencialmente equilibradas y que se ejercen en todas las direcciones. Sin embargo, el equilibrio de fuerzas en la superficie de un material es diferente, ya que las fuerzas cohesivas solo se pueden ejercer desde las moléculas por encima o por debajo de la superficie.

En un líquido, este desequilibrio de fuerzas da lugar a lo que se denomina tensión superficial, que fuerza a la superficie externa del líquido a comportarse como la piel de un globo para contener a todo el líquido por debajo de su superficie. Tanto en líquidos como en sólidos, el desequilibrio de fuerzas da lugar a una mayor energía de las moléculas en la superficie. El exceso de energía en un sólido se denomina energía superficial.

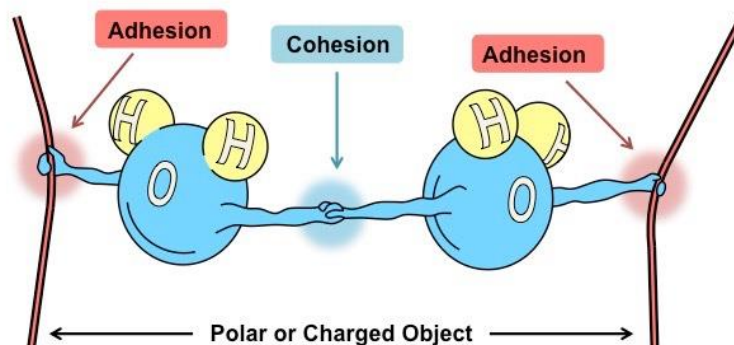


Figura 1. Fuerzas de cohesión y adhesión

Para que se pueda llevar a cabo la limpieza, debe producirse el “mojado” de la superficie, que se produce cuando la energía superficial del sustrato es mayor que la tensión superficial del líquido. En otras palabras, las fuerzas de atracción entre el sustrato y el líquido deben ser mayores que las fuerzas cohesivas del líquido. En este caso, el líquido puede deslizarse en contacto con la superficie del sustrato (véase la Figura 2 derecha).

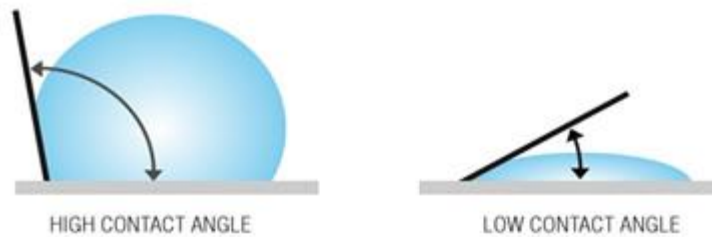


Figura 2. Líquido en contacto con un sólido. A la izquierda, la tensión superficial del líquido es alta y la energía superficial del sólido baja, mientras que a la derecha ocurre lo contrario.

La energía superficial (energía libre por unidad de área) y la tensión superficial (fuerza por unidad de longitud) son conceptos esenciales para describir las interacciones sólido-líquido. Un metal limpio tendrá una energía superficial elevada. Contaminantes como los hidrocarburos disminuyen la energía superficial del sustrato, por lo que el conocimiento de este parámetro permite verificar el grado de limpieza obtenido en una superficie¹.

La energía superficial se puede descomponer en dos tipos de fuerzas: fuerzas polares y fuerzas dispersivas. Las fuerzas polares son más fuertes que las dispersivas, de ahí el hecho de que los líquidos polares, como el agua, poseen una mayor tensión superficial que los no polares, como el hexano. Por ello, el sustrato debe tener una energía superficial más alta para poder ser humedecido con el agua que con el hexano.

Las fuerzas dispersivas están causadas por las fluctuaciones temporales de la distribución de carga en los átomos y las moléculas. Las fuerzas polares comprenden las interacciones entre dipolos (como los enlaces de hidrógeno). Como las interacciones de Van der Waals se producen entre todos los átomos y moléculas, no existe ninguna sustancia con una energía o tensión superficial que consista únicamente en fuerzas polares. Por otro lado, existen sustancias que no poseen grupos polares, como los alcanos, que consisten en cadenas de hidrocarburos. En este caso su energía o tensión superficial es puramente dispersiva.

Comparando la relación entre la parte dispersiva y la polar entre dos fases, se puede predecir la adhesión entre ellas. Cuanto más próxima esté esta relación, mayor número de interacciones se pueden producir entre ellas y mayor será la adhesión esperada (véase la Figura 3). A mayor potencial de interacción entre las dos fases menor energía/tensión interfacial presentarán.

¹ Kohli, Rajiv, and Kashmiri L. Mittal. *Developments in Surface Contamination and Cleaning-Vol 6: Methods of Cleaning and Cleanliness Verification*. William Andrew, 2013.

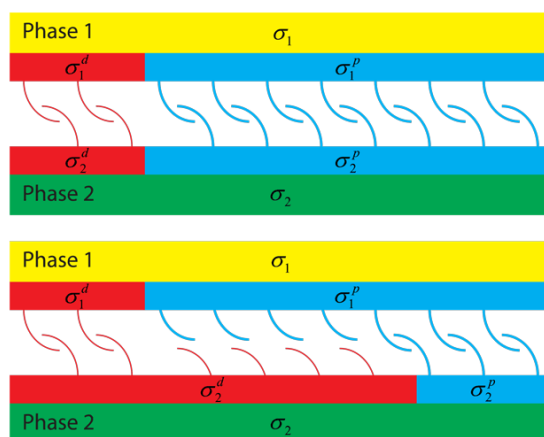


Figura 3. Interacciones entre dos fases con igual o similar (arriba) o diferente (abajo) partes polares y dispersivas de la energía/tensión superficial.

Con todo esto, la limpieza de una superficie puede medirse por medio de técnicas de medida de la energía y tensión superficial y el ángulo de contacto, que son algunas de las que se emplearon en este estudio. Otras técnicas analizadas en esta tarea son las mediciones ópticas de brillo y el estudio mediante microscopía electrónica de barrido.

Se pretende con todo ello identificar una metodología de medida del grado de limpieza con el fin de tener un procedimiento que nos permita conocer si es satisfactoria o no la limpieza previa del sustrato.

Para llevar a cabo este estudio se emplearon probetas de acero al carbono y acero galvanizado industriales enviadas por ArcelorMittal, con una capa de aceite en su superficie que las protege de la corrosión al ambiente. Las muestras se codificaron como CRS (acero al carbono) y G (acero galvanizado).

Se seleccionaron cinco métodos de preparación de sustratos para este tipo de materiales metálicos:

- Método 1. No se ha realizado ningún tipo de desengrase
- Método 2. Desengrase por frote con disolvente (acetona). Este método por sí solo no produce una óptima limpieza del sustrato. Se suele utilizar seguido de un desengrase alcalino
- Método 3. Desengrase alcalino a 60 °C durante 5 minutos con producto comercial (Bonderite), según el siguiente procedimiento:
 - Se preparó una disolución con una concentración de 20 g/L de un limpiador alcalino comercial y 2 g/L de un Cleaning booster comercial
 - Se sumergió la muestra en la disolución anterior a 60°C durante 5 minutos con ayuda de ultrasonidos
 - Se aclaró con agua desionizada y se secó con aire comprimido
- Método 4. Desengrase con un detergente alcalino comercial según el procedimiento siguiente:
 - Se preparó una disolución al 0.3 % en agua desionizada.
 - Se limpió la muestra de forma manual frotando la superficie.
 - Se aclaró con agua desionizada y se secó con aire comprimido

- **Método 5.** Desengrase por frote con disolvente (acetona) + posterior desengrase alcalino a 60 °C durante 10 minutos con producto alcalino comercial en baño de ultrasonidos. Es el método de desengrase más eficaz en la práctica.

Cada uno de los métodos anteriores presenta una eficacia de desengrase conocida, lo que va a permitir validar las diferentes tecnologías de medida:

Método	Eficacia
2	Baja
3	Media
4	Media
5	Alta

Se llevó a cabo el desengrase por los métodos anteriores en las muestras industriales de acero al carbono y acero galvanizado, que se codificaron de la siguiente forma:

CRS1 Y G1: Muestras de acero al carbono y acero galvanizado sin desengrasar

CRS2 y G2: Muestras desengrasadas por frote con acetona

CRS3 y G3: Muestras desengrasadas mediante desengrase alcalino a 60 °C durante 5 minutos con ultrasonidos.

CRS4 y G4: Muestras desengrasadas con producto detergente comercial.

CRS5 y G5: Muestras desengrasadas por frote con acetona e inmersión en baño de ultrasonidos alcalino a 60°C durante 10 minutos

Una vez obtenidas las muestras se analizó su grado de limpieza mediante las diferentes técnicas propuestas.

Medida del ángulo de contacto con el agua y tensión superficial

La mojabilidad de una superficie es una propiedad importante, ya que su control es crucial para la aplicación posterior de un recubrimiento de manera óptima. Una expresión directa de la mojabilidad de una superficie es el ángulo de contacto (WCA) de una gota de agua sobre dicha superficie.

Si se considera una gota de líquido sobre una superficie plana, se define el ángulo de contacto como el ángulo formado por la intersección de la interfase sólido-líquido y la interfase líquido vapor (Figura 4).

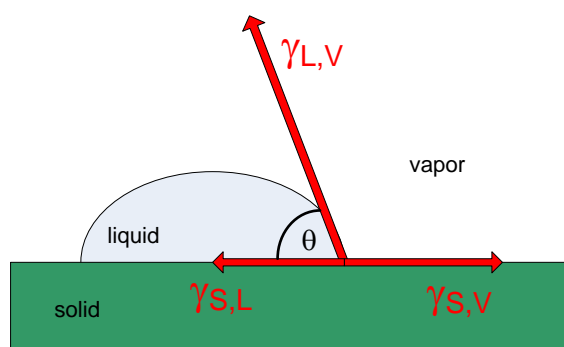


Figura 4. Ángulo de contacto entre una gota de un líquido y un sólido

Bajos ángulos de contacto ($<90^\circ$) indican una alta mojabilidad del fluido sobre la superficie a estudiar, mientras que ángulos de contacto mayores de 90° indican una baja mojabilidad por lo que el fluido tenderá a minimizar su contacto con la superficie y formará una gota de líquido compacta.

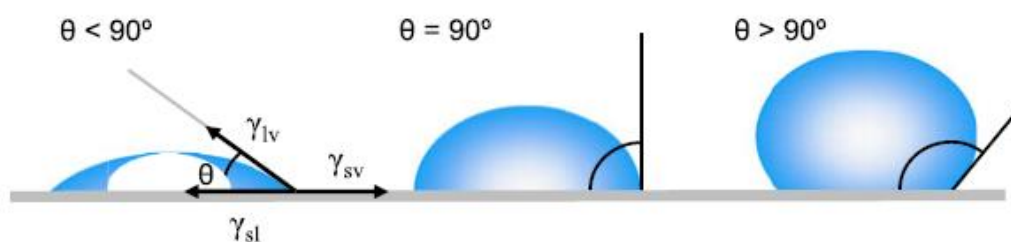


Figura 5. Ángulos de contacto

Idealmente, la forma de una gota de líquido está determinada por la tensión superficial del mismo. En un líquido puro, cada molécula en el volumen es empujada por fuerzas iguales en cada dirección por las moléculas líquidas vecinas, lo que resulta en una fuerza neta de cero. Sin embargo, las moléculas expuestas en la superficie no tienen moléculas vecinas en todas las direcciones para proporcionar una fuerza neta equilibrada. En su lugar, son empujadas hacia adentro por las moléculas vecinas (Figura 6), creando una presión interna. Como resultado, el líquido contrae voluntariamente su área de superficie para mantener la energía libre de superficie más baja².



Figura 6. Tensión superficial causada por fuerzas desequilibradas de moléculas de líquido en la superficie

² Yuehua Yuan and T. Randall Lee. *Surface Science Techniques. Chapter 1: Contact angle wetting properties.* Bracco, G.; Holst, B. Eds. 2013

Por ejemplo, cuando se deposita una gota de un líquido que posee una alta tensión superficial sobre una superficie de baja energía superficial, la tensión superficial del líquido provoca que la gota tome una forma esférica. Los aceros poseen una energía superficial muy elevada, por lo que una superficie limpia debería causar un ángulo de contacto con el agua muy bajo (gota aplastada).

La medición del ángulo de contacto por medio de la gota sésil es un método fiable de medida de la tensión superficial, así como la verificación de la limpieza en la superficie. El método consiste en depositar una gota de un líquido determinado sobre la superficie en la que se pretende verificar el grado de limpieza y medir el ángulo que se forma entre la tangente a la gota en el punto de contacto y la superficie (véase la Figura 4) que es el ángulo entre la interfase líquido-sólido y la interfase líquido-vapor. La forma que adopta la gota sobre la superficie del material está determinada por el equilibrio de fuerzas interfaciales líquido/vapor/sólido.

Los ángulos de contacto se pueden determinar con un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno como el disponible por el goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics con software de análisis SCA22. La configuración mostrada en la Figura 7 se utiliza para capturar una imagen de una gota de líquido que se encuentra en un sólido (gota sésil) y luego analizarla con un software. La evaluación de los valores de escala de grises de la imagen grabada permite la detección de la llamada línea de base (contacto entre la gota y el sólido) y del contorno de la gota (Figura 8). El método más fácil para determinar el ángulo de contacto es aplicar tangentes en las intersecciones del contorno de la gota y la línea de base.

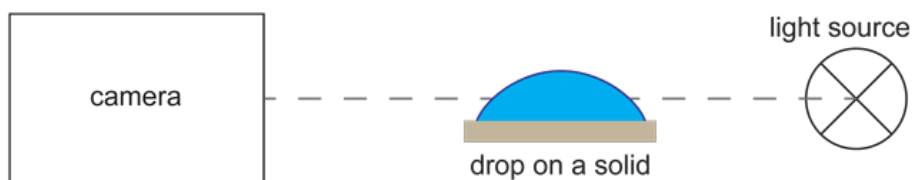


Figura 7. Método de la gota sésil

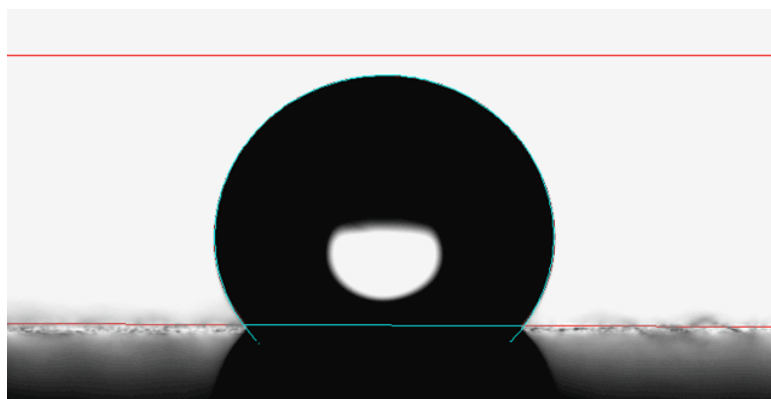


Figura 8. Imagen con detección de línea base y contorno de la gota

En todos los casos se depositaron gotas de 1 μ L. El ángulo de contacto se calculó por medio del método de las tangentes que consiste en aplicar tangentes en las intersecciones del contorno de la gota y la línea de base.

Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica y se ha registrado su variación durante los 5 primeros segundos de contacto, por si hubiera cambios en su comportamiento con el tiempo. Se han realizado tres réplicas por muestra y condición de desengrase. Los resultados que se recogen en las tablas siguientes representan la media de estos tres valores. En ella se recogen tanto el ángulo de contacto inicial como la del ángulo medio durante los 5 primeros segundos.

Tabla 1. Ángulo de contacto con el agua para el acero desnudo. Valor medio de tres medidas

Método desengrase	Ángulo de contacto con agua (°)	
	Inicial	media de 5 primeros segundos
CRS1	77.5	64.1
CRS2	90.0	89.1
CRS3	87.5	85.4
CRS4	95.0	93.6
CRS5	49.8	46.9

Tabla 2. Ángulo de contacto con el agua para el acero galvanizado. Valor medio de tres medidas

Método desengrase	Ángulo de contacto con agua (°)	
	Inicial	media de 5 primeros segundos
G1	86.0	83.9
G2	94.3	94.7
G3	54.5	54.6
G4	80.3	78.9
G5	65.2	60.7

A menor ángulo de contacto del agua con una superficie mayor será la extensibilidad del agua sobre la superficie y por tanto mejor será la mojabilidad de esa superficie. Como puede observarse en las tablas anteriores, según este método el proceso de

desengrase más eficiente para el acero desnudo es el número 5, mientras que para el acero galvanizado parece ser el número 3 seguido del proceso de desengrase 5.

Para el análisis de la **tensión superficial** es necesario conocer el ángulo de contacto de otro líquido con el sustrato. En este caso el líquido utilizado es formamida. Se ha medido el ángulo de contacto de la formamida con los dos sustratos preparados en las condiciones anteriormente mencionadas. En todos los casos se han depositado gotas de 1 μL .

El método seleccionado para la medida de la energía superficial ha sido el método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble) que es de aplicación universal para todo tipo de sustratos.

Los resultados se recogen en la tabla siguiente. Como en el caso anterior representan la media de tres medidas en cada caso. En este caso, se ha medido solamente el ángulo de contacto de la formamida con el sustrato en el momento inicial. Un ejemplo del registro de análisis representativos durante la medición se muestra en las imágenes siguientes:

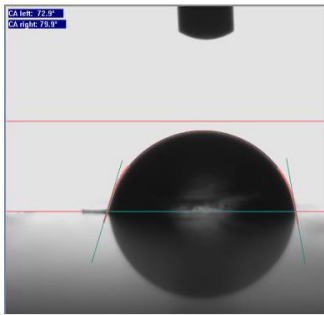


Figura 9. CRS1, ángulo de contacto con el agua (WCA)

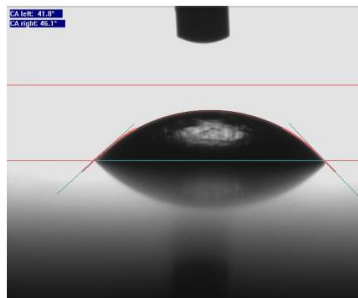


Figura 10. CRS5, ángulo de contacto con el agua (WCA)

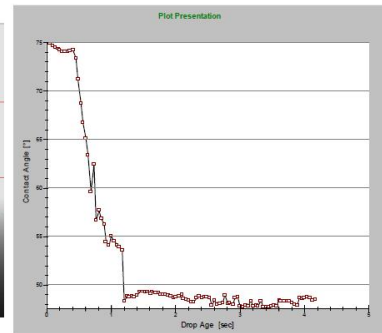


Figura 11. CRS1, evolución del WCA con el tiempo

Tabla 3. Ángulo de contacto con formamida. Valor medio de tres medidas

Método desengrase	Ángulo de contacto con formamida (°)	Método desengrase	Ángulo de contacto con formamida (°)
CRS1	69.57	G1	74.23
CRS2	77.47	G2	75.37
CRS3	71.52	G3	46.13
CRS4	75.43	G4	70.83
CRS5	37.33	G5	35.23

Con los resultados de ángulo de contacto con el agua y con formamida para cada una de las superficies podemos calcular la tensión superficial de cada una de ellas. Se realizaron tres medidas en cada caso. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4. Resultados de energía superficial

Método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Parte dispersiva (mN/m)	Parte polar (mN/m)
CRS1	27.67	12.86	14.81
CRS2	21.55	15.06	6.49
CRS3	25.62	19.94	5.69
CRS4	25.07	22.78	2.29
CRS5	50.0	21.09	28.91
G1	23.55	15.17	8.38
G2	24.66	22.01	2.65
G3	45.63	17.21	28.43
G4	26.71	12.75	13.96
G5	49.19	39.58	9.60

Para que exista una buena mojabilidad del sustrato es necesario que la energía superficial del sustrato sea superior a la tensión superficial del líquido. Por ello, para que se pueda aplicar sin problemas una pintura o tratamiento base agua sería necesaria una tensión superficial del sustrato de cómo mínimo 40-44 mN/m. La tensión superficial del agua es superior a este valor (72.75 mN/m) pero los tratamientos base agua llevan incorporados surfactantes y tensioactivos que disminuyen considerablemente este valor.

En base a esto, los métodos de desengrase que dan lugar a sustratos con una buena mojabilidad son el método 5 tanto para acero desnudo como para acero galvanizado y el método 3 para el acero galvanizado.

En los gráficos siguientes se muestra la descomposición de la energía superficial en su componente polar y dispersiva para cada muestra.

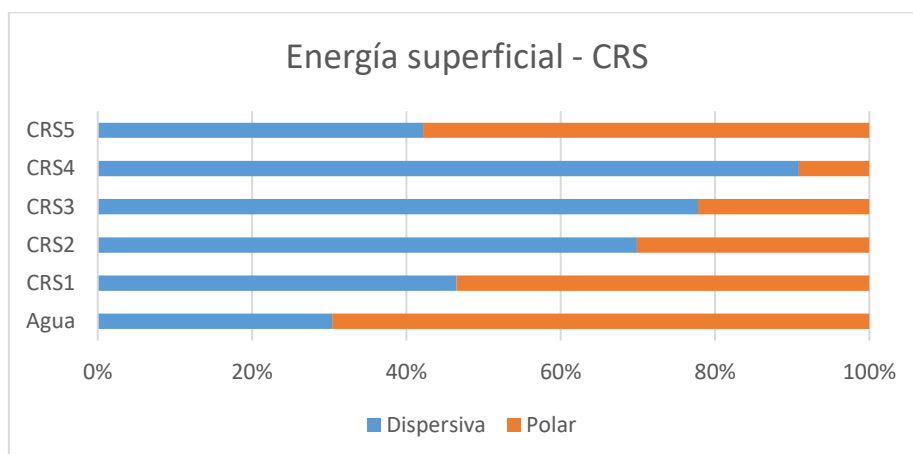


Figura 12. Descomposición de la energía superficial para el acero al carbono

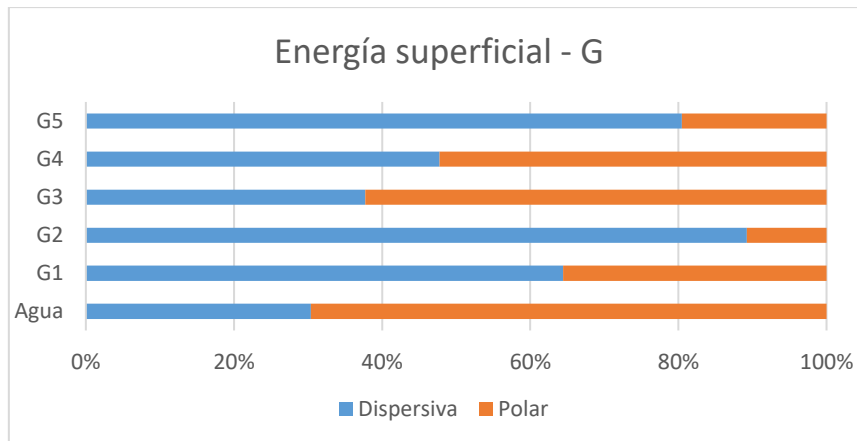


Figura 13. Descomposición de la energía superficial para el acero al galvanizado

Si comparamos la parte dispersiva y polar de los sustratos analizados con la parte dispersiva y polar de la tensión superficial del agua podremos obtener una idea de la mojabilidad de cada uno de los mismos. Como se comentaba anteriormente, para que una superficie tenga una buena afinidad con el agua y por tanto presente una buena mojabilidad, es necesario que la relación entre las fases dispersiva y polar del sustrato y del agua sea similar. Para el caso del acero desnudo esta relación es similar para la muestra CRS5 y en el caso del acero galvanizado para el G3.

Medición de carbono en superficie por medio de EDX

Otro de los métodos seleccionados para determinar el grado de limpieza obtenido es la medición del carbono en superficie por medio de espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDX). Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido QUANTA 400, con microsonda de análisis EDX. Las muestras se introdujeron en la cámara del microscopio una vez tratadas y sin recubrir, y el análisis se llevó a cabo a presión controlada para evitar efectos de carga en la imagen obtenida.

La medida del carbono proporcionará un dato sobre la limpieza obtenida, dado que la película de aceite presente en las chapas contienen una alta cantidad de este elemento. Los resultados se muestran en las tablas siguientes:

Tabla 5. Muestras de acero al carbono % en peso. Muestras empleadas en ángulo de contacto con agua

Muestra	C	O	Mn	Fe
CRS-1	17,2	4,3	1,9	76,6
	13,7	4,3	2,1	80
	13,3	3,8	2	80,1
Valor medio	14,7	4,1	2,0	78,9
CRS-2	4,1	1,2	2,5	92,1
	1,05	2,05	2,07	94,8
	1,9	2,4	1,9	93,8
Valor medio	2,4	1,9	2,2	93,6
CRS-3	4,8	1,7	1,9	91,6
	6,5	2,9	2,1	88,6
	6,4	1,9	1,9	89,8
Valor medio	5,9	2,2	2,0	90,0
CRS-4	9,2	2,3	1,9	86,6
	6,8	2,9	2,3	88,0
	10,2	2,7	1,4	85,8
Valor medio	8,8	2,6	1,9	86,8
CRS-5	2.8	0.8	0.2	96.3
	1.7	1.2	0.1	97.0
	1.3	1.6	0.8	96.3
Valor medio	1.9	1.2	0.3	96.5

Tabla 6. Muestras de acero galvanizado. % en peso. Muestras empleadas en ángulo de contacto con agua

Muestra	C	O	Fe	Zn
G-1	18,3	4,3	1,2	76,3
	16,4	3,3	1,4	78,9
	18,3	4,0	1,8	76,0
Valor medio	17,7	3,8	1,5	77,0
G-2	3,6	2,6	1,0	92,8
	4,9	3,9	1,3	89,9
	4,3	4,3	0,5	90,9
Valor medio	4,2	3,6	0,9	91,2
G-3	4,6	2,9	0,8	91,7
	8,0	2,2	0,8	89,0
	8,0	1,9	1,1	88,9
Valor medio	6,9	2,4	0,9	89,9
G-4	16,5	6,8	1,0	75,8
	12,6	6,7	0,6	80,2
	14,5	8,9	1,0	75,6
Valor medio	14,5	7,4	0,8	77,2
G-5	0.9	1.0	2.1	96.1
	0.2	1.4	2.4	96.0
	2.0	0.7	2.5	94.8
Valor medio	1.0	1.0	2.3	95.6

Se puede observar que el mayor contenido en carbono corresponde a las muestras sin desengrasar. El menor contenido en carbono (mayor grado de limpieza) para el sustrato de acero desnudo se obtuvo para las muestras desengrasadas mediante el proceso CRS5 y CRS2. El resultado del proceso CRS2 no concuerda con lo esperado, ya que esta técnica no proporciona un desengrase adecuado del sustrato.

Para el acero galvanizado el mejor resultado se ha conseguido con el método 5 (G5), seguido por la muestra G-2, que como en el caso anterior para el sustrato de acero desnudo no concuerda con lo esperado ya que este método de desengrase es de una baja eficiencia.

Las discordancias obtenidas entre los valores obtenidos y los esperados pueden deberse a que estas medidas se realizan en pequeñas zonas de cada muestra, y aunque se hacen en tres medidas en zonas puntuales pueden no ser del todo representativas de la muestra.

Mediciones ópticas

Mediante la determinación del brillo reflejado del sustrato podemos conocer la presencia o no de contaminantes que se traducirá en un menor brillo reflejado por la superficie del sustrato metálico. Las medidas se han realizado con un espectrofotómetro portátil de la casa BYK-Gardner GmbH modelo spectro-guide sphere gloss.

El principio de medición consiste en medir la reflexión espectral dentro del área visible con una longitud de onda de 400-700 nm. La resolución espectral es de 10 nm. La luz incide de manera difusa sobre la muestra y la observación se realiza a 8°. Para iluminar la muestra se utilizan diodos electroluminiscentes de larga duración. Estos diodos electroluminiscentes no calientan la muestra, por lo que queda descartada la posibilidad de que se produzcan efectos de termocromía.

El equipo trabaja con el modelo cromático CIELAB, usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Este modelo solamente puede ser representado adecuadamente en un espacio tridimensional como se puede observar en la Figura 14.

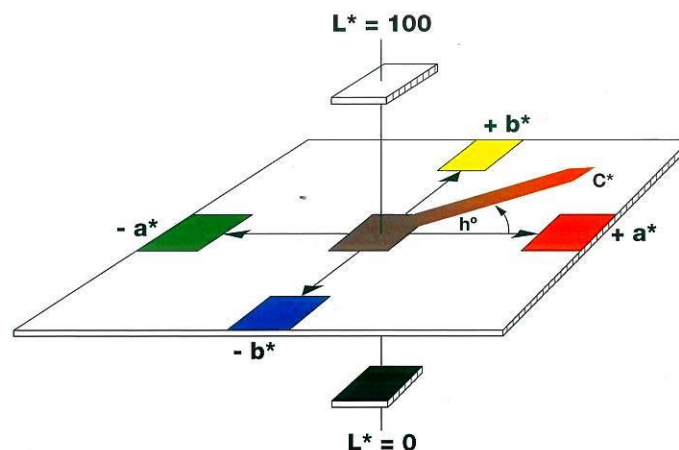


Figura 14. Modelo de color CIELAB

Para ello utiliza tres parámetros que representan la luminosidad de color (L^* ; $L^*=0$ negro y $L^*=100$ indica blanco), su posición entre rojo y verde (a^* , valores negativos indican verde mientras que valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo). También mide el brillo reflejado a un ángulo de 60° .

Los resultados se recogen en las tablas siguientes:

Tabla 7. Resultados de brillo y color para las diferentes muestras

Muestra	L	a	b	B
CRS0	65.45	0.55	0.83	46
CRS2	72.19	-0.12	2.86	195.9
CRS3	63.91	0.2	5.01	128.1
CRS4	57.83	0.53	5.19	98.01
CRS5	74.99	0.61	0.42	95.9
G0	83.84	-1.63	-2.02	58.8
G2	84.19	-1.25	-0.94	157.7
G3	80.85	-1.56	-1.56	88.1
G4	77.57	-1.85	-1.75	64.3
G5	89.14	-1.53	-1.71	117.6

Se observa, como era de esperar, un menor valor del brillo para las muestras iniciales aceitadas, aumentando este valor sobre todo para las muestras desengrasadas mediante frote por acetona. De todas formas, esta técnica no es válida para evaluar el grado de limpieza de un sustrato metálico ya que, como se ha visto anteriormente, las muestras desengrasadas con acetona (CRS2 y G2) no presentan una buena aptitud al pintado y en cambio presentan los valores de brillo más elevados. Los parámetros de color tampoco proporcionan una información precisa acerca del material mejor desengrasado, ya que se espera que a menor valor de L mayor suciedad y no coincide con los resultados obtenidos. Chapas desengrasadas con mayor valor de L que las muestras aceitadas iniciales.

En vista de los resultados obtenidos, las tecnologías más adecuadas para la evaluación del grado de limpieza de un sustrato metálico son la medida del ángulo de contacto con el agua y el análisis de la tensión superficial del sólido. Por tanto, la metodología propuesta para la evaluación del grado de limpieza de una superficie metálica se basa en la medida del ángulo de contacto con el agua de dicha superficie así como en el análisis de su energía superficial. Para obtener una superficie con un grado de limpieza adecuado para su posterior recubrimiento, el ángulo de contacto con el agua debe ser el menor posible para facilitar su mojabilidad, y el valor de su energía superficial igual o superior a 44 mN/m.

3.1.3 Identificación, selección y caracterización de nanofluidos adecuados para su utilización como detergentes en la industria siderúrgica.

Se ha realizado una selección de posibles nanofluidos que puedan ser utilizados como detergentes en la industria siderúrgica. Existe muy poca bibliografía relacionada con el uso de nanofluidos como desengrasantes, ya que es un campo de investigación muy

reciente. De acuerdo uno de los pocos artículos publicados sobre este tema, la presencia de nanopartículas en un fluido alcalino mejora la capacidad de limpieza del mismo³. Los requisitos que debe cumplir un nanofluido para tener buenas propiedades desengrasantes se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades de los nanofluidos

Parámetro	Valor recomendado
Concentración	10 -40%
pH	> 9
Tipo de nanopartícula	EMMA/SiO ₂
Densidad	0.9-1.31 (g/cm ³)
Viscosidad	1.5-400 cP

Por otro lado se han revisado las condiciones de operación de los procesos más habituales para evaluar su posible influencia en las propiedades de los nanofluidos, sobre todo desde el punto de vista de su estabilidad. Un proceso de desengrase estándar de un sustrato metálico consiste en diferentes etapas de desengrase alcalino, cepillados y aclarados que pueden realizarse tanto por inmersión como por aspersión. Las temperaturas de trabajo de los baños de desengrase alcalinos rondan los 60-65°C mientras que los baños de aclarado suelen estar a temperaturas de 30-40°C. Los cepillados intermedios se efectúan para incrementar la efectividad del tratamiento de desengrase.

Teniendo en cuanto la Tabla 8 y los parámetros típicos de un proceso de desengrase estándar, se han seleccionado una serie de nanofluidos comerciales que cumplen estos requisitos y pueden ser, desde el punto de vista teórico, buenos candidatos para el desengrase de sustratos metálicos. Se han seleccionado inicialmente 6 nanofluidos cuyas características, proporcionadas por el proveedor, se recogen en la tabla siguiente.

Tabla 9. Propiedades teóricas de los distintos nanofluidos

Nanofluido	Tipo de nanopartícula	Concentración (%)	pH	Coste (€/kg)
N1	SiO ₂	30	9.8	18.2
N2	SiO ₂	30	9.7-10.3	20.9
N3	Metallic salt of EMAA	27.2	10.0	39.5
N4	SiO ₂	40.4	10.1	45
N5	SiO ₂	20.3	8.8	42
N6	SiO ₂	20.2	9.5	45

La principal diferencia entre N1 y N2 radica en su diferente área superficial, siendo este valor de 320-400 m²/g para N2 y de aproximadamente 220 m²/g para N1.

Se ha realizado una caracterización exhaustiva de los nanofluidos seleccionados teóricamente en términos de densidad, composición química, viscosidad y tensión superficial.

³ Stanley Wu, Alex Nikolov and Darsh Wasan; *Cleansing dynamics of oily soil using nanofluids*; *J. Colloid and Interface Science*; 396; 2013.

Densidad

Se ha analizado la densidad de los diferentes nanofluidos por medio de un picnómetro con un volumen de 10 mL. Los resultados se recogen en la tabla siguiente:

Tabla 10. Resultados de densidad para cada nanofluido

Nanofluido	Densidad (g/cm ³)
N1	1.217
N2	1.218
N3	0.994
N4	1.099
N5	1.042
N6	1.041

Composición química

Se ha evaluado el contenido en SiO₂ mediante técnicas de calcinación y gravimetría. Los resultados, recogidos en la tabla siguiente, representan el valor medio de dos determinaciones.

Tabla 11. Resultados de contenido en SiO₂ para cada nanofluido

Nanofluido	SiO ₂ (% en peso)	
	Media	Desv. Est.
N1	30.15	0.23
N2	28.71	0.23
N3	<0.2	--
N4	39.52	0.29
N5	19.70	0.38
N6	19.92	0.08

Viscosidad

La viscosidad es la resistencia de un fluido a deformarse. Es una medida aproximada del “espesor” de un líquido. Una óptima viscosidad es imprescindible para que el nanofluido pueda fluir sin dificultad en los sistemas de aspersión sin obstruir las boquillas. Una baja viscosidad puede provocar problemas de turbulencia en las boquillas mientras que un aumento significativo de la viscosidad del nanofluido reduce el ángulo de aspersión y por tanto pueden quedar zonas de la chapa sin tratar.

Se ha evaluado la viscosidad de los diferentes nanofluidos con la ayuda de un viscosímetro DV-I prime de la casa Brookfield. Este equipo mide la viscosidad de un fluido a una velocidad de cizalla dada. Todos los ensayos se han realizado a una velocidad de 100 rpm. Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla siguiente.

Tabla 12. Resultados de viscosidad para cada nanofluido

Nanofluido	Viscosidad (cP)
N1	6.9
N2	17.7
N3	8.6
N4	10.7
N5	5.4
N6	4.2

Tensión superficial

La medida de la tensión superficial de los diferentes nanofluidos se ha realizado mediante el método de la gota pendiente.

La tensión superficial es la tendencia elástica de la superficie de un fluido que la hace adquirir la menor área superficial posible. La forma de una gota pendiente es el resultado de dos fuerzas principalmente. La gravitación alarga la forma de la gota (dependiendo de su propia masa) y la tensión superficial se esfuerza por mantener la gota en forma esférica para minimizar el área superficial. Es característica del estado de equilibrio la curvatura de la forma de la gota. Por lo tanto, la tensión superficial se puede calcular a partir de la forma y el tamaño de la gota pendiente.

La tensión superficial de un líquido puede determinarse con un medidor de ángulo de contacto que tenga incorporado un sistema de análisis de contorno. Las mediciones de la tensión superficial se realizaron a temperatura ambiente mediante un medidor de ángulo de contacto OCA-20 de DataPhysics Instruments GmbH con el software SCA22 utilizando la ecuación de ajuste de Laplace Young. La configuración que se muestra en la Figura 15 se utiliza para capturar una imagen de una gota de líquido que cuelga de una aguja de dosificación y luego analizarla con el módulo de software DataPhysics Instruments SCA 22. El proceso de evaluación correspondiente se llama método de la gota pendiente.

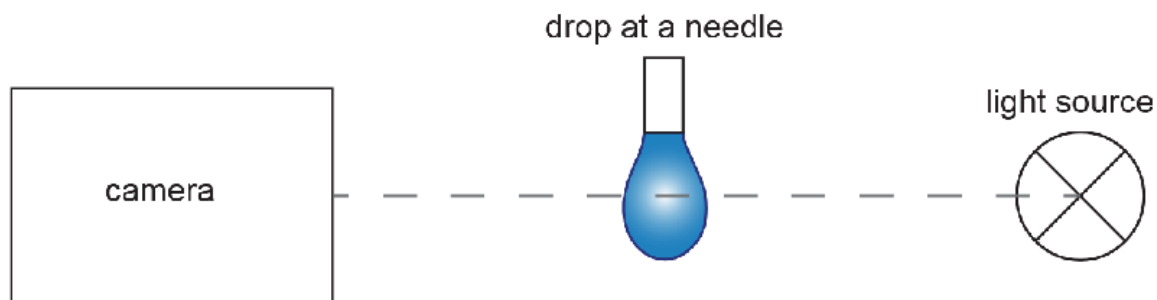


Figura 15. Esquema de la configuración del método de medida de la gota pendiente

El análisis de la forma de la gota se basa en la ecuación de Young-Laplace. Esta ecuación describe la diferencia de presión (presión de Laplace) entre las áreas dentro y fuera de una interfase líquida curvada. El ajuste numérico de la forma de la gota teórica a la forma registrada por la cámara nos da la tensión superficial.

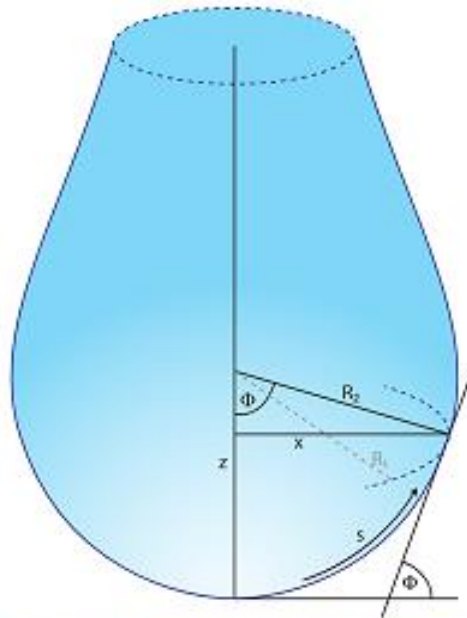


Figure 2: For the derivation of the Young-Laplace fit on a pendant drop

Figura 16. Ajuste de Young-Laplace en una gota pendiente

Para formar las gotas pendientes, los nanofluidos fueron dosificados por medio de una jeringa a muy baja velocidad, aproximadamente $1 \mu\text{L/s}$ para minimizar efectos de inercia. Para minimizar errores por posible evaporación, la tensión superficial se ha medido justo cuando la gota alcanza su volumen máximo. Para cada nanofluido se dispensaron tres gotas y se midió la tensión superficial de cada una de ellas mediante el método de Young-Laplace. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 13. Resultados tensión superficial para cada nanofluido

			Media		
Nanofluido		Tensión Superficial (mN/m)	Volumen (μL)	Tensión Superficial (mN/m)	Volumen (μL)
N1	Gota 1	74.0	24.09	73.56	23.8
	Gota 2	73.48	23.94		
	Gota 3	73.19	23.37		
N2	Gota 1	75.55	25.80	73.75	25.57
	Gota 2	70.67	24.74		
	Gota 3	75.04	26.16		
N3	Gota 1	59.26	23.14	61.51	23.67
	Gota 2	59.67	23.76		
	Gota 3	65.61	24.11		
N4	Gota 1	64.93	24.40	64.31	24.07
	Gota 2	64.19	24.63		
	Gota 3	63.80	23.17		
N5	Gota 1	68.48	25.78	68.23	25.87
	Gota 2	68.04	25.82		
	Gota 3	68.17	26.0		
N6	Gota 1	70.70	26.31	70.77	26.49
	Gota 2	70.73	26.43		
	Gota 3	70.88	26.72		

Ejemplos de los registros de cada una de las muestras se pueden observar en las figuras siguientes.

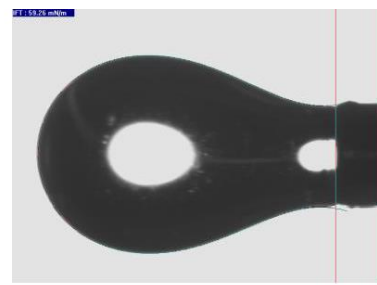
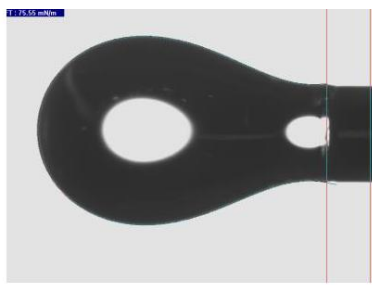
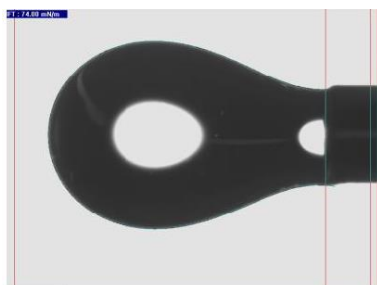


Figura 17. Gota pendiente de N1

Figura 18. Gota pendiente de N2

Figura 19. Gota pendiente de N3

A menor tensión superficial mayor será la mojabilidad del fluido sobre la superficie, habrá por tanto una mayor interacción del nanofluido con el sustrato y se mejorará la eficacia del proceso de desengrase. Según esto, a priori los mejores nanofluidos para esta aplicación serían el N3 y N4.

3.1.4 Selección y validación a escala laboratorio.

En esta tarea se pretende conocer la viabilidad de empleo de los distintos nanofluidos como desengrasantes a nivel industrial y seleccionar el nanofluido más eficaz. Para ello, en una primera aproximación, se ha empleado la técnica de desengrase por inmersión a nivel laboratorio. Posteriormente y empleando la metodología de evaluación del grado de limpieza desarrollada en la tarea 1.1. se podrá conocer cuál de los nanofluidos es más eficaz y sus condiciones óptimas de aplicación.

Se ha evaluado la eficacia de cada nanofluido como desengrasante estudiando la influencia de diferentes concentraciones, tiempos y temperaturas de inmersión. Por tanto, se plantean los siguientes ensayos de desengrase con cada uno de los nanofluidos seleccionados en la tarea anterior.

Tabla 14. Diferentes parámetros de desengrase estudiados

Sustrato	CRS y G
Concentración (%)	30 y 40
Temperatura (°C)	25 y 60
Tiempo (min)	5 y 10
Inmersión	Con y sin ultrasonidos

Por tanto, tendremos 10 condiciones de desengrase para cada nanofluido. En primer lugar se ha evaluado el comportamiento de dos nanofluidos: N1 y N2. En la tabla siguiente se puede observar un desglose de los ensayos realizados así como la codificación de cada una de las muestras obtenidas. Las muestras codificadas como 9 y 10 han sido tratadas previamente mediante frote con acetona.

Tabla 15. Ensayos de validación de los nanofluidos HS30 y SM

Sustrato	Concentración (%)	Tª (°C)	t (min)	Ultrasonidos	Codificación		Método
					Nanofluido N1	Nanofluido N2	
CRS	30	25	5	NO	CRS-N1-1	CRS-N2-1	1
			10		CRS- N1-2	CRS- N2-2	2
		60	5		CRS- N1-3	CRS- N2-3	3
			10		CRS-N1-4	CRS- N2-4	4
	15	25	5		CRS- N1-5	CRS- N2-5	5
			10		CRS- N1-6	CRS- N2-6	6
		60	5		CRS- N1-7	CRS- N2-7	7
			10		CRS- N1-8	CRS- N2-8	8
	30	60	10	SI	CRS- N1-9	CRS- N2-9	9
	15				CRS- N1-10	CRS- N2-10	10
G	30	25	5	NO	G- N1-1	G- N2-1	1
			10		G- N1-2	G- N2-2	2
		60	5		G- N1-3	G- N2-3	3
			10		G- N1-4	G- N2-4	4
	15	25	5		G- N1-5	G- N2-5	5
			10		G- N1-6	G- N2-6	6
		60	5		G- N1-7	G- N2-7	7
			10		G- N1-8	G- N2-8	8
	30	60	10	SI	G- N1-9	G- N2-9	9

	15				G- N1-10	G- N2-10	10
--	----	--	--	--	----------	----------	----

Posteriormente, la caracterización de las mismas se ha llevado a cabo mediante las técnicas seleccionadas en la tarea 1.1. en términos de medida de ángulo de contacto y tensión superficial.

Medida del ángulo de contacto con el agua

Se ha medido el ángulo de contacto con el agua para los sustratos de acero desnudo y galvanizado tratadas con los nanofluidos N1 y N2 según las condiciones de desengrase mencionadas anteriormente. Como en la tarea 1.1, los ángulos de contacto se han determinado con un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics).

En todos los casos se depositaron gotas de 1 μL . El ángulo de contacto se calculó por medio del método de las tangentes que consiste en aplicar tangentes en las intersecciones del contorno de la gota y la línea de base.

Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica y se ha registrado su variación durante los 5 primeros segundos de contacto, por si hubiera cambios en su comportamiento con el tiempo. Se han realizado tres réplicas por muestra y condición de desengrase. Los resultados que se recogen en la Tabla 16 y Tabla 17 representan la media de estos tres valores. En ella se recogen tanto el ángulo de contacto inicial como la del ángulo medio durante los 5 primeros segundos. El registro de análisis representativos durante la medición, así como la evolución del ángulo de contacto con el agua durante los 5 primeros segundos pueden verse en la Figura 20 para el nanofluido N1 y Figura 21 para el nanofluido N2.

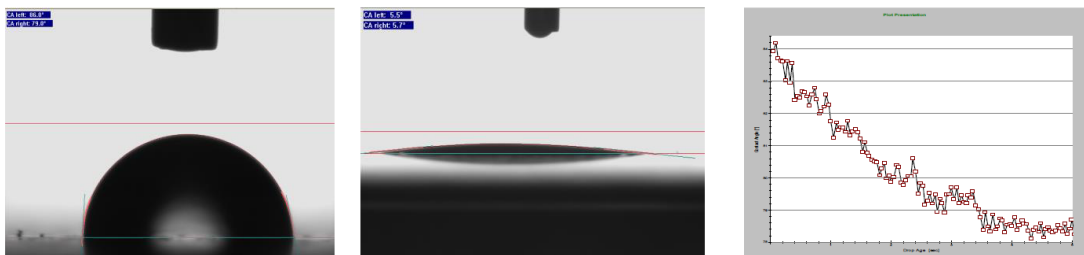


Figura 20. Ángulo de contacto con el agua para CRS-N1-2 (izda), CRS-N1-9 (centro) y evolución con el tiempo para CRS-N1-2 (dcha)

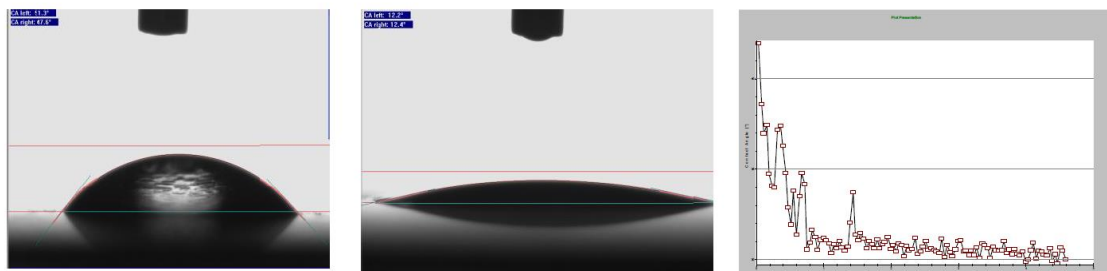


Figura 21. Ángulo de contacto con el agua para CRS-N2-2 (izda), G-N2-9 (centro) y evolución con el tiempo para G-N2-8 (dcha)

Tabla 16. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con el nanofluido N1

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	media de 5 segundos		Inicial	media de 5 segundos
1	CRS-N1-1	87.6	81.0	G- N1-1	100.3	95.4
2	CRS- N1-2	80.4	75.8	G- N1-2	97.5	91.6
3	CRS- N1-3	71.1	68.9	G- N1-3	91.9	89.1
4	CRS- N1-4	69.3	62.8	G- N1-4	81.3	78.4
5	CRS- N1-5	68.9	61.6	G- N1-5	99.6	95.3
6	CRS- N1-6	88.7	82.9	G- N1-6	101.1	98.0
7	CRS- N1-7	79.6	75.9	G- N1-7	92.5	89.9
8	CRS- N1-8	59.2	47.8	G- N1-8	90.3	82.6
9	CRS- N1-9	7.5	16.0	G- N1-9	8.1	7.7
10	CRS- N1-10	15.5	14.3	G-N1-10	33.5	33.7

Como se ha comentado anteriormente en la tarea 1.1, a menor ángulo de contacto del agua con una superficie mayor será la extensibilidad del agua sobre dicha superficie y por tanto mejor será la mojabilidad de esa superficie. Como puede observarse en la tabla anterior, según este método el proceso de desengrase más eficiente para el nanofluido N1 tanto para el acero desnudo como el galvanizado es el método 9 (muestras CRS- N1-9 y G- N1-9). También se obtienen buenos resultados con este nanofluido siguiendo el método 10, especialmente para el sustrato de acero desnudo.

Tabla 17. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con el nanofluido N2

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	media de 5 segundos		Inicial	media de 5 segundos
1	CRS-N2-1	79.1	74.3	G-N2-1	91.1	86.0
2	CRS-N2-2	53.2	52.0	G-N2-2	76.3	69.7
3	CRS-N2-3	80.8	74.2	G-N2-3	40.7	36.9
4	CRS-N2-4	61.4	60.9	G-N2-4	28.7	27.9
5	CRS-N2-5	64.9	64.6	G-N2-5	87.6	80.1
6	CRS-N2-6	83.6	80.3	G-N2-6	94.2	89.2
7	CRS-N2-7	69.4	58.3	G-N2-7	37.0	36.6
8	CRS-N2-8	60.0	65.8	G-N2-8	42.9	35.7
9	CRS-N2-9	31.5	30.2	G-N2-9	12.4	13.8
10	CRS-N2-10	37.7	37.4	G-N2-10	14.9	12.5

Para el caso de emplear el nanofluido N2, se han obtenido buenos resultados para el acero desnudo mediante el proceso de desengrase 9 (muestra CRS-N2-9) aunque no

tan buenos como en el caso de emplear el nanofluido N1. Para el caso del acero galvanizado el proceso de desengrase más eficiente para el acero galvanizado los procesos de desengrase más eficientes en cuanto a ángulo de contacto con el agua son los métodos 9 y 10 (muestras G-N2-9 y G-N2-10) obteniéndose mejores resultados que en el sustrato de acero desnudo. También se han obtenido buenos resultados en las muestras tratadas con los métodos 4 y 7.

Medida de la tensión superficial

Para el análisis de la tensión superficial se ha medido el ángulo de contacto de la formamida para todos los sustratos preparados en las condiciones anteriormente mencionadas. En todos los casos se han depositado gotas de 1 μ L. El método seleccionado para la medida de la energía superficial ha sido el método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble) que es de aplicación universal para todo tipo de sustratos.

Los resultados se recogen en la tabla siguiente. Como en el caso anterior representan la media de tres medidas en cada caso. En este caso, se ha medido solamente el ángulo de contacto de la formamida con el sustrato en el momento inicial.

Tabla 18. Ángulo de contacto con formamida para sustratos tratados con el nanofluido N1

Método desengrase	Ángulo de contacto con formamida (°)	Método desengrase	Ángulo de contacto con formamida (°)
CRS-N1-1	71.7	G-N1-1	89.8
CRS-N1-2	77.4	G-N1-2	88.6
CRS-N1-3	68.9	G-N1-3	75.2
CRS-N1-4	64.1	G-N1-4	77.9
CRS-N1-5	62.3	G-N1-5	90.6
CRS-N1-6	84.2	G-N1-6	89.5
CRS-N1-7	65.4	G-N1-7	86.9
CRS-N1-8	51.8	G-N1-8	78.2
CRS-N1-9	10.1	G-N1-9	11.9
CRS-N1-10	12.8	G-N1-10	21.5

Tabla 19. Ángulo de contacto con formamida para sustratos tratados con el nanofluido N2

Método desengrase	Ángulo de contacto con formamida (°)	Método desengrase	Ángulo de contacto con formamida (°)
CRS-N2-1	46.3	G-N2-1	58.6
CRS-N2-2	58.0	G-N2-2	59.3
CRS-N2-3	58.7	G-N2-3	36.9
CRS-N2-4	50.4	G-N2-4	28.5
CRS-N2-5	53.6	G-N2-5	61.5
CRS-N2-6	56.9	G-N2-6	82.2
CRS-N2-7	62.1	G-N2-7	41.4
CRS-N2-8	49.5	G-N2-8	48.6
CRS-N2-9	13.9	G-N2-9	77.6
CRS-N2-10	25.5	G-N2-10	7.0

Ejemplos de registro de análisis representativos durante la medición se muestran a continuación.

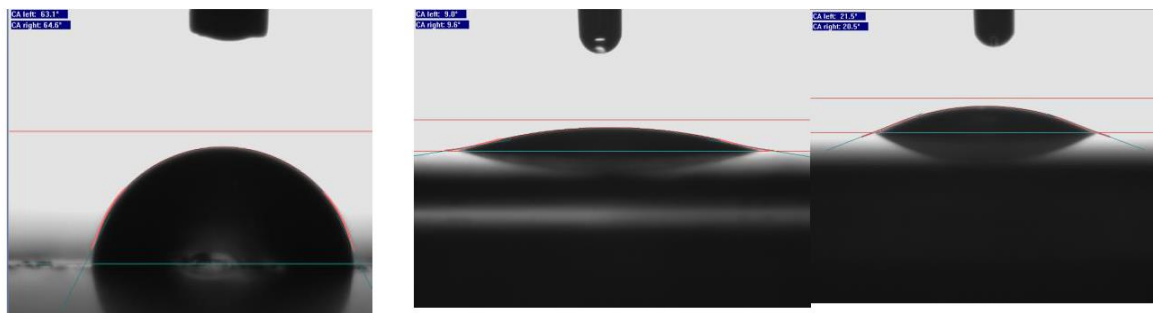


Figura 22. Ángulo de contacto con formamida de CRS-N1-5 (izda) CRS-N1-10 (centro) y G-N1-10 (dcha)

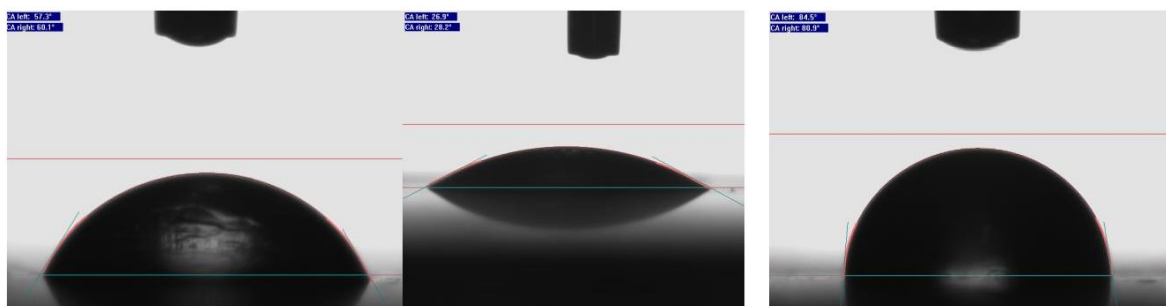


Figura 23. Ángulo de contacto con formamida de CRS-N2-3 (izda) G-N2-4 (centro) y G-N2-6 (dcha)

Con los valores de ángulo de contacto con el agua y con formamida para cada una de las superficies se ha calculado la tensión superficial de cada una de ellas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 20. Resultados de energía superficial para sustratos tratados con el nanofluido N1

Sustrato	Método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Parte dispersiva (mN/m)	Parte polar (mN/m)
CRS	CRS-N1-1	25.48	19.79	5.70
	CRS-N1-2	24.76	7.73	17.03
	CRS-N1-3	31.91	8.78	23.13
	CRS-N1-4	33.41	11.78	21.63
	CRS-N1-5	33.91	13.19	20.72
	CRS-N1-6	19.17	7.44	11.74
	CRS-N1-7	29.19	19.45	9.74
	CRS-N1-8	41.81	15.60	26.21
	CRS-N1-9	72.95	15.40	57.53
	CRS-N1-10	70.62	16.23	54.39
G	G-N1-1	14.68	10.41	4.27
	G-N1-2	15.31	9.52	5.79
	G-N1-3	23.76	19.72	4.03
	G-N1-4	24.12	7.90	16.22
	G-N1-5	14.26	9.15	5.11
	G-N1-6	14.94	11.31	3.63
	G-N1-7	17.02	7.63	9.39
	G-N1-8	21.12	14.53	6.59
	G-N1-9	72.94	15.07	57.87
	G-N1-10	61.22	20.32	40.90

Para las muestras tratadas con el nanofluido N1 se han obtenido muy buenos resultados para los métodos de desengrase 9 y 10, para el acero desnudo, ya que proporcionan una elevada tensión superficial así como una elevada componente polar de la misma. Para el acero desnudo, con este nanofluido puede ser aceptable a priori el método de desengrase 8, aunque proporciona una menor componente polar por lo que lo hace menos apto para esta aplicación. Para el resto de procesos en ambos sustratos los resultados no son aceptables.

Para el caso del sustrato de acero galvanizado, el mejor resultado lo proporciona el método de desengrase 9, con una elevada tensión superficial total así como un alto valor de su componente polar. El método 10 en este caso también sería válido aunque proporciona una menor eficacia (menor tensión superficial y menor componente polar).

Tabla 21. Resultados de energía superficial para sustratos tratados con el nanofluido SM

Sustrato	Método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Parte dispersiva (mN/m)	Parte polar (mN/m)
CRS	CRS-N2-1	48.04	45.39	2.65
	CRS-N2-2	48.43	6.76	41.68
	CRS-N2-3	35.08	29.64	5.44
	CRS-N2-4	40.83	18.81	22.02
	CRS-N2-5	38.25	18.66	19.59
	CRS-N2-6	38.94	35.99	2.95
	CRS-N2-7	33.65	13.79	19.86
	CRS-N2-8	41.78	18.48	23.30
	CRS-N2-9	62.63	22.40	40.23
	CRS-N2-10	58.52	20.71	37.81
G	G-N2-1	44.66	44.28	0.38
	G-N2-2	33.25	23.54	9.71
	G-N2-3	56.31	15.04	41.27
	G-N2-4	64.68	14.22	50.46
	G-N2-5	36.51	34.40	2.11
	G-N2-6	18.81	13.46	5.35
	G-N2-7	60.42	10.10	50.33
	G-N2-8	56.75	8.11	48.64
	G-N2-9	147.78	7.09	140.69
	G-N2-10	70.63	17.32	53.31

Para el caso del nanofluido N2, no se obtienen tan buenos resultados en cuanto a tensión superficial como con el nanofluido N1 para el caso del acero desnudo, aunque los procesos de desengrase 9 y 10 siguen siendo los más eficaces también en este caso. Para el caso del acero galvanizado, este nanofluido presenta también los mejores resultados para los procesos de desengrase 9 y 10. Para el resto de procesos este nanofluido mejora considerablemente la tensión superficial obtenida en los sustratos de acero galvanizado según los procesos de desengrase 4, 7, 3 y 8 obteniéndose en estos casos mejores resultados que con el nanofluido N1.

Teniendo en cuenta tanto los resultados de ambos análisis, ángulo de contacto con el agua y tensión superficial, podemos concluir que el nanofluido N1 presenta los mejores resultados para ambos sustratos siguiendo el proceso de desengrase 9. El proceso de desengrase 10 para este nanofluido también proporciona unos buenos resultados para ambos sustratos.

Para el caso del nanofluido N2 el proceso de desengrase mas efectivos en ambos sustratos es el proceso 9, proporcionando éste mejores resultados para el sustrato de acero galvanizado que para el acero desnudo. El proceso de desengrase 10 para este nanofluido también proporciona buenos resultados para ambos sustratos. Para el sustrato de acero galvanizado, este nanofluido N2 presenta también buenos resultados empleando los procesos de desengrase 4, 7, 3 y 8.

Una vez estudiados los nanofluidos N1 y N2, se continuó la evaluación de los nanofluidos N3-N6 con la misma metodología empleada anteriormente. En la Tabla 22 se pueden ver los diferentes parámetros de desengrase estudiados, que se desglosan en la Tabla 23. La determinación de la eficiencia de desengrase se realizó por medio de medidas de ángulo de contacto y de energía superficial.

Tabla 22. Diferentes parámetros de desengrase estudiados

Sustrato	Frote previo con acetona	Concentración de nanofluido (% de dilución)	T (°C)	t (min)	Ultrasonidos	Método	Codificación
CRS/G	NO	0	25	5	NO	1	CRS/G-NX-1
				10		2	CRS/G-NX-2
			60	5		3	CRS/G-NX-3
				10		4	CRS/G-NX-4
		50	25	5		5	CRS/G-NX-5
				10		6	CRS/G-NX-6
			60	5		7	CRS/G-NX-7
				10		8	CRS/G-NX-8
	SI	0	9	CRS/G-NX-9			
		50	10	CRS/G-NX-10			

Medida del ángulo de contacto

Se ha medido el ángulo de contacto con el agua para los sustratos de acero desnudo y galvanizado tratadas con los nanofluidos según las condiciones de desengrase mencionadas anteriormente. Al igual que en la tarea 1.1, los ángulos de contacto se han determinado por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics).

En todos los casos se depositaron gotas de 1 μ L de volumen. El ángulo de contacto se calculó por medio del método de las tangentes, que consiste en aplicar tangentes en las intersecciones del contorno de la gota y la línea de base.

Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica y se ha registrado su variación durante los 5 primeros segundos de contacto, para verificar los posibles cambios en su comportamiento a lo largo del tiempo. El registro de análisis representativos durante la medición, así como la evolución del ángulo de contacto con el agua durante los 5 primeros segundos pueden verse en la Figura 24 a modo de ejemplo.

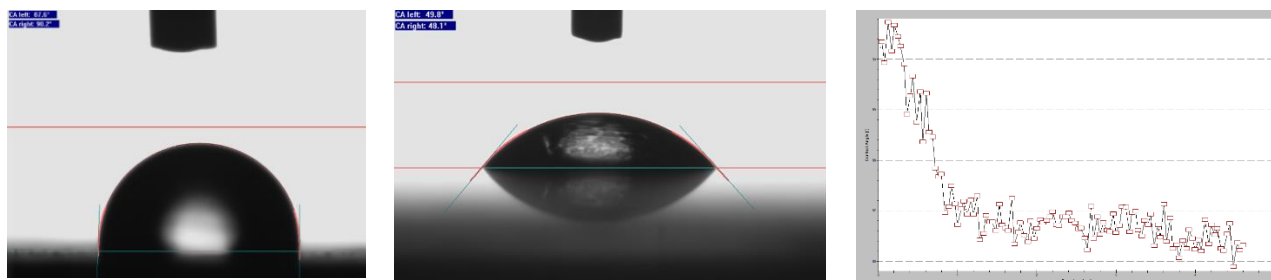


Figura 24. Ángulo de contacto con agua para CRS-N3-7 (izda.), CRS-N1-9 (centro) y evolución con el tiempo para CRS-N3-7 (dcha.)

Se han realizado tres réplicas por muestra y condición de desengrase. Los resultados que se recogen a continuación representan la media de estos tres valores. En las tablas siguientes se recogen tanto el ángulo de contacto inicial como la del ángulo medio (ambos con agua) durante los 5 primeros segundos en cada tipo de sustrato.

Tabla 24. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con el nanofluido N3

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	Media 5 s		Inicial	Media 5 s
1	CRS-N3-1	95.5	91.3	G- N3-1	103.6	100.8
2	CRS- N3-2	92.1	90.8	G- N3-2	103.6	100.2
3	CRS- N3-3	88.5	85.4	G- N3-3	98.4	94.9
4	CRS- N3-4	91.4	89.6	G- N3-4	102.3	99.9
5	CRS- N3-5	90.8	87.4	G- N3-5	101.4	99.6
6	CRS- N3-6	93.8	90.8	G- N3-6	102.0	98.5
7	CRS- N3-7	90.3	88.6	G- N3-7	102.8	100.3
8	CRS- N3-8	87.0	85.0	G- N3-8	98.5	96.6
9	CRS- N3-9	70.7	68.5	G- N3-9	93.6	92.8
10	CRS- N3-10	43.8	43.6	G- N3-10	98.4	96.1

Como se ha comentado anteriormente en la Tarea 1.1., a menor ángulo de contacto del agua con la superficie mayor será la extensibilidad del agua sobre dicha superficie y, por tanto, mejor será la “mojabilidad” de esa superficie. Como puede observarse en la Tabla 24, según este método el proceso de desengrase más eficiente para el nanofluido N3 sobre el acero desnudo es el método 10: muestras CRS-N3-10. El resto de nanofluidos se aleja bastante de este comportamiento, y en el caso del acero galvanizado no se observan diferencias apreciables entre las distintas condiciones de desengrase. Por otra parte, la variación entre el ángulo de contacto inicial y pasados los cinco segundos no es significativa en ninguno de los casos.

Tabla 25. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con el nanofluido N4

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	Media 5s		Inicial	Media 5s
1	CRS-N4-1	90.4	89.0	G-N4-1	71.5	63.9
2	CRS-N4-2	90.9	87.1	G-N4-2	42.5	39.9
3	CRS-N4-3	70.9	67.4	G-N4-3	76.0	65.7
4	CRS-N4-4	77.2	72.5	G-N4-4	67.1	55.5
5	CRS-N4-5	92.7	90.8	G-N4-5	86.1	76.9
6	CRS-N4-6	89.8	89.0	G-N4-6	70.4	64.5
7	CRS-N4-7	66.4	62.6	G-N4-7	85.5	73.6
8	CRS-N4-8	80.0	77.7	G-N4-8	82.8	71.7
9	CRS-N4-9	21.1	17.3	G-N4-9	18.9	17.1
10	CRS-N4-10	27.3	25.9	G-N4-10	13.1	12.3

En el caso del nanofluido N4, los mejores valores de ángulo de contacto con el agua para el acero desnudo se han obtenido mediante los procesos de desengrase 9 y 10, siendo ligeramente mejores según el método 9 para el acero desnudo (muestra CRS-N4-9) y según el método 10 en el caso del sustrato galvanizado (muestra G-N4-10). En general, los valores de ángulo de contacto del nanofluido N4 resultan mucho más bajos que en el nanofluido N3, y son especialmente buenos con los métodos comentados, manteniéndose la equivalencia con el nanofluido N3.

Tabla 26. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con el nanofluido N5

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	Media 5 s		Inicial	Media 5 s
1	CRS-N5-1	90.9	89.3	G-N5-1	52.1	51.6
2	CRS-N5-2	98.3	91.9	G-N5-2	96.5	92.1
3	CRS-N5-3	84.2	76.8	G-N5-3	92.8	88.6
4	CRS-N5-4	89.9	89.0	G-N5-4	86.3	75.5
5	CRS-N5-5	94.2	91.6	G-N5-5	66.8	64.8
6	CRS-N5-6	92.1	90.8	G-N5-6	96.6	92.8
7	CRS-N5-7	87.9	86.2	G-N5-7	76.8	71.2
8	CRS-N5-8	91	90.1	G-N5-8	87.3	83.1
9	CRS-N5-9	44.3	43.6	G-N5-9	18.9	18.6
10	CRS-N5-10	26.9	25.9	G-N5-10	20.5	20.3

Para el nanofluido N5, de nuevo se encuentran buenos valores de mojabilidad, es decir, bajos ángulos de contacto, en las condiciones 9 y 10 para ambos sustratos, alejándose

bastante del resto de métodos. El ángulo de contacto resulta especialmente bajo para el nanofluido N5 cuando el desengrase se hace según el método 10, como se observa en la muestra CRS-N5-10. Para el sustrato de acero galvanizado ocurre lo mismo, aunque se tienen valores aceptables en la muestra G-N5-1.

Tabla 27. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con el nanofluido N6

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	Media 5 s		Inicial	Media 5 s
1	CRS-N6-1	88.3	85.8	G-N6-1	101.3	96
2	CRS-N6-2	89	88.2	G-N6-2	109.5	108.4
3	CRS-N6-3	86.4	84.5	G-N6-3	46.1	43.8
4	CRS-N6-4	87.9	86.2	G-N6-4	100.4	94.5
5	CRS-N6-5	92.8	92.1	G-N6-5	91.9	82.3
6	CRS-N6-6	93.1	90.9	G-N6-6	86.1	79.3
7	CRS-N6-7	87.5	85.6	G-N6-7	99.1	91.8
8	CRS-N6-8	91.4	89.5	G-N6-8	92.8	84.4
9	CRS-N6-9	24.0	23.0	G-N6-9	108.7	103.7
10	CRS-N6-10	48.2	46.7	G-N6-10	53.0	50.2

Por último, los resultados obtenidos para el nanofluido N6 muestran un comportamiento similar a los anteriores, encontrándose los valores más bajos para el ángulo de contacto en las muestras CRS-N6-9 y 10. Sin embargo, no es así para el sustrato galvanizado, que presenta el ángulo de contacto más alto de toda la tabla en aquellas muestras desengrasadas siguiendo el método 9, G-N6-9. Por tanto, en este caso diríamos que el mejor método resultaría ser el 10.

La variación entre el valor inicial del ángulo de contacto con agua y su media después de cinco segundos es, en todos los casos, despreciable, con apenas un grado de diferencia en la mayoría de las muestras.

Por otra parte y como cabía esperar, **con carácter general los mejores métodos de desengrase serían el 9 y el 10**, ya que son los más completos: incluyen frote previo con acetona, la temperatura del baño más alta y además, en ambos casos se aplican ultrasonidos. En la tabla siguiente se muestra un resumen de los mejores resultados (más bajo ángulo de contacto) para cada nanofluido.

Tabla 28. Resumen de los mejores valores de ángulo de contacto inicial con agua obtenidos en ambos sustratos

Nanofluido-método	Ángulo de contacto inicial con agua en CRS (°)	Ángulo de contacto inicial con agua en G (°)
N1-9	7.5	8.1
N1-10	15.5	33.5
N2-9	31.5	12.4
N2-10	37.7	14.6
N3-9	70.7	93.6
N3-10	43.8	98.4
N4-9	21.1	18.9
N4-10	27.3	13.1
N5-9	44.3	18.9
N5-10	26.9	20.5
N6-9	24.0	108.7
N6-10	48.2	53.0

De acuerdo con los resultados obtenidos y atendiendo únicamente al criterio del ángulo de contacto, los nanofluidos más eficaces serían el **N1, método 9**; el **N4, métodos 9 y 10**; y el **N5, método 10**.

Medida de tensión superficial

Para determinar la energía superficial, se requiere el valor del ángulo de contacto entre el sustrato una vez limpio y otro fluido de referencia además del agua (ya medido). En este caso, se ha empleado el ángulo de contacto de la formamida para todos los sustratos preparados en las condiciones anteriormente mencionadas. En todos los casos se han depositado gotas de 1 μ L de volumen

El método seleccionado para la medida de la energía superficial ha sido el método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble), que es de aplicación universal para todo tipo de sustratos. Como en el caso anterior, representan la media de tres medidas para cada método. En esta ocasión, se ha medido únicamente el ángulo de contacto de la formamida con el sustrato en el momento inicial, dada la escasa o nula variación del mismo en el tiempo. Ejemplos del registro de análisis representativos durante la medición se muestran a continuación.

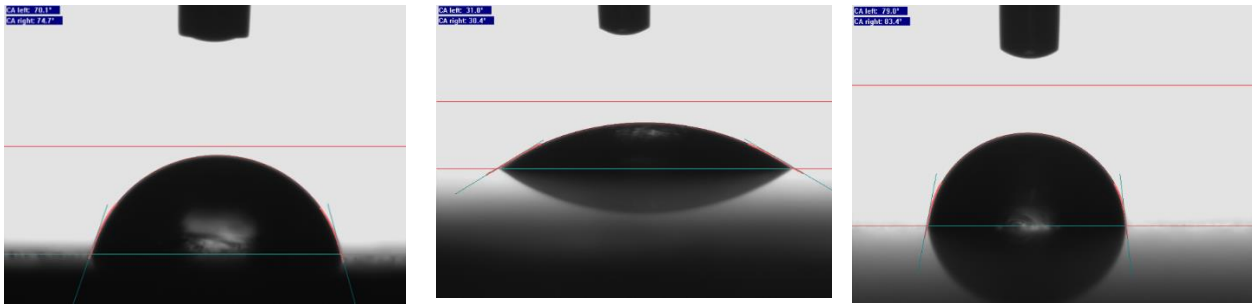


Figura 25. Ángulo de contacto formamida de CRS-N3-8 (izda) CRS-N3-10 (centro) y G-N3-4 (dcha)

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la energía superficial según los métodos 1 a 10 para cada tipo de nanofluido y sustrato empleados:



Figura 26. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 1 respecto a la tensión superficial del agua

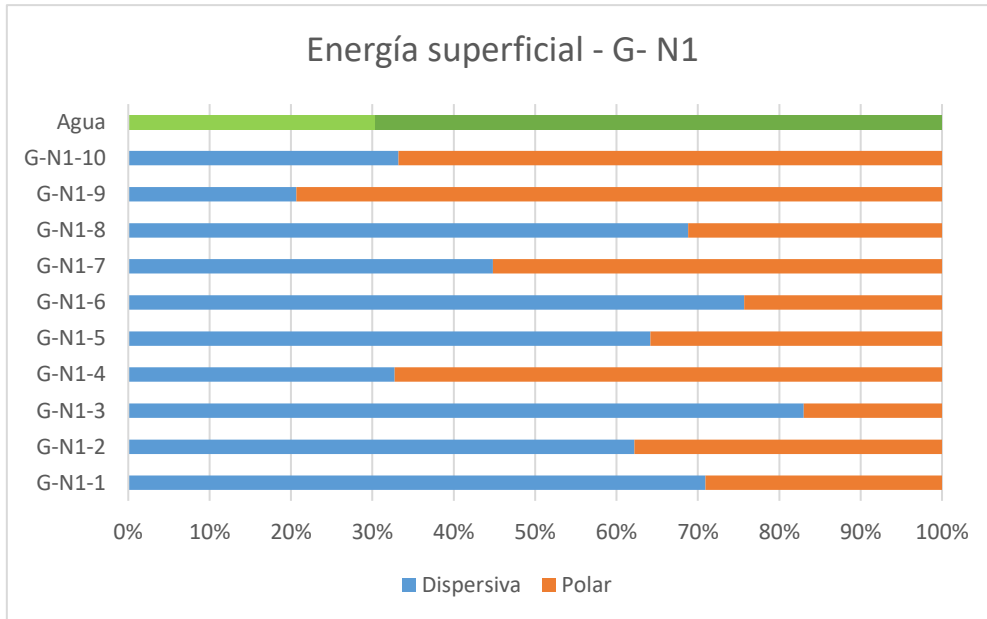


Figura 27. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 1 respecto a la tensión superficial del agua

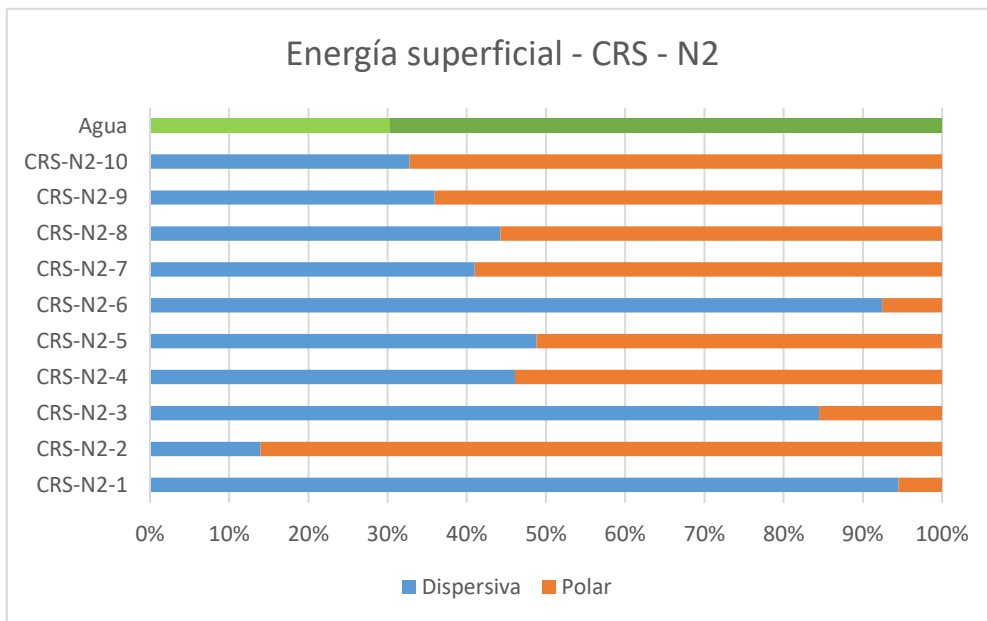


Figura 28. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 2 respecto a la tensión superficial del agua

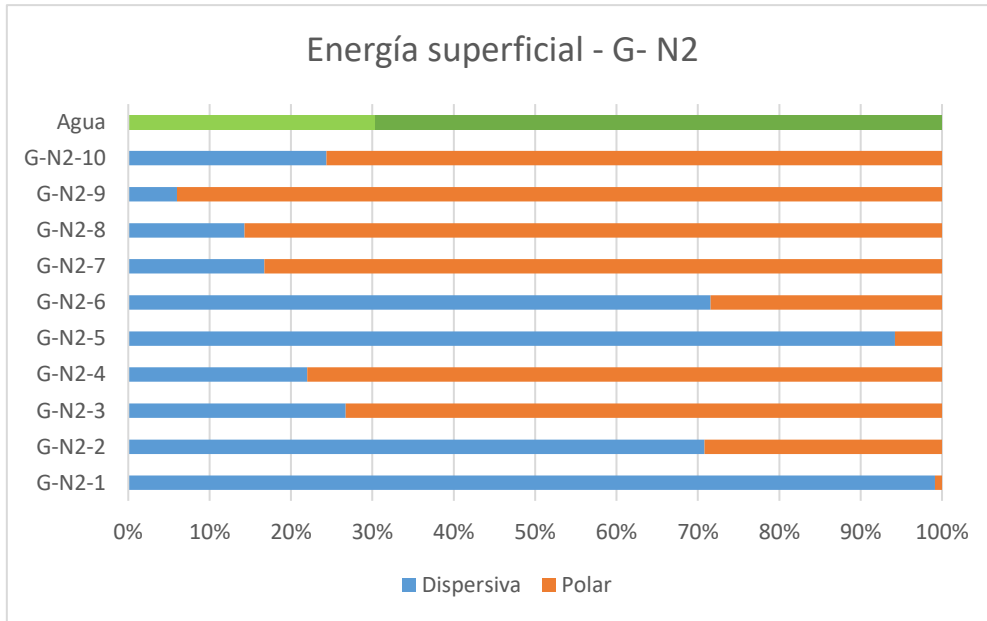


Figura 29. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 2 respecto a la tensión superficial del agua

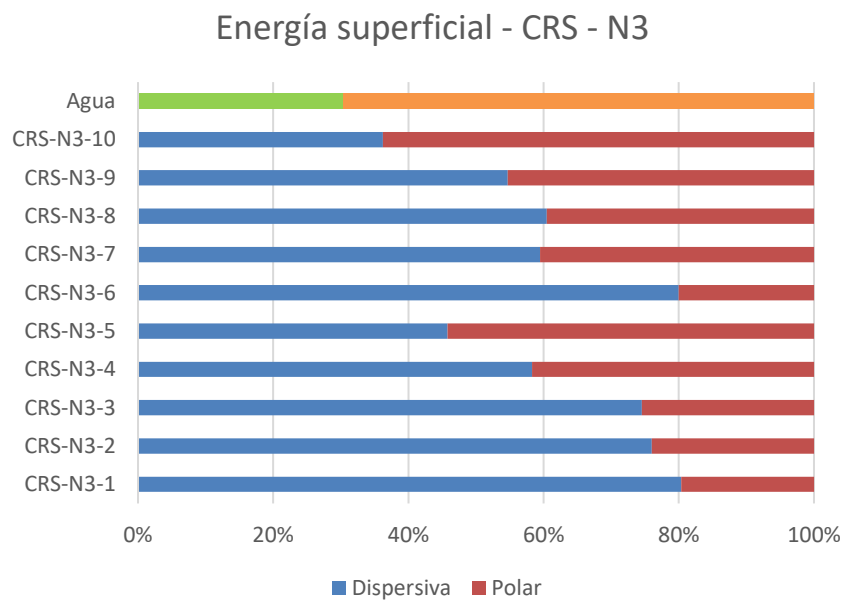


Figura 30. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 3 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - G- N3

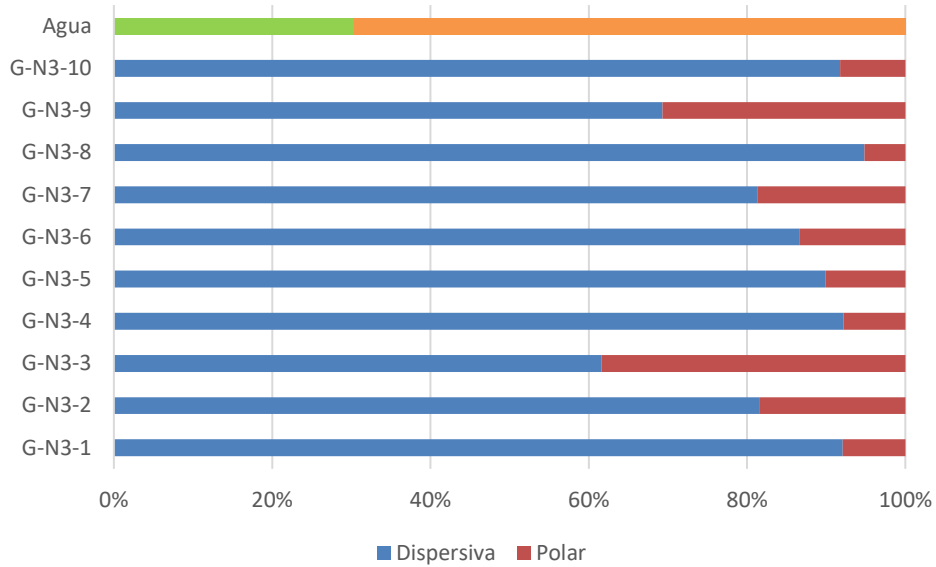


Figura 31. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 3 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - CRS - N4

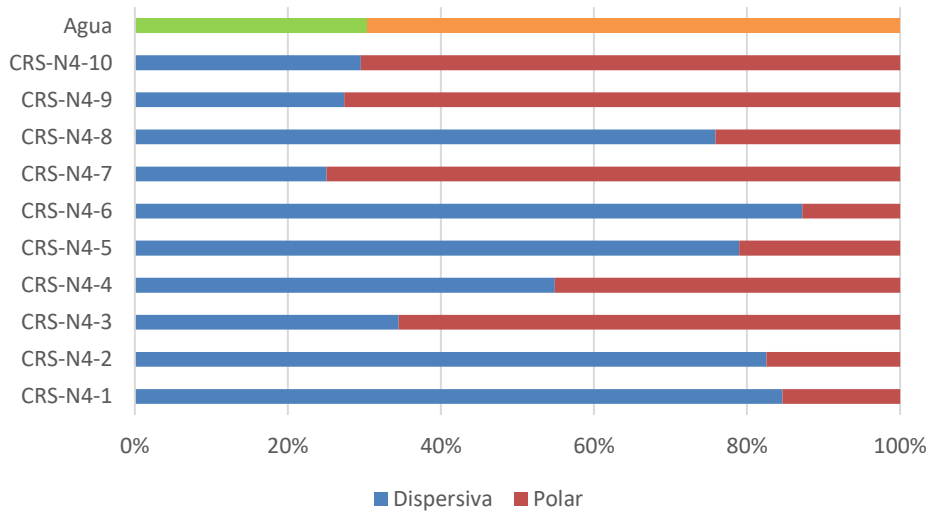


Figura 32. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 4 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - G - N4

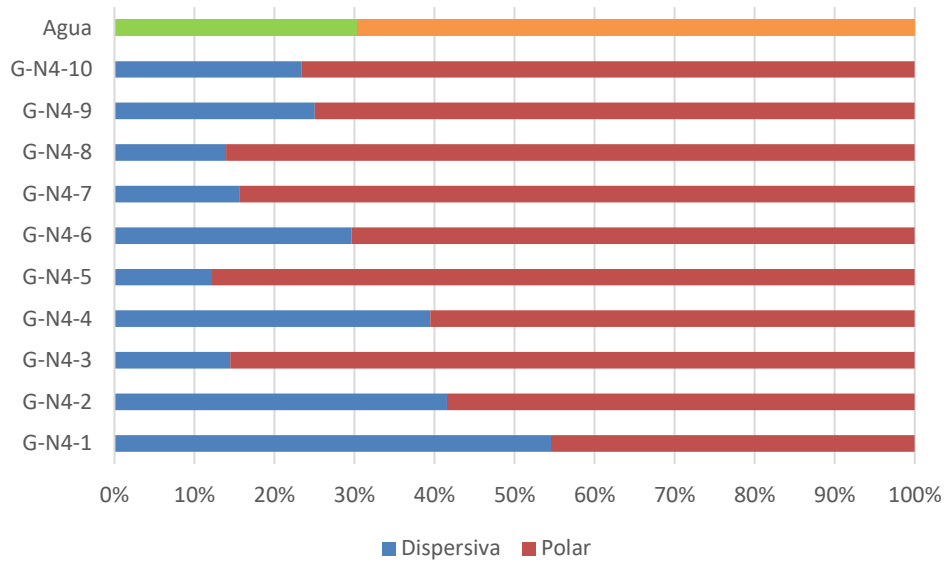


Figura 33. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 4 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - CRS - N5

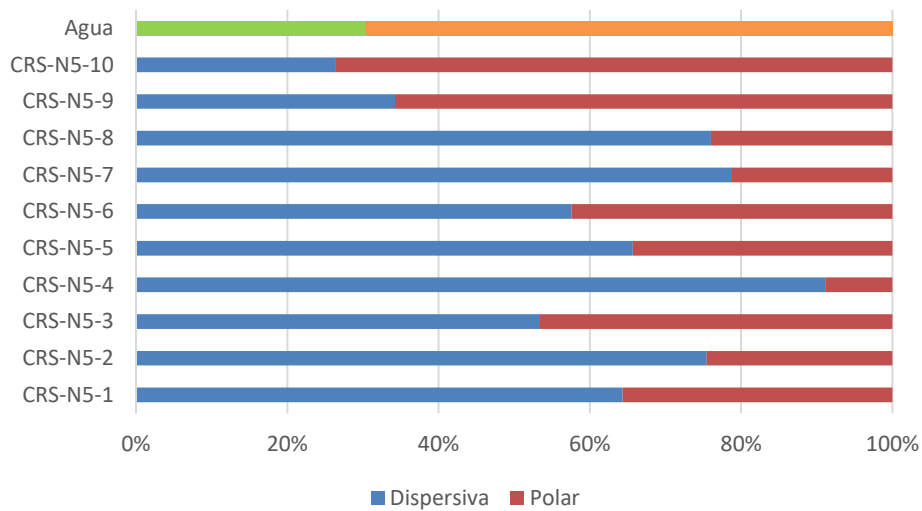


Figura 34. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 5 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - G - N5

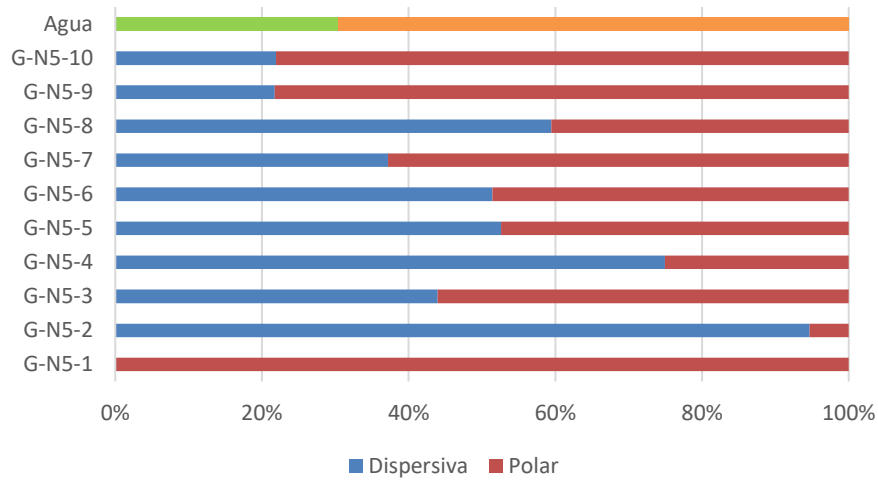


Figura 35. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 5 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - CRS - N6

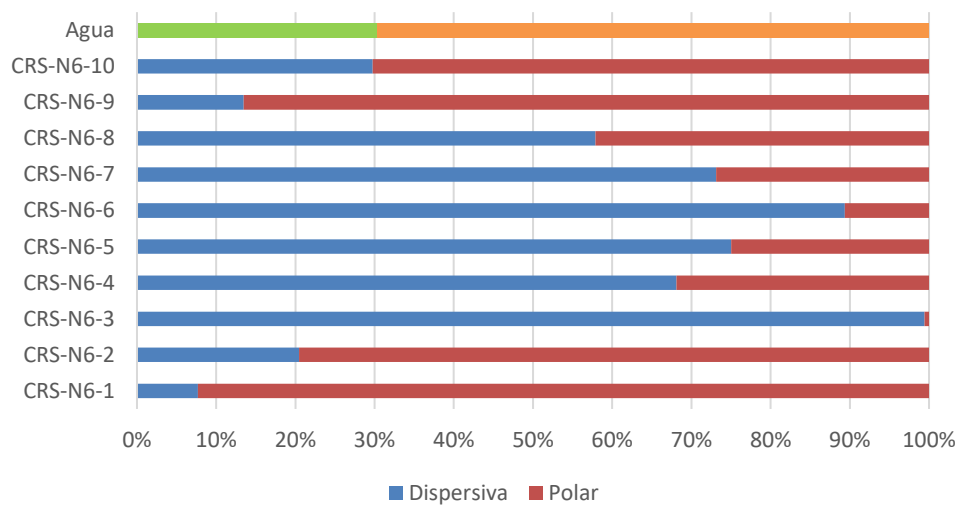


Figura 36. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 6 respecto a la tensión superficial del agua

Energía superficial - G- N6

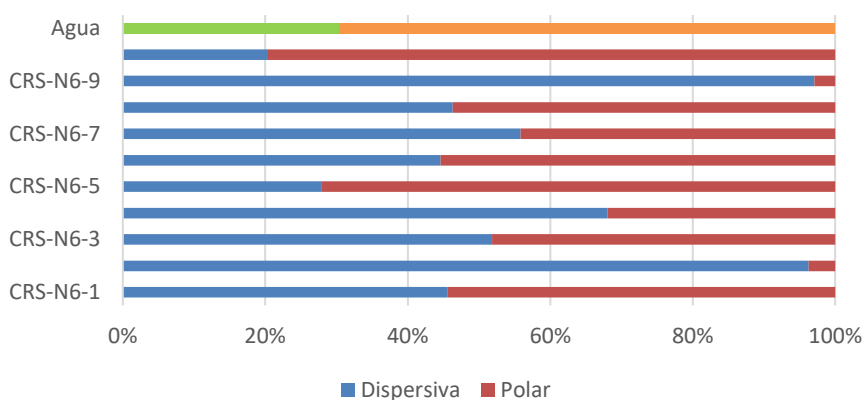


Figura 37. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 6 respecto a la tensión superficial del agua

Atendiendo a las medidas de energía superficial, se considera que un método de limpieza es bueno cuando su valor de energía superficial es superior a 70 mN/m, y además, la relación entre sus componentes dispersiva y polar es lo más parecida posible a las del agua (30% parte dispersiva – 70% parte polar).

Sólo se obtienen valores de energía superficial (SE) suficientemente elevados (en torno a 70 mN/m) en los casos que se muestran en la tabla siguiente a modo de resumen:

Tabla 29. Relación de métodos de desengrase cuya energía superficial presenta un valor adecuado para el grado de limpieza requerido

Nanofluido	Código desengrase	SE (mN/m)
N1	CRS-N1-9	72.95
	CRS-N1-10	70.62
	G-N1-9	72.94
N2	G-N2-9	156.21
	G-N2-10	70.74
N4	CRS-N4-9	68.03
	CRS-N4-10	64.88
	G-N4-9	69.13
	G-N4-10	71.32
N5	CRS-N5-10	65.22
	G-N5-1	69.53
	G-N5-9	69.56
	G-N5-10	68.85
N6	CRS-N6-3	92.44
	CRS-N6-9	69.56

En el caso del nanofluido N3, el valor máximo obtenido de energía superficial es de 54 mN/m, por lo que queda excluido y no se presenta en la Tabla 29. En los demás casos, igual que venía sucediendo con el ángulo de contacto, los mejores valores se obtienen para los métodos de desengrase 9 y 10.

Si además, cotejamos estos últimos valores, cuya energía superficial tiene un valor adecuado, con las gráficas de relación entre las componentes dispersiva y polar, se puede concluir que los nanofluidos válidos atendiendo a los requisitos impuestos por el análisis de energía superficial serían:

- Nanofluido N1, en sustratos de acero al carbono según las metodologías 9 y 10;
- Nanofluido N2, sustrato galvanizado, metodología 10;
- Nanofluido N4 para las metodologías 9 y 10 en ambos sustratos (acero al carbono desnudo y galvanizado);
- Nanofluido N5 para la metodología 10 también en ambos sustratos;
- Nanofluido N5-metodología 9 para el caso del acero galvanizado.

En la tabla siguiente se presentan los resultados correspondientes a los nanofluidos escogidos a modo de resumen de este apartado.

Tabla 30. Resumen de los métodos escogidos atendiendo a los parámetros de energía superficial

Nanofluido	Código desengrase	Energía superficial (mN/m)	Componente dispersiva (%)	Componente polar (%)
N1	CRS-N1-9	72.95	21	79
	CRS-N1-10	70.62	23	77
N2	G-N2-10	70.74	24	76
N4	CRS-N4-9	68.03	27	73
	CRS-N4-10	64.88	30	70
	G-N4-9	69.13	25	75
	G-N4-10	71.32	23	77
N5	CRS-N5-10	65.22	26	74
	G-N5-9	69.56	22	78
	G-N5-10	68.85	22	78

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio del ángulo de contacto (véase la Tabla 28), los nanofluidos más adecuados son el N1 para acero al carbono, métodos 9 y 10, el N2 para sustrato galvanizado, método 10, el nanofluido N4 para los métodos 9 y 10, y el N5 siguiendo el método 10.

Por otro lado, teniendo en cuenta tanto los valores numéricos de energía superficial, como la relación entre componentes dispersiva y polar, el nanofluido N4 es el que permite obtener mejores valores según los métodos 9 y 10 en cualquiera de los dos sustratos empleados.

El nanofluido N4, sin embargo, es complicado de conseguir de forma comercial. Para las pruebas en laboratorio se utilizaron muestras enviadas por el proveedor, que se

agotaron en estos ensayos. Por lo tanto, para la **realización de pruebas por aspersión en planta piloto se seleccionaron los siguientes nanofluidos:**

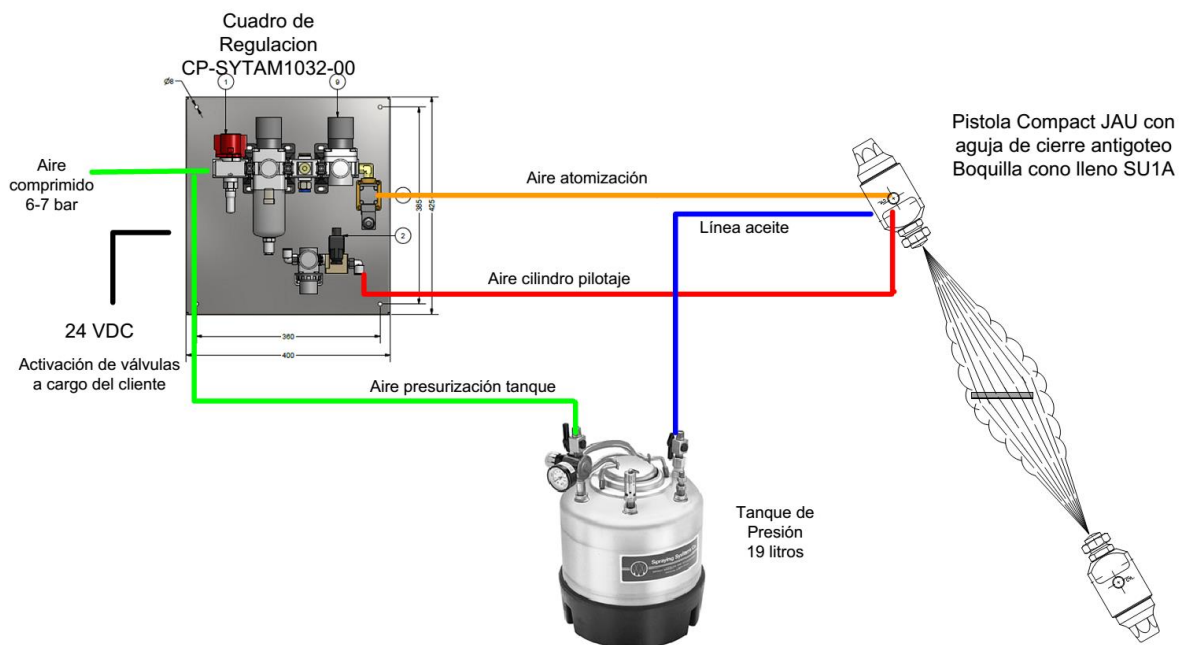
- N1 con el método 10 sobre acero al carbono
- N2 con el método 10 sobre acero galvanizado

PROCESO DE DESENGRASE POR ASPERSIÓN

Para el estudio de las técnicas de desengrase por el **método de aspersión** se había planteado inicialmente el uso de la planta piloto de fosfatación de IDONIAL. Sin embargo, este equipo se estaba empleando en otras actividades de I+D+i, por lo que se sustituyó por la planta piloto de aspersión, que consta de un puente o eje en el que está situada una boquilla de aspersión. Bajo el conjunto, una cubeta se mueve longitudinalmente con velocidad y sentido controlables. Con la adquisición de un depósito presurizado acoplado a una pistola neumática y una nueva boquilla de aspersión que permitiera realizar una limpieza a presión con agua, se dispuso de un equipo adecuado para las pruebas a realizar. Esta solución ha permitido realizar los ensayos en los tiempos previstos y no incurrir en retrasos sobrevenidos.

El dispositivo de aspersión planteado permite variar los siguientes parámetros:

- Distancia entre la chapa y la boquilla
- Presión del fluido
- Temperatura del fluido



. Figura 38. Conjunto para la planta piloto de aspersión, adquirido específicamente para el proyecto

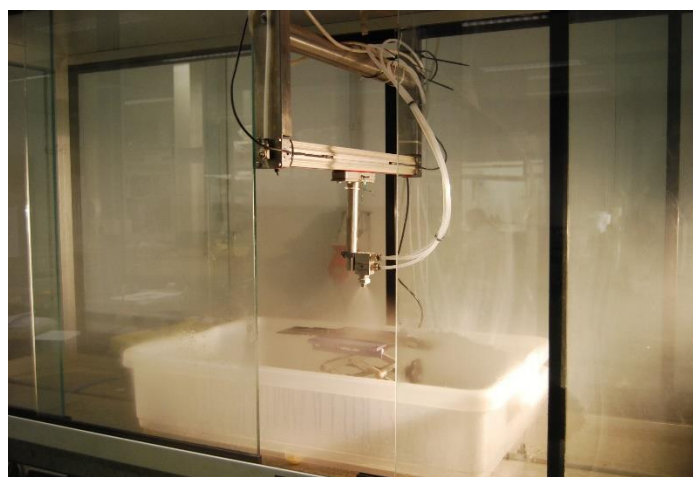


Figura 39. Planta piloto de aspersión

Para llevar a cabo el proceso de desengrase mediante aspersión, se ha optado por estudiar dos presiones de trabajo y dos distancias boquilla-chapa, descritas en la Tabla 31. El valor de temperatura de trabajo del nanofluido se ha escogido en base a los mejores resultados obtenidos anteriormente, así como se incluye también el frote previo con acetona, que ya se venía realizando en el estudio previo. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el proceso de aspersión en una pasada.

Tabla 31. Descripción de los métodos de desengrase por aspersión estudiados

Sustrato	Frote previo con acetona	Nanofluido	Concentración (%)	T (°C) ¹	P aspersión (bar)	Distancia boquilla-chapa (cm)	Método
Acero al carbono	SI	N1	50	60	2	10	1
						5	2
					3	10	3
						5	4
Acero galvanizado	SI	N2	50	60	2	10	1
						5	2
					3	10	3
						5	4

¹Se trata de la temperatura estimada de salida del líquido a través de la boquilla de aspersión. En realidad, la disolución de nanofluido se calienta externamente a una temperatura superior, del orden de 80°C, y se transfiere al depósito del que dispone el equipo.



Figura 40. Proceso de aspersión (una pasada) de una chapa dentro de la cámara

Medida del ángulo de contacto con el agua

Se ha medido el ángulo de contacto con el agua para los sustratos de acero desnudo y galvanizado tratadas con los nanofluidos según las condiciones de desengrase mencionadas anteriormente. Al igual que en las tareas anteriores, los ángulos de contacto se han determinado por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics).

En todos los casos se depositaron gotas de 1 μL de volumen. El ángulo de contacto se calculó por medio del método de las tangentes, que consiste en aplicar tangentes en las intersecciones del contorno de la gota y la línea de base.

Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica y se ha registrado su variación durante los 5 primeros segundos de contacto, para verificar los posibles cambios en su comportamiento a lo largo del tiempo. El registro de análisis representativos durante la medición, así como la evolución del ángulo de contacto con el agua durante los 5 primeros segundos pueden verse en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a modo de ejemplo.

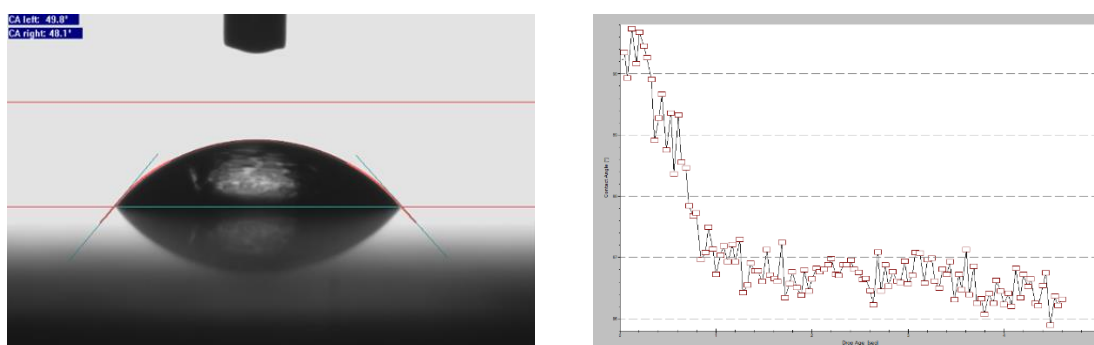


Figura 41. Ángulo de contacto con agua (izda.) y evolución del mismo con el tiempo (dcha.)

Elección de los parámetros óptimos de operación

En primer lugar se valoraron cuatro condiciones de desengrase y se estudió la eficacia de las mismas efectuando **una única pasada** en el equipo de aspersión.

Se realizaron tres réplicas por muestra y condición de desengrase. Los resultados que se recogen a continuación representan la media de estos tres valores. En las tablas

siguientes se recogen tanto el ángulo de contacto inicial como la del ángulo medio (ambos con agua) durante los 5 primeros segundos en cada tipo de sustrato.

Tabla 32. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con la técnica de aspersión.

Método	CRS	Ángulo de contacto con agua (°)		G	Ángulo de contacto con agua (°)	
		Inicial	Media 5 s		Inicial	Media 5 s
1	CRS-1	86.7	87,04	G-1	70.2	66,11
2	CRS-2	86.8	86,8	G-2	89.6	83,65
3	CRS-3	84.1	81,01	G-3	46.6	46,45
4	CRS-4	92.1	91,87	G-4	57.4	54,99

El proceso de desengrase considerado más eficiente será el que presente los valores más bajos de ángulo de contacto, lo que se traduce en una buena “mojabilidad” de la superficie. En el caso de las muestras de acero al carbono, ninguno de los procedimientos (1 a 4) da valores aceptables de ángulo de contacto. Para los sustratos de acero galvanizado, resultaría adecuado el método 4, como cabría esperar; puesto que se trata del más agresivo: menor distancia boquilla-chapa y mayor presión de aspersión. Por tanto, atendiendo únicamente al criterio del ángulo de contacto, el método más eficaz es el 4 para las muestras de acero galvanizado.

Por otra parte, igual que ocurría en el desengrase mediante inmersión en el nanofluido, la variación entre el ángulo de contacto inicial y pasados los cinco segundos no es significativa en ningún caso, con apenas unos grados de diferencia en la mayoría de las muestras.

Resultados para aplicación en diez pasadas e intercomparación

A partir de los resultados obtenidos de ángulo de contacto anteriores (para una única pasada), se optó por continuar con el método número 4 (véase la Tabla 31). Se decidió aumentar el número de pasadas hasta diez y comparar los resultados con los obtenidos hasta el momento.

En la Tabla 33 se muestran los valores de ángulo de contacto inicial con agua mediante la técnica de aspersión en una sola pasada, diez pasadas y con los previos de desengrase por inmersión, con el fin de comprobar si se llegan a alcanzar valores similares.

Tabla 33. Comparación de resultados de ángulo de contacto con agua mediante desengrase por inmersión/técnica de aspersion (una o diez pasadas)

Método	Muestra: CRS	AC Inicial (°)	Muestra: G	AC Inicial (°)
Inmersión	CRS-N1-9	7.5	G-N2-9	12.4
	CRS-N1-10	15.5	G-N2-10	14.6
Aspersion (1 pasada)	CRS-N1-3	84.1	G-N2-3	46.6
	CRS-N1-4	92.1	G-N2-4	57.4
Aspersion (10 pasadas)	CRS-N1-4_10p	59.1	G-N2-4_10p	11.2

Dicha comparación se ha llevado a cabo con las condiciones que se tomaron como partida para establecer los parámetros de aspersion, es decir, entre los mismos nanofluidos (N1 para sustratos de acero al carbono y N2 para acero galvanizado) y la misma temperatura de operación. Sin embargo, en los métodos de desengrase por inmersión, los sustratos permanecían sumergidos durante 10 minutos en el nanofluido con baño de ultrasonidos (el método CRS/G-N-9 con el nanofluido sin diluir y el método CRS/G-N-10 con el nanofluido diluido al 50%).

Se observa claramente que las diferencias entre los valores de ángulo de contacto por uno y otro método son notables, y que la técnica de limpieza mediante aspersion con una pasada es insuficiente, ya que no se acerca a los resultados obtenidos por inmersión. Sin embargo, en el caso del sustrato galvanizado, cuando se lleva a cabo el desengrase por aspersion con 10 pasadas, los valores medios de ángulo de contacto son incluso ligeramente inferiores a los obtenidos mediante desengrase por inmersión. Para el sustrato de acero al carbono se obtienen valores de ángulo de contacto intermedios, sin llegar a alcanzar los valores obtenidos mediante inmersión.

Medida de la tensión superficial

Para determinar la energía superficial, se requiere el valor del ángulo de contacto entre el sustrato una vez limpio y otro fluido de referencia además del agua. En este caso, se ha empleado el ángulo de contacto de la formamida para los sustratos preparados en las condiciones anteriormente mencionadas. Al igual que para el ángulo de contacto con agua, en todos los casos se han depositado gotas de 1 μL de volumen.

El método seleccionado para la medida de la energía superficial ha sido el método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble), que es de aplicación universal para todo tipo de sustratos. Los resultados numéricos se recogen en el apéndice 3. Como en el caso anterior, representan la media de tres medidas para cada método. En esta ocasión, se ha medido únicamente el ángulo de contacto de la formamida con el sustrato en el momento inicial, dada la escasa o nula variación del mismo en el tiempo. Ejemplos del registro de análisis representativos durante la medición se muestran a continuación.

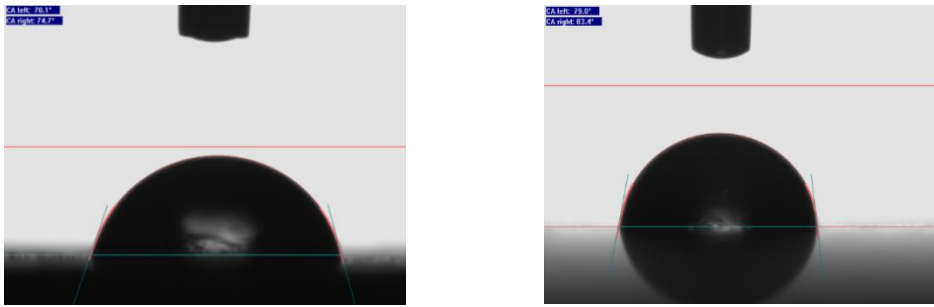


Figura 42. Ángulo de contacto formamida para dos condiciones distintas de desengrase

Resultados en una única pasada

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la energía superficial según los métodos 1 a 4 para cada sustrato empleado, así como los valores numéricos.

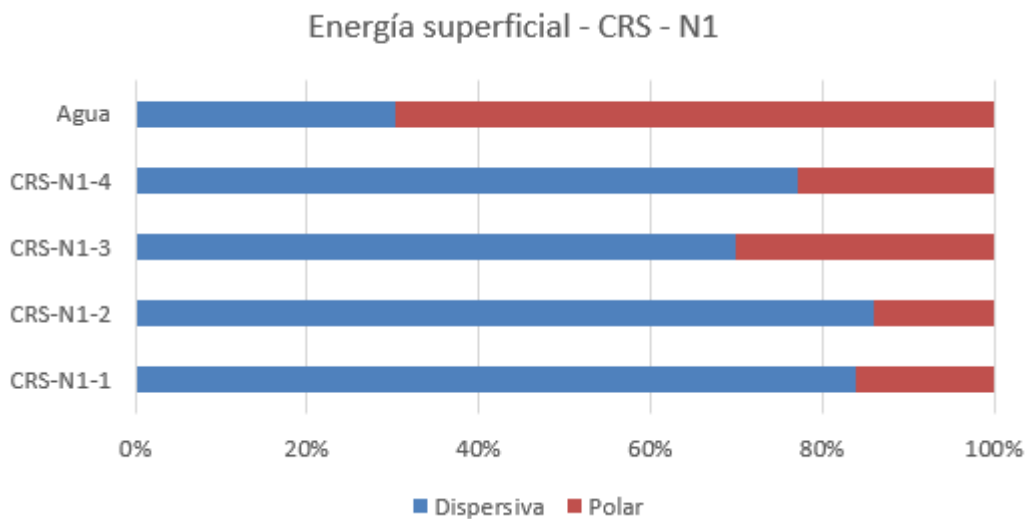


Figura 43. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido 1, N1, mediante aspersion en una pasada respecto a la tensión superficial del agua

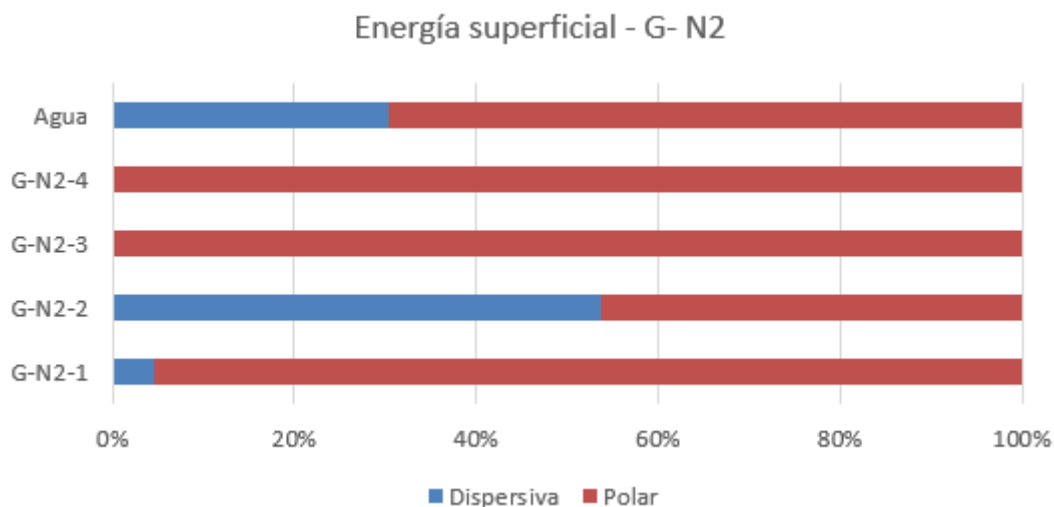


Figura 44. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 2, N2, mediante aspersion en una pasada respecto a la tensión superficial del agua

Tabla 34. Resultados de tensión superficial para las chapas esprayadas (1 pasada)

Sustrato-nanofluido-método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Parte dispersiva (mN/m)	Parte polar (mN/m)
CRS-N1-1	28.79	24.13	4.67
CRS-N1-2	29.85	25.64	4.21
CRS-N1-3	26.23	18.36	7.88
CRS-N1-4	21.78	16.81	4.97
G-N2-1	37.39	1.72	35.67
G-N2-2	19.53	10.48	9.05
G-N2-3	78.99	0.15	78.84
G-N2-4	62.98	0.01	62.97

Atendiendo a las medidas de energía superficial, se considera que un método de limpieza es bueno cuando su valor de energía superficial es superior a 70 mN/m, y además, la relación entre sus componentes dispersiva y polar es lo más parecida posible a las del agua (30% parte dispersiva – 70% parte polar).

Como se puede ver en la Tabla 34, sólo se obtienen valores de energía superficial (SE) suficientemente elevados (próximos a 70 mN/m) para el caso de chapa de acero galvanizado (G), métodos de desengrase 3 y 4. Sin embargo, no guardan ninguna relación con la proporción entre parte dispersiva y polar recomendada.

Para las chapas de acero al carbono ningún valor de energía superficial concuerda con los resultados deseados, al igual que ocurría en el análisis del ángulo de contacto.

Resultados para aplicación en diez pasadas e intercomparación

Realizando el mismo ejercicio que para el caso del ángulo inicial de contacto con agua, se presentan los valores numéricos de energía superficial obtenidos mediante los métodos de desengrase por inmersión para los citados nanofluidos (el método G-N2-9 había quedado descartado por no cumplir los requisitos necesarios) y los correspondientes a la técnica de aspersion en una y diez pasadas.

Tabla 35. Resultados de energía superficial obtenidos mediante desengrase por inmersión y aspersion en una y diez pasadas

Método	Código desengrase	Energía superficial (mN/m)	Componente dispersiva (%)	Componente polar (%)
Inmersión	CRS-N1-9	72.95	21	79
	CRS-N1-10	70.62	23	77
	G-N2-10	70.74	24	76
Aspersion (1 pasada)	CRS-N1-4	21.78	80	20
	G-N2-4	62.98	1	99
Aspersion (10 pasadas)	CRS-N1-4_10p	44.62	50	50
	G-N2-4_10p	70.98	22	78
Valor de referencia: agua		72.75	30	70

Si se comparan los resultados previos tomados como base, con los obtenidos mediante aspersion, puede verse que aunque en el caso del acero galvanizado en una pasada (G-N2-4) se alcanzan valores totales de energía superficial adecuados, la relación entre componentes dispersiva y polar no es para nada similar a la del agua, valor tomado como referencia. Para el acero al carbono, el aspersion en una pasada (CRS-N1-4) ni siquiera presenta un valor absoluto aceptable de energía superficial y la relación entre sus componentes llega incluso a invertirse respecto a las del agua.

Atendiendo a la metodología de aspersion en diez pasadas, para el sustrato de acero al carbono el valor absoluto de energía superficial aumenta, aunque sin llegar al valor objetivo de 70 mN/m y la relación entre componentes también se ve más favorecida respecto a los resultados en una pasada. En las chapas de acero galvanizado los resultados son mejores, ya que sí se alcanza un valor parecido al del agua y la relación entre componentes es similar; lo que concuerda con los resultados obtenidos relativos al ángulo de contacto.

En las figuras siguientes se representa gráficamente el conjunto de resultados relativos a energía superficial obtenidos mediante aspersion.

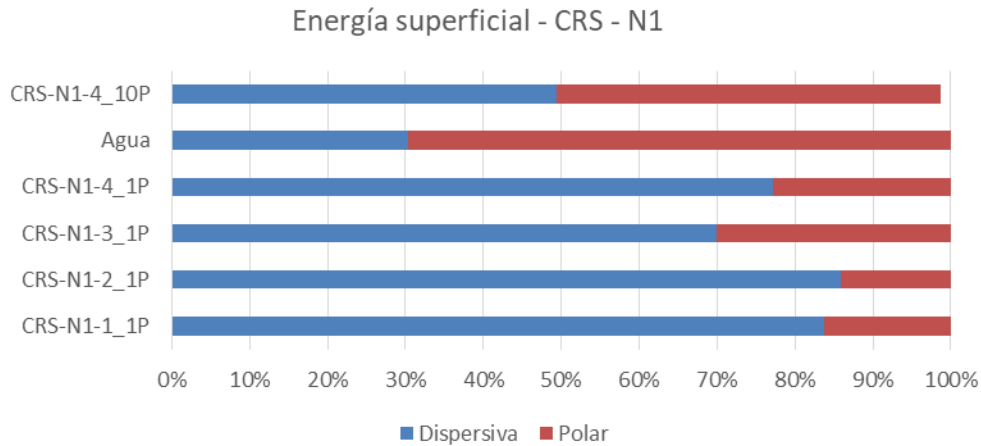


Figura 45. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero al carbono desengrasada con el nanofluido 1 (N1) mediante aspersion, respecto a la tensión superficial del agua

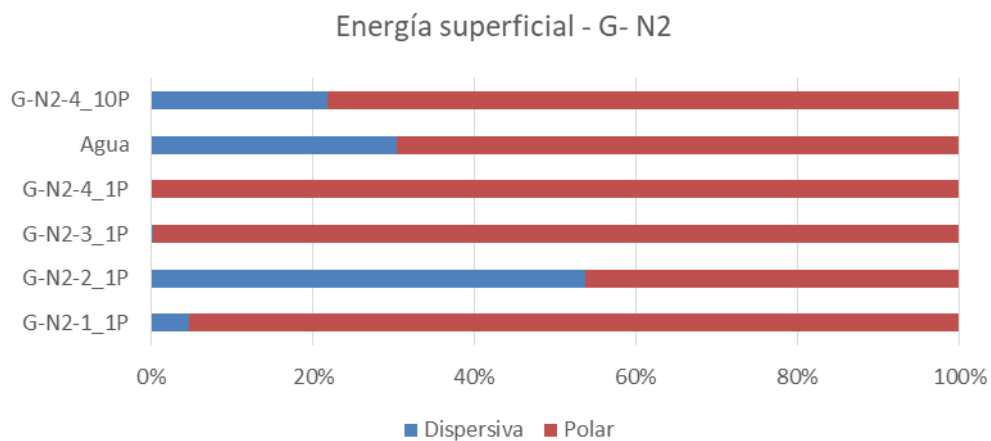


Figura 46. Comparativa de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido 2 (N2) mediante aspersion, respecto a la tensión superficial del agua

Por tanto, se puede concluir que los ensayos de desengrase por aspersion realizados en planta piloto han demostrado que la presión de trabajo, la distancia entre la boquilla y la muestra y el número de pasadas, son parámetros que influyen sustancialmente en la eficacia de la limpieza. En este caso, los mejores resultados se han conseguido con una presión de 3 bar y una distancia de 5 cm, por medio de 10 pasadas de aspersion.

Los resultados de desengrase por aspersion han conseguido un buen grado de limpieza superficial, aunque no llegan a mejorar la limpieza por inmersión con los parámetros estudiados. Sin embargo, es esperable que incrementando la presión o el número de pasadas, esta limpieza consiga mejorar aún mas.

3.2 DESARROLLO DE NUEVOS RECUBRIMIENTOS AVANZADOS (HITO 2)

Este hito pretende el desarrollo y escalado, tanto de los recubrimientos sol-gel como de los de pinturas fosforescentes, para que sean susceptibles de ser aplicados por rodillos en continuo.

3.2.1 Definición de requisitos. Selección de recubrimientos.

3.2.1.1 Recubrimientos tipo sol-gel con funcionalidad de hidrofobicidad

Uno de los objetivos del presente proyecto es el desarrollo de una superficie hidrofóbica, sobre sustrato de acero galvanizado, mediante tecnología sol-gel a partir de precursores silíceos.

Además de conseguir la funcionalidad de hidrofobicidad, este proyecto presenta el reto de escalar la técnica de depósito, desde la escala de laboratorio (spin-coating), pasando por un nivel intermedio, donde el recubrimiento se aplicará por un sistema de rodillos en el equipo de COATEMA y finalmente se depositará a nivel industrial, en continuo, con el sistema roll to roll de la LPR. El escalado, en lo referente a la técnica de recubrimiento, lleva aparejado el escalado de la formulación, desde un volumen de aproximadamente 15ml, requerido a nivel de laboratorio, hasta un volumen de 2l, necesario para la aplicación industrial.

Para abordar este trabajo Fundación IDONIAL cuenta con una línea de investigación específica y personal investigador con más de 10 años de experiencia en el desarrollo de formulaciones sol-gel de diferente funcionalidad, algunas de ellas protegidas bajo patente.

La primera síntesis sol-gel aparece referenciada en la bibliografía en el año 1846. El primer desarrollo de un recubrimiento, mediante sol-gel, con aplicación comercial, ha sido patentado en 1939 por la industria Shott. A partir de este momento, las publicaciones científicas no cesaron y aumentaron en número de manera exponencial.

Este gran auge se explica teniendo en cuenta que la metodología sol-gel, en comparación con otras técnicas de modificación de superficie, representa una ruta química de síntesis muy versátil a la hora de desarrollar recubrimientos de alta calidad sobre materiales muy diferentes, aportando funcionalidades de elevado interés, mediante técnicas de depósito baratas y sencillas, con un buen control sobre el espesor, una alta adherencia a la superficie y con una alta homogeneidad.

La versatilidad que ofrece la tecnología sol-gel radica principalmente, entre otras razones ya expuestas, en el amplio rango de espesores de película que se pueden conseguir, variando desde unos pocos nanómetros hasta la escala de las micras, lo que representa un potencial extraordinario para una gran cantidad de aplicaciones industriales.

La tecnología sol-gel para el desarrollo de recubrimientos sobre metales, basada en alcóxidos de silicio, ha sido ampliamente estudiada, en especial los recubrimientos protectores frente a la corrosión, sobre aceros inoxidables, expuestos a atmosferas corrosivas o destinados a aplicaciones biomédicas.

Una revisión bibliográfica más general permite enumerar un amplio abanico de aplicaciones de los recubrimientos sol-gel, muchas de ellas con proyección industrial, como son el desarrollo de recubrimientos absorbentes UV e IR, capas bajo-emisivas,

recubrimientos de control solar, recubrimientos ópticos y electrónicos, capas reflectantes y anti-reflectantes, recubrimientos foto-catalíticos, recubrimientos auto-limpiantes y anti-adherentes o recubrimientos bioactivos entre otros (1).

Centrándonos en los recubrimientos sol-gel con capacidad hidrofóbica, los más empleados son los de SiO₂, ya que presentan la capacidad de ofrecer un comportamiento hidrofílico o hidrofóbico en función de las condiciones de síntesis utilizadas. En la Tabla A se registra un listado de sustratos metálicos con los precursores de silíceo propuestos en cada caso para lograr modificar su superficie, dotándola de propiedades hidrofóbicas (2). A nivel industrial el precursor de silicio más utilizado es el TEOS (ortosilicato de tetraetilo), dopado en la etapa de síntesis con co-precusores de silicio hidrófobos, como pueden ser el isobutil -trimetoxysilane (iso-TMS), hexadecil-trimetoxi-silano (HDTMS), trimetil-etoxisilano (TMES) o metil -trimetoxisilano (MTMS), cuyo mecanismo de actuación es a través de la sustitución del H de los grupos OH por grupos Si -R hidrolíticamente estables.

Tabla 36. Sustratos metálicos y precursores de silicio empleados en la síntesis de recubrimientos sol-gel hidrofóbicos

Metallic Substrate	Preursors for the Fabrication of the Sol-Gel Coating
AA2024-T3	Tetramethylortosilicate
Carbon steel	Zirconium tetrabutoxide
Mild steel	3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropylethoxysilane
AA5754	Tetraethylorthosilicate (TEOS)
AISI 304	Tetraethylorthosilicate (TEOS)
AISI 304	Tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS)
AA2024-T3	3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and titanium organic compounds
AA2024-T3	Tetramethoxysilane (TMOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)
AA2024-T3	Vinyltrimethoxysilane (VTMS) and tetraethylorthosilicate (TEOS)
AA3005	Tetraethylorthosilicate (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES)
AA2024-T3	Tetramethoxysilane (TMOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)
AA6061T6	Methyltriethoxysilane (MTEOS), 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), and perfluoroalkylsilane
AA2024	Tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-methoxysilylpropylmethacrylate (TSPM)

A pesar del elevado potencial de estos recubrimientos, el escalado a nivel industrial, tanto del líquido de aporte como del depósito sobre el correspondiente sustrato, no es tarea sencilla. Son varias las tecnologías de recubrimiento compatibles con este proceso (inmersión, pulverización, AR2R) pero todas ellas aún en fase de experimentación. Por el momento son escasos los trabajos publicados, donde se combine el escalado de la formulación química con la aplicación del mismo en equipos industriales y sobre sustratos a gran escala (3).

¹Amir D., Jamal A., Reza G. Sol-gel process applications. Proceedings of the Nature Research Society **2018**, 2, 02008

²Pedro J. R., Juan D. M., Carlos B., Adrian M., José F. P., Rafael R., Metals **2018**, 8, 1076

³Roll coatings sol-gel precursors. Patent US9.120.122 B2, **2015**

3.2.1.2 Recubrimientos con propiedades fosforescentes

Para la segunda línea de investigación, recubrimientos con propiedades fosforescente se ha realizado un estudio del arte enfocado en evaluar los tipos y calidades de pigmentos comerciales fosforescentes, las resinas comerciales que se consideren adecuadas para vehicular los anteriores pigmentos, las técnicas industriales empleadas para su aplicación y curado y los productos que ofrece el mercado. A continuación, se ha seleccionado los agentes más adecuados considerando tanto el producto final como la técnica de aplicación final a emplear (aplicación por rodillo en línea piloto), con el claro objetivo de proponer un producto final económicamente viable y respetuoso con el medioambiente.

La *Fosforescencia* se puede definir como la capacidad de algunas sustancias de reflejar la luz durante un período largo de tiempo después de cesar su exposición a una fuente luminosa. El objeto absorbe la luz visible (fase de reposo) y emite radiación luminosa en la oscuridad (fase activa). Este tipo de luminiscencia se diferencia de la fluorescencia, correspondiendo ésta a sustancias que emiten luz únicamente mientras tiene lugar una irradiación luminosa (Figura 47)

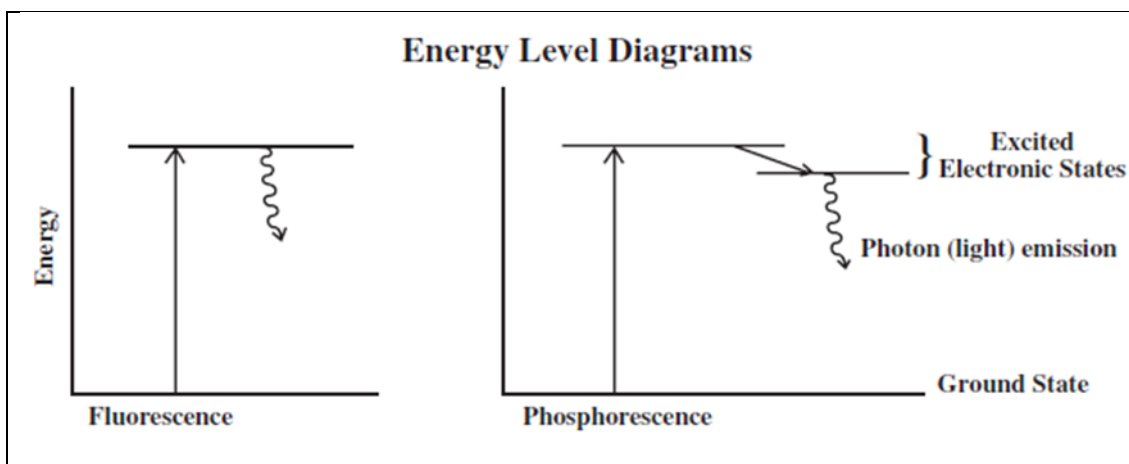


Figura 47. Descripción de los diagramas de nivel de energía en los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia [Phosphorescent Flash Paint]. (2017). Recuperado 20 julio, 2018, de <https://www.flinnsci.com>

Técnicas de aplicación de pinturas

Las técnicas de aplicación influyen significativamente sobre las características finales de la película obtenida y, por tanto, sobre su comportamiento en servicio. Incluyen los métodos manuales, los procesos a gran escala y los automatizados^{4,2}.

⁴ Giudice, Pereyra, CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas & Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata, s.f.

² Centro de Información de Sustancias Químicas, Emergencias y Medio Ambiente – CISTEMA

Considerando los métodos manuales, la pintura fosforescente podría ser depositada sobre la superficie por acción del dispositivo que opera en contacto con la misma. Requieren una elevada habilidad y experiencia.

- *Aplicación con pincel:* constituye el método más antiguo. La elección del pincel debe considerar el tipo de estructura y la calidad del acabado deseado. Permite cubrir con una capa entre 8 y 15 metros cuadrados por hora.
- *Aplicación con guante:* se emplea en el pintado de superficies irregulares o difícilmente accesibles. La pintura se ubica sobre el guante y posteriormente se desplaza sobre la superficie a pintar de forma similar a la aplicación con rodillo.
- *Aplicación con rodillo:* se utiliza sobre superficies de elevado tamaño no muy irregulares. El rodillo se sumerge en una bandeja inclinada y se desplaza por el escurridor para distribuir la pintura. El rendimiento es de entre 20 y 50 m²/hora para cada capa.
- *Aplicación con espátula:* para pinturas líquidas sin disolvente (productos epoxídicos de doble envase), para lograr el acceso particularmente al interior de tanques o envases.

Puesto que el presente trabajo pretende desarrollar una técnica actualmente empleada a nivel industrial para proponer un producto final económicamente viable, estas técnicas que resultan bastante laboriosas y, consecuentemente, presentan un coste significativo en lo que a recursos humanos se refiere; quedan descartadas.

Por otro lado, los procesos automatizados (Figura 48) permiten una clara optimización de las pinturas. Así, se consiguen rendimientos mayores, aumenta la eficiencia de aplicación y disminuye el coste final de la pieza. Como ejemplos de técnicas existen:

- *Cortina/pulverización plana:* empleado en la industria del mueble, en metales, papeles y cartones con superficie plana o ligeramente curvada. La pintura se aplica sobre la pieza transportada en una cinta a través de una cortina. El excedente se recoge en un colector y la pintura es recirculada.
- *Rodillos rotativos:* se emplean para el pintado de hojas metálicas, papel, cartón, etc., ya que el procedimiento resulta muy económico y rápido.

Un rodillo cromado que opera como alimentador, transfiere la pintura sobre un segundo rodillo de mayor diámetro que a su vez aplica la pintura sobre la pieza dispuesta en el plano horizontal inferior.

- *Inmersión:* para el pintado de pequeñas piezas de producción en serie. Consiste en introducir la pieza absolutamente limpia en la pintura y retirarla inmediatamente. Requiere un exhaustivo control del contenido en sólidos, agitación constante y regulación de la temperatura del baño.
- *Tambores cilíndricos y por centrifugado:* la pintura de baja viscosidad es derramada gravitatoriamente o por pulverización sobre artículos fijados en el interior de tambores especialmente diseñados para cada pieza particular.
- *Pintado por vacío:* la aplicación se lleva a cabo en una cabina cerrada con presión reducida por medio de un sifón de aire que arrastra la pintura, la atomiza y la deposita sobre la pieza.
- *Electrodeposición:* involucra un proceso de inmersión con el pasaje de corriente continua para coagular el ligante y consecuentemente depositar la película de pintura sobre la pieza eléctricamente conductora. La electrodeposición puede ser anódica o catódica (siendo esta segunda más utilizada: espesor más

uniforme, mayor capacidad anticorrosiva y menor consumo de energía eléctrica), según la pieza se conecte al polo positivo o negativo de la FEM (fuerza electromotriz) externa.



Figura 48. Métodos industriales de aplicación de pinturas: (a) Cortina/pulverización plana, (b) Rodillos rotativos, (c) Inmersión, (d) Tambor de centrifugado, (e) Cabina de pintado a vacío, (f) Pintado por electrodeposición o cataforesis

Técnicas de secado industriales

En cuanto a la etapa de secado/curado se pueden llevar a cabo un secado físico por evaporación de solventes y/o reacciones químicas de curado. Los procesos industriales son generalmente acelerados por la acción de la energía térmica.

Considerando la naturaleza, dimensiones del sustrato, ubicación física del mismo y las características de las pinturas a aplicar, el secado/curado puede ser¹:

- *Secado a temperatura ambiente*, también llamado secado al aire.
- *Secado por circulación de aire caliente*: se emplea generalmente en pinturas que requieren un curado químico por acción térmica, libres o con solventes orgánicos en su composición. El calentamiento del aire puede realizarse de forma directa (más eficiente pero arriesgado por el hecho de que los contaminantes emergentes de la combustión pueden afectar a la calidad de la película) o indirecta (involucra el empleo de intercambiadores de calor con agua, aceites, etc.)
- *Secado/curado por radiación infrarroja*: en este método, la pieza pintada es calentada por radiación infrarroja absorbida. La energía o intensidad de radiación depende del rango de longitud de onda del emisor. La radiación electromagnética involucrada en esta forma de calentamiento tiene longitudes de onda entre 700 y 1000 nanómetros.
- *Secado/curado por radiación UV*: estos procesos no calientan el objeto pintado sino que catalizan la reacción química de curado de pinturas especialmente formuladas para ello. Los ligantes usuales son poliésteres insaturados, epoxis, éteres vinílicos y acrilatos. La radiación UV requiere fotoiniciadores de la reacción (polimerización de radicales libres).
- *Otras técnicas referentes al curado eléctrico*: curado inductivo (desarrollo de energía térmica por corriente alterna inducida sobre un sustrato ferromagnético) y curado por microondas (calentamiento de una película con componentes polares sobre un sustrato no metálico).

En la Tabla 37 se presenta un breve resumen de las técnicas más empleadas industrialmente, indicando tiempos de residencia, espesor máximo, características del sustrato base, temperaturas de operación, características de las instalaciones requeridas y la calidad de la película obtenida.

Tabla 37. Resumen de las técnicas de secado/curado para pinturas y recubrimientos más utilizadas a nivel industrial

Técnica	Rango de tiempo	Espesor	Sustrato	Temperatura	Instalaciones	Calidad película
Secado por circulación de aire caliente	5-60 minutos En general, largo	No hay limitación	No debe ser sensible a la temperatura (ni madera ni plástico)	80-200°C	-Grandes espacios -Coste elevado -Consumo alto de energía	Depende del calentamiento
Secado/curado por radiación IR	1-120 segundos -Enfriamiento también más rápido -Se requieren tiempos mayores en huecos donde la radiación no accede directamente	Medio	Metálico: pérdidas de energía por reflexión	200-270°C	-Número reducido de equipos -Consumo de energía menor que con aire -Bajo coste de inversión	Buena
			Transparente: elevado poder radiante			
Curado por radiación UV	Pocos segundos	-Barnices: buen curado incluso con espesores altos	-Áreas planas (muy empleado en cartón y embalaje)	<i>No aplica</i>	-Muy poco espacio -Baja inversión -Bajo consumo de energía -Mayor coste de materia prima en relación a las pinturas convencionales -Mayores precauciones y seguridad	Curado rápido y completo
		-Sistemas pigmentados: dificultades en espesores elevados, muchos pigmentos absorben UV	-Limitado en metales			
			-Madera y plástico: amarilleamiento de la película			

Tipos de pigmentos fosforescentes

Esta línea de investigación se centra en recubrimientos con propiedades fosforescentes de aplicación en elementos de seguridad autónomos o elementos estéticos de pared para exterior o interior.

Con el objetivo de proponer un producto final **económicamente viable**, se requiere que el conjunto *pigmento fosforescente + resina* sea **no contaminante, respetuoso con el medio ambiente, no tóxico** y además, ofrezca una **alta luminosidad** –en intensidad y tiempo- partiendo de una resina convencional y una cantidad **mínima** de pigmento de determinado tamaño de partícula.

Básicamente, los **pigmentos fosforescentes** se pueden clasificar en función de la base en la que vayan disueltos en:

- **Base acuosa y disolvente:** Se pueden mezclar tanto con formulaciones de base solvente como con preparaciones de base agua sin que haya reacción. Las composiciones más comunes son a base de sulfuro de zinc, sal utilizada tradicionalmente como pigmento fotoluminiscente; dopada con cobre, que funciona como activador: **ZnS:Cu, primera generación** de pigmentos fotoluminiscentes (de 1 a 4 horas de duración, no válidos en medio ácido).
- **Base solvente** (resinas, aglomerantes, barnices, plásticos, fibra de vidrio, etc.): se componen mayoritariamente de **AEA's "alkaline earth aluminates"**, es decir, aluminato de estroncio -compuesto más ampliamente utilizado en este tipo de pigmentos- activado con iones de "*rare earth elements*". Se trata de un mineral fotoluminiscente de alta capacidad (incluso 10 veces mayor al ZnS convencional) que absorbe cualquier tipo de luz UV durante un periodo determinado de tiempo y emite en la oscuridad con gran intensidad durante muchas horas.

Puede emplearse tanto en interior como exterior, soportando temperaturas comprendidas entre -20 y 800°C.

- **Base acuosa:** los pigmentos fotoluminiscentes de aluminato de estroncio se deterioran en sustratos al agua y no se disuelven, por lo que hay que *microencapsularlos*, es decir, protegerlos con una capa resistente al agua que les permita estar en contacto con ella, generalmente de derivados de silicona.

En dilución no presentan ningún tipo de agentes volátiles, son libres de contaminantes, inodoros e inoos.

Están pensados y formulados para aplicaciones donde no es conveniente usar pinturas con disolventes que desprenden vapores y/o huelen a solventes.

Cabe mencionar otro tipo de pigmentos que se salen de la clasificación anterior pero se comercializan junto con los anteriores, conocidos como pigmentos **fotoluminiscentes, fluor-luminiscentes o neón**.

Se obtienen a través del **teñido** de pigmentos de aluminato de estroncio: son mezcla de las dos tecnologías (fosforescencia y fluorescencia): se ven en la oscuridad (aunque durante menos tiempo) y tienen colores de día más vivos y brillantes que los fosforescentes (como rojo, azul, violeta, amarillo, verde y naranja) que con **luz UV** se vuelven más vivos. Tienen un tiempo de luminiscencia de aproximadamente 6h.

En la Tabla 38 se indica un resumen de las características de los pigmentos encontrados en la literatura. La Figura 49 muestra unos ejemplos de pigmentos fosforescentes.

Tabla 38. Pigmentos fosforescentes convencionales utilizados industrialmente

Componente principal	Base	Luminiscencia	Tamaños de partícula	Color con/sin luz
ZnS:Cu Sulfuro de zinc + cobre (+/- colorantes)	-Acuosa y solvente	1-4 horas	10-45 μm	-Amarillo/verde -Rojo -Naranja-rojo -Blanco
AEA Aluminato de estroncio + tierra rara	-Solvente	> 12 horas	2-55 μm	-Pálido/azul -Pálido/verde
AEA microencapsulado Aluminato de estroncio + tierra rara	-Acuosa	> 12 horas	2-45 μm	-Pálido/azul -Pálido/verde
Pigmentos neón Aluminato de estroncio + colorantes	-Acuosa -Solvente	Hasta 6 horas	25-50 μm	-Verde -Azul -Rosa -Naranja

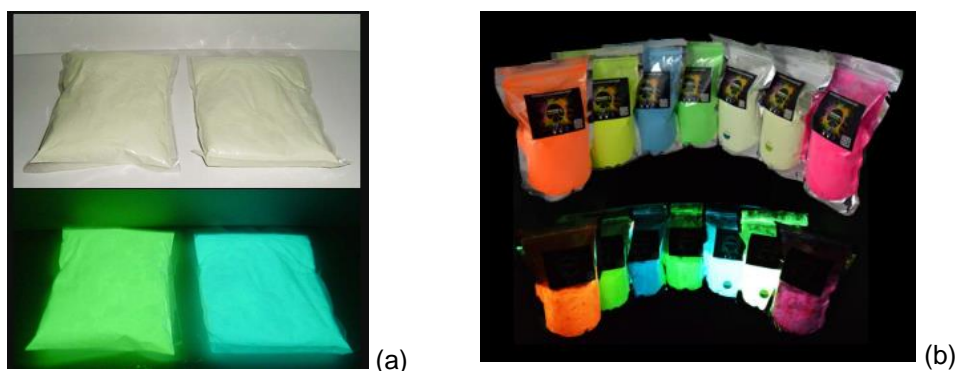


Figura 49. (a) Pigmentos fosforescentes convencionales o puros (<https://www.inteligentes.org/blog/pigmentos-fosforescentes>) y (b) pigmentos de colores neón (www.solucionesluminiscentes.com)

Por otra parte, dependiendo del color del pigmento, el recubrimiento final presentará una mejor o peor visibilidad en oscuridad total como se muestra en la Figura 49b. A continuación se muestra en la Tabla 39 una relación entre color y medidas de luminancia.

Tabla 39. Relación entre el color del pigmento y el tiempo de luminancia medio (Hoja de especificaciones ARCO IRIS SAS)

COLOR	LUMINANCIA (mcd/m ²)		
	1 min	10 min	60 min
Verde	2347	424	86
Turquesa	2027	330	68
Azul	1125	330	68
Violeta	419	106	19
Blanco	790	140	14
Amarillo	510	125	5
Naranja	490	120	5
Rojo	420	76	3

A modo de ejemplo, la Tabla 40 recoge unas empresas que actualmente emplean pinturas fosforescentes para productos en diversos sectores como el de la construcción, textil, automóvil, etc.

Tabla 40. Relación de empresas que utilizan pigmentos fosforescentes y su ámbito de aplicación

Empresa	Ámbito de aplicación
ELVAL COLOUR	Recubrimientos fosforescentes en aluminio corrugado, para fachadas y tejados
IQAP MASTERBATCH GROUP S.L.	Hilos de poliéster fosforescentes para uso en elementos de señalización
CONCRETE NETWORK CORE GLOW	Agregados de cemento para decoración interior y exterior: senderos, piscinas, etc.
AGT (Ambient Glow Technology)	Diseño y arquitectura: "arenas y piedras"
LUNA Brite	Cuerdas, resinas, textiles y plásticos para elementos de seguridad
NISSAN	Pintura para coches, gran potencial en bicicletas y barcos

En base a los criterios de selección propuestos, se decide optar por un pigmento fosforescente puro de base agua aplicado mediante tecnología roll-to-roll y curado por convección con aire caliente.

→ Se decide utilizar un **pigmento puro AEA** en tono **verde** dada su inmejorable luminiscencia ya que la aplicación final se orienta más a elementos de seguridad y no tanto a fines estéticos, con lo que se descartan otros colores más llamativos tipo neón.

→ La **base** disolvente para vehicular el pigmento será **acuosa**, ya que se encuentra libre de solventes contaminantes y agentes volátiles que desprenden vapores, es inodora e inocua.

→ La técnica de **aplicación** será vía **rodillo en la línea piloto de recubrimientos**, disponible en el centro, dada su relativa simplicidad y eficacia. Este método exhibe una elevada velocidad operativa con volúmenes relativamente bajos de disolución y resulta muy económico. Además, resulta un método adecuado para los sustratos metálicos objeto de estudio.

→ El **curado** se llevará a cabo mediante circulación de aire caliente en horno de convección, puesto que al tratarse de una base acuosa la liberación de solventes es nula, con lo que no habrá defectos en la capa a consecuencia de la retención de disolventes. Por otra parte, al tratarse de sustratos metálicos que no son sensibles a la temperatura de operación, no habrá riesgo de sobrecalentamiento

3.2.2 Desarrollo, aplicación y caracterización a escala laboratorio

3.2.2.1 Recubrimientos tipo sol-gel con funcionalidad de hidrofobicidad

El objetivo de la presente tarea es desarrollar, mediante tecnología sol-gel, un recubrimiento que permita aportar al **acero galvanizado**, seleccionado como sustrato del proyecto, un alto valor añadido al transformarlo en un material hidrofóbico de baja mojabilidad y potenciado carácter autolimpiable.

El punto de partida de esta tarea se ha centrado en los resultados previos obtenidos en el proyecto *Nuevas Generaciones de Aceros Recubiertos* (SMARTSTEEL), IDI/2016/000294, donde se ha desarrollado un recubrimiento con propiedades hidrofóbicas sobre sustrato de **acero inoxidable ferrítico AISI430**.

Teniendo en cuenta la composición química tan diferente del acero AISI430 y del acero galvanizado, principalmente a nivel de superficie, y los parámetros de rugosidad tan dispares de ambos aceros (Tabla 41), todo parece indicar que la formulación desarrollada en el SMARTSTEEL deberá de ser modificada y adaptada al sustrato que nos ocupa.

Tabla 41. Parámetros de rugosidad superficial (Ra, Rq y Rt) de los sustratos AISI430 y acero galvanizado

SUSTRATO	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
	Ra (nm)	Rq(nm)	Rt(nm)
AISI430	144	181	1143
Acero Galvanizado	1150	1477	7139

Por otra parte, y a diferencia de lo que ocurrió en el SMARTSTEEL donde los prototipos se prepararon únicamente a nivel de laboratorio, en el proyecto actual la formulación desarrollada va a ser escalada a nivel industrial y aplicada en continuo mediante un sistema de rodillos (LPR), por lo que además de dotar al sustrato de la funcionalidad buscada deberá de ser capaz de cubrir su rugosidad, o al menos matizarla

significativamente, con la aplicación de una única capa, ya que de no ser así el proceso industrial resultaría muy complicado y costoso.

▪ **DESARROLLO DE LA FORMULACIÓN**

Al igual que se hizo en el SMARTSTEEL se trabajará con alcóxidos de silicio como precursores, bajo catálisis ácida, a temperatura ambiente, utilizando agua como disolvente y se incorporaran compuestos clorados y/o fluorados que sustituyan los radicales alquílicos, hidrofílicos, por terminaciones hidrofóbicas.

El resultado se considerará satisfactorio siempre que la mojabilidad de la gota de agua sobre el recubrimiento venga determinada por ángulos de contacto comprendidos en el rango entre 90° y 120°, además de cumplirse una serie de requisitos generales:

- Disolución estable, en condiciones ambientales, al menos 48horas
- Compatible con la aplicación por *spin-coating* y *roll to roll*
- Monocapas de espesor suficiente para reducir la elevada rugosidad del sustrato
- Ausencia de defectos superficiales
- Buena adherencia al sustrato metálico

En la tabla siguiente se recogen, a modo de resumen, los reactivos y los parámetros de ensayo involucrados en el desarrollo experimental de la formulación sol-gel hidrofóbica del proyecto SMARTSTEEL. En aquel momento se preparó una matriz sol-gel única para las tres funcionalidades objeto de estudio (hidrofobicidad, antidesgaste y bactericida), a la que se fueron incorporando los diferentes agentes funcionales.

Tabla 42. Parámetros de ensayo utilizados en el desarrollo de la formulación sol-gel hidrofóbica dentro del proyecto SMARTSTEEL

PARÁMETROS	FORMULACIÓN SOL-GEL HIDROFÓBICO SMARTSTEEL
Precusores Si(OR)₄	TEOS, MTES
Disolvente	H ₂ O
Catalizador	HNO ₃ , H ₃ PO ₄
Liberador de tensiones	ACN, DMF, EG, PVA, PVP
Agentes dopantes	HMDS, GPTMSi, PFOTCISi, TFPTMSi
Temperatura reacción	Ambiente
Condiciones ambientales	18-24°C, 65-80% Hr

En el caso concreto de la formulación hidrofóbica, se han realizado pruebas con cuatro agentes hidrofóbicos diferentes: 1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano (HMDS), 3-(Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPTMSi), 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-trichlorosilane (PFOTCISi) y 3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilane (TFPTMS). De las numerosas formulaciones ensayadas en el proyecto SMARTSTEEL se ha seleccionado como óptima la dopada con PFOTCISi, ya que es la única en la que se ha conseguido dotar de hidrofobicidad al sustrato AISI430, alcanzándose un ángulo de contacto de 104,3°. En la Tabla 43 se recogen los ángulos de contacto determinados en las formulaciones sol-gel desarrolladas en el SMARTSTEEL con los cuatro agentes hidrofóbicos.

Tabla 43. Ángulos de contacto de los recubrimientos sol-gel desarrollados con agentes dopantes hidrofóbicos en el marco del proyecto SMARTSTEEL

AGENTE DOPANTE	ÁNGULO DE CONTACTO (°)
HMDS	90,7
PFOTCISi	104,3
GPTMSi	75
TFPTMSi	88,2

Los resultados anteriores definen el punto de partida para el desarrollo de la formulación sol-gel del proyecto que nos ocupa. Como ya hemos comentado anteriormente, cabe pensar a priori que dadas las diferencias tan acusadas entre la composición química y rugosidad de ambos sustratos, la formulación con total seguridad tendrá que evolucionar, siendo adaptada en función de los resultados experimentales que vayamos obteniendo en el transcurso del proyecto.

En la tabla siguiente se muestran los reactivos químicos y las condiciones de ensayo empleadas en el desarrollo de la disolución sol-gel de partida del proyecto.

Tabla 44. Parámetros de ensayo utilizados en el desarrollo de la formulación sol-gel hidrofóbica dentro del proyecto

PARÁMETROS	FORMULACIÓN SOL-GEL HIDROFÓBICO DECOR-LPR
Precusores Si(OR)₄	TEOS, MTES
Disolvente	H ₂ O
Catalizador	HNO ₃
Liberador de tensiones	---
Agentes dopantes	PFOTCISi:i-PrOH
Temperatura reacción	Ambiente
Condiciones ambientales	18-24°C, 65-80% Hr

Es importante puntualizar que en este momento estamos simplemente analizando la compatibilidad entre la formulación y el sustrato de acero galvanizado y verificando si hay algún tipo de respuesta hidrofóbica.

La disolución inicial, asociada a un **factor de escalado de 1** (Ref. x1) se corresponde con la composición volumétrica que se detalla a continuación, siendo **18,5ml** el volumen final obtenido:

- **6ml TEOS**
- **4ml MTES**
- **4 ml H₂O**
- **0.5µl HNO₃**

- **0.5ml PFOTCISi : 4ml i-PrOH**

Tras una valoración visual satisfactoria, donde se aprecia que se trata de una mezcla homogénea, transparente, compuesta por una única fase, se procede a su aplicación sobre los correspondientes sustratos, siguiendo posteriormente con las etapas que se detallan a continuación de tratamiento térmico, caracterización y validación funcional. El siguiente paso de este estudio ha sido escalar la disolución sol-gel anterior por un **factor de 2** (Ref. x2). Es importante destacar en este punto que no todos los reactivos son susceptibles de ser escalados en la misma proporción y es aquí donde reside la complejidad del proceso. Esta situación se pone de manifiesto con el catalizador y con la mezcla PFOTCISi:i-PrOH. El aumento del volumen del catalizador (HNO_3) provoca un ataque de la superficie de los sustratos y el aumento del agente hidrofóbico:i-PrOH desencadena un exceso de disolvente en la mezcla que afecta a la integridad del recubrimiento en la etapa de secado. Teniendo en cuenta estas consideraciones, los volúmenes de cada uno de los reactivos, para el **escalado x2**, son los que se detallan a continuación, con un volumen total de disolución sol-gel de **32,5ml**:

-
- **12ml TEOS**
- **8ml MTES**
- **8 ml H_2O**
- **0.5 μl HNO_3**
- **0.5ml PFOTCISi : 4ml i-PrOH**

En la figura siguiente se muestran las disoluciones sol-gel correspondientes al factor de escalado x1 y al factor de escalado x2.



Figura 50. Aspecto de las disoluciones sol-gel correspondientes al factor de escalado x1 (a) y al factor de escalado de x2 (b)

De igual manera que en el caso anterior, se ha procedido a recubrir las probetas de ensayo. Los resultados obtenidos se recogen en los apartados siguientes.

Aunque pueda resultar algo precipitado, teniendo en cuenta que la aplicación final de la disolución sol-gel formulada tiene su ámbito de aplicación en un equipo industrial, es de relevada importancia que dicha disolución sea estable en el tiempo, por lo menos en las 48h siguientes a su síntesis, asegurándonos así que pueda ser utilizada en condiciones óptimas. Es por este motivo por el que se han realizado dos ensayos en esta línea.

La disolución correspondiente a un factor de escalado x2, se ha dejado envejecer 24 horas (Ref. x2-24h), en condiciones ambientales, y se ha aplicado sobre los sustratos. De igual manera se ha prolongado su tiempo de envejecimiento hasta las 48h (Ref. x2-

48h) y se ha aplicado nuevamente. Las muestras se han tratado térmicamente, se han caracterizado y se ha evaluado su comportamiento hidrofóbico. Los resultados se recogen en los apartados que se exponen a continuación.

▪ PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE ENSAYO

El material de trabajo se corresponde con chapones de acero galvanizado, extraídos de bobina, Figura 51

En un primer momento, a nivel de laboratorio, se utiliza el spin-coating como técnica de depósito, por lo que resulta necesario mecanizar estos chapones y extraer probetas pequeñas en formato 50x50mm, Figura 29. A la hora de cortar estas probetas es muy importante evitar el uso de taladrinas y/o agua, ya que reaccionan con el zinc del galvanizado y dan lugar a óxidos y otros compuestos que posteriormente influyen de manera muy negativa sobre el recubrimiento a aplicar.



Figura 51. Chapones de acero galvanizado.

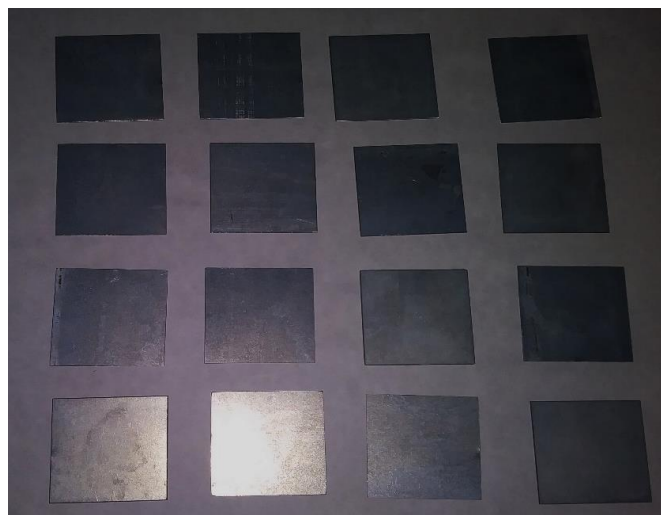


Figura 52. Probetas de ensayo de acero galvanizado, en formato 50x50mm

Una vez que las muestras han sido cortadas, antes de ser recubiertas, se limpian cuidadosamente para eliminar los restos de aceite o de cualquier otro contaminante superficial. Se evita en la medida de lo posible el empleo de detergentes abrasivos ya que podrían desencadenar la degradación de la capa de Zinc. Se enjabonan con un

detergente doméstico, se aclaran con agua abundante, a continuación se aclaran con agua destilada y finalmente con EtOH, secándolas bajo chorro de aire a presión. Si tras la limpieza se detecta la aparición de alguna mancha o defecto la probeta será descartada.

▪ DEPÓSITO DEL RECUBRIMIENTO

Son varias las tecnologías de recubrimiento disponibles a nivel de laboratorio (dip-coating, spin-coating, spray aerográfico, etc) pero la más adecuada a la hora de minimizar el consumo de reactivos es la de spin-coating, ya que el aporte de un volumen suficientemente pequeño de disolución puede resultar suficiente para recubrir la totalidad de la superficie de la probeta.

En nuestro caso los depósitos se han realizado mediante un equipo Spin Coater SUS-Microtec Delta 6RCTT (Figura 53), que permite programar tanto la velocidad de giro (rpm) como las rampas de aceleración/deceleración.

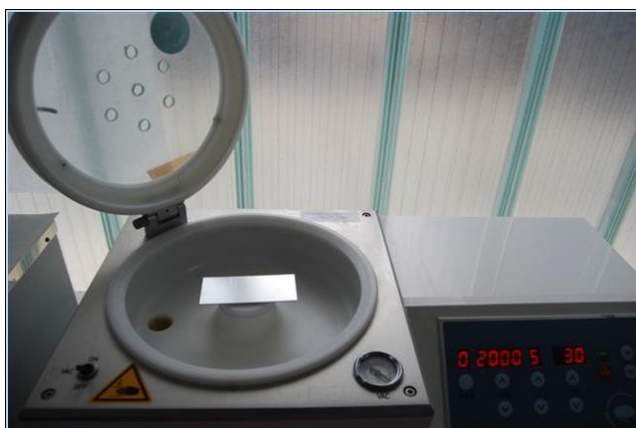


Figura 53. Equipo Spin Coater SUS-Microtec Delta 6RCTT utilizado en el depósito de los recubrimientos sol-gel a nivel de laboratorio

Con el objeto de establecer una relación entre el espesor de recubrimiento y la velocidad de giro, se ha trabajado a cinco velocidades diferentes, 700, 1000, 2000, 3000 y 4000rpm, con un tiempo de rampa de 2seg, un mantenimiento de 20seg y un volumen de aporte de disolución sol-gel de 1ml.

▪ TRATAMIENTO TÉRMICO

Una vez depositado el recubrimiento sobre el sustrato, entramos en la etapa más crítica de la tecnología sol-gel, la etapa de secado/densificado, en la que se eliminan los disolventes retenidos, se compacta la red y se pirolizan los restos orgánicos que estén presentes. En esta fase juega un papel decisivo la combinación temperatura/tiempo y de ella depende la integridad y la calidad del recubrimiento. En el SMARTSTEEL se alcanzaban temperaturas de curado de hasta 500°C, pero en el caso que nos ocupa, para asegurar la estabilidad de la capa de zinc, no se deben de superar los 350°C.

El tratamiento térmico se ha llevado a cabo en hot-plate (Figura 54) siguiendo las etapas que se detallan a continuación:

60°C-30min/ 100°C-15min/200°C-15min/300°C-30min

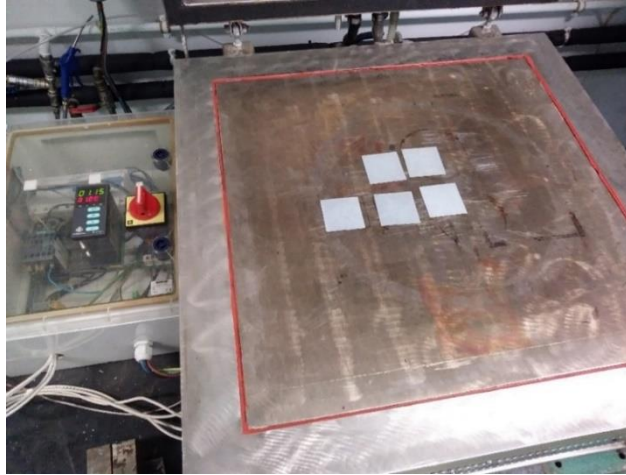


Figura 54. Tratamiento térmico en Hot Plate de la capa sol-gel depositada sobre las muestras de acero galvanizado

En todos los casos se ha mantenido la integridad, tanto del sustrato como del recubrimiento, no detectándose tras valoración visual signos de agrietamiento o descamación, tal como puede observarse en las figuras siguientes donde se muestra la totalidad de las muestras recubiertas con las cuatro disoluciones estudiadas (x1, x2, x2-24h, x2-48h).



Figura 55. Aspecto de las muestras de acero galvanizado, recubiertas a 700, 1000, 2000, 3000 y 4000rpm (de izquierda a derecha), con la formulación sol-gel de factor de escalado 1

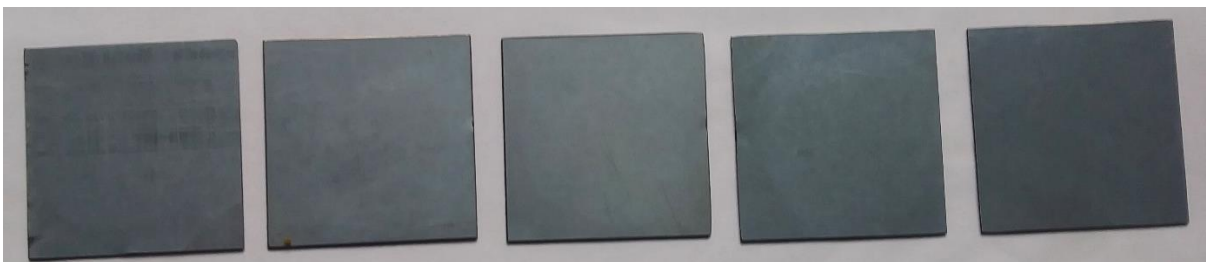


Figura 56. Aspecto de las muestras de acero galvanizado, recubiertas a 700, 1000, 2000, 3000 y 4000rpm (de izquierda a derecha), con la formulación sol-gel de factor de escalado 2

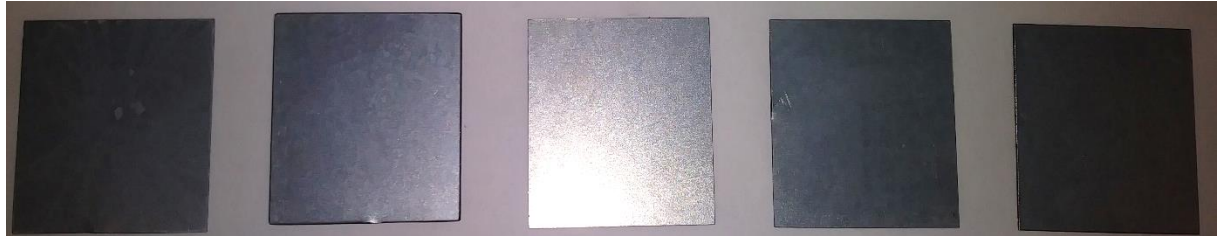


Figura 57. Aspecto de las muestras de acero galvanizado, recubiertas a 700, 1000, 2000, 3000 y 4000rpm (de izquierda a derecha), con la formulación sol-gel de factor de escalado 2 tras 24h de envejecimiento

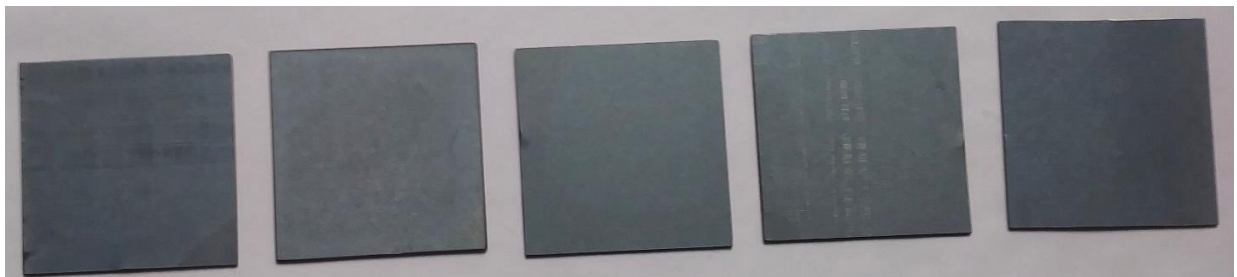


Figura 58. Aspecto de las muestras de acero galvanizado, recubiertas a 700, 1000, 2000, 3000 y 4000rpm (de izquierda a derecha), con la formulación sol-gel de factor de escalado 2 tras 48h de envejecimiento.

▪ CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DEL RECUBRIMIENTO

En esta primera fase del proyecto, donde se está chequeando simplemente si las formulaciones cumplen con el requisito principal de aportar hidrofobicidad al sustrato, las caracterizaciones que se llevan a cabo son principalmente dos, una valoración visual, para identificar la presencia de defectos macroscópicos en la capa depositada, y un seguimiento del espesor y rugosidad superficial del recubrimiento.

Para la determinación del espesor y de la rugosidad, tanto del material de partida como de los recubrimientos, se utilizó un perfilómetro mecánico AMBIOS TECHNOLOGY, Modelo XP-1, equipado con mesa antivibratoria electrónica TABLE STABLE, Modelo TS-140.

En las Tablas siguientes se recogen los valores obtenidos en las diferentes medidas realizadas. Como puede apreciarse, en la columna del espesor, aparece la abreviatura nd, que significa que el espesor no ha podido ser determinado ya que la rugosidad del acero galvanizado es tan elevada que no ha sido posible salvarla con la capa de recubrimiento aplicada. Tomando como referencia el valor de la rugosidad media, Ra, vemos que la diferencia entre el valor correspondiente al sustrato y el valor correspondiente a la velocidad menor de giro (700rpm) ronda los 500nm, lo que pone de manifiesto que **el espesor depositado**, en el mejor de los casos, **es de 0,5µm**.

MUESTRA	ESPEJOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt(nm)
Sustrato	---	1150	1477	7139
700-x1	nd	537	709	4084
1000-x1	nd	697	867	4074
2000-x1	nd	644	827	4853
3000-x1	nd	774	989	5366
4000-x1	nd	925	1194	6162

MUESTRA	ESPEJOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt (nm)
Sustrato	---	1150	1477	7139
700-x2	nd	537	679	3322
1000-x2	nd	759	987	5121
2000-x2	nd	771	949	4584
3000-x2	nd	964	1260	6088
4000-x2	nd	1039	1370	6999

Tabla 45. Parámetros de rugosidad superficial (Ra, Rq, Rt) de los recubrimientos, a diferentes rpm, correspondientes a la formulación sol-gel con factor de escalado 1

Tabla 46. Parámetros de rugosidad superficial (Ra, Rq, Rt) de los recubrimientos, a

MUESTRA	ESPEJOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt (nm)
Sustrato	---	1150	1477	7139
700-x2-24h	nd	656	796	3931
1000-x2-24h	nd	640	803	4493
2000-x2-24h	nd	727	909	4284
3000-x2-24h	nd	820	1090	6298
4000-x2-24h	nd	1058	1308	5661

diferentes rpm, correspondientes a la formulación sol-gel con factor de escalado 2

Tabla 47. Parámetros de rugosidad superficial (Ra, Rq, Rt) de los recubrimientos, a diferentes rpm, correspondientes a la formulación sol-gel con factor de escalado 2 y un tiempo de envejecimiento de 24 horas

MUESTRA	ESPESOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt (nm)
Sustrato	---	1150	1477	7139
700-x2-48h	nd	780	945	4715
1000-x2-48h	nd	810	963	5100
2000-x2-48h	nd	878	1081	5376
3000-x2-48h	nd	994	1233	6087
4000-x2-48h	nd	1175	1381	5812

Tabla 48. Parámetros de rugosidad superficial (Ra, Rq, Rt) de los recubrimientos, a diferentes rpm, correspondientes a la formulación sol-gel con factor de escalado 2 y un tiempo de envejecimiento de 48 horas

En la Figura 59 se observan los espectros de rugosidad superficial del material de partida sin tratar (Ra=1150nm) y recubierto, a 700rpm, con disolución sol-gel de factor de escalado 1 (Ra=537nm). En dichas gráficas puede apreciarse claramente el efecto planarizante de la película depositada.

A medida que aumenta la velocidad de giro, en el spin-coating, va disminuyendo el espesor de recubrimiento depositado, de manera que en el último punto de las series, para una velocidad de 4000rpm, la rugosidad tras el depósito coincide prácticamente, según queda registrado en las tablas anteriores, con la rugosidad del acero galvanizado de partida.

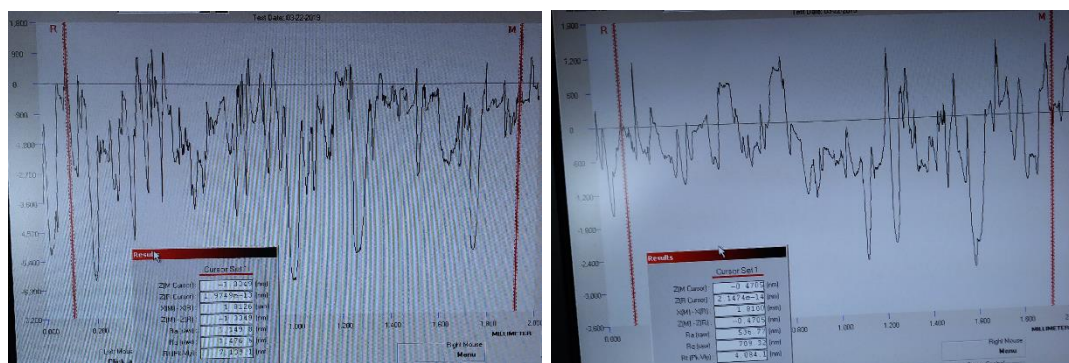


Figura 59. Espectros de rugosidad para el acero galvanizado (a) y para el acero galvanizado recubierto, a 700rpm, con sol-gel de factor de escalado 1 (b).

De estos resultados se deduce que la rugosidad inicial del sustrato es un factor muy importante a tener en cuenta. Una rugosidad muy alta tendrá la ventaja de favorecer el agarre del recubrimiento y permitir mayores espesores críticos (se entiende por espesor crítico el mayor espesor sin grietas ni otros tipos de defectos), pero en contra se va a requerir un mayor aporte de disolución a fin de cubrir con certeza todos los picos.

Según se vaya avanzando en el desarrollo del proyecto, determinaremos si es necesario cubrir totalmente esta rugosidad del sustrato o si es suficiente con llevar a cabo una planarización parcial del mismo, llegando a un compromiso espesor/rugosidad/hidrofobicidad.

Para cubrir totalmente la rugosidad del acero galvanizado sería necesario depositar una monocapa que aporte un espesor de $10\mu\text{m}$, espesor muy alto teniendo en cuenta que la capa sol-gel es una capa vítrea, frágil y que va a ser sometida a un proceso de bobinado cuando el tratamiento se realice a escala industrial.

▪ VALIDACIÓN FUNCIONAL: HIDROFOBICIDAD

Se sabe que la mojabilidad de una superficie, la forma en la que interacciona con el agua, depende de su química y de su morfología y viene cuantificada por el valor del ángulo de contacto de la gota de agua sobre dicha superficie, Figura 37. Sí el ángulo es inferior a 90° se trata de una superficie hidrofílica, para ángulos comprendidos entre 90° y 120° la superficie es hidrofóbica y para ángulos superiores a 120° superhidrofóbica.

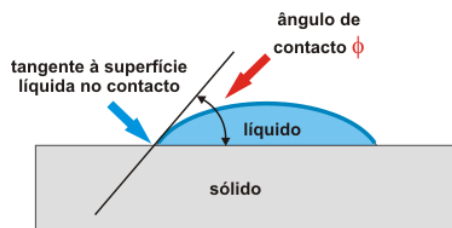


Figura 60. Esquema donde se representa el ángulo de contacto entre la gota de agua y la superficie.

Para determinar el grado de mojabilidad se ha utilizado una gota de $1\mu\text{l}$, de agua desmineralizada, y se ha cuantificado el ángulo con un goniómetro OCA-20, DataPhysics, con software de análisis SCA22. Se ha determinado el ángulo de contacto sobre el sustrato sin tratar y sobre las diferentes superficies, obtenidas tras el tratamiento con el recubrimiento sol-gel dopado con el agente hidrofóbico 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-trichlorosilane .

En la Figura 38 puede observarse la geometría de la gota cuando se pone directamente sobre el acero galvanizado, sin tratamiento previo. El ángulo de contacto medido es de $84,4^\circ$, por lo que podemos afirmar que **el sustrato sin modificar presenta un comportamiento hidrofílico**.

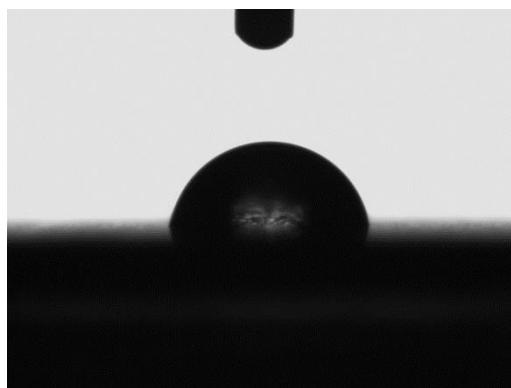


Figura 61. Ángulo de contacto ($84,4^\circ$) del agua sobre el acero galvanizado sin tratamiento

En la Tabla 49 se recogen los valores de los ángulos de contacto determinados sobre las superficies tratadas con la formulación hidrofóbica. Como puede apreciarse, en todos los casos podemos afirmar que el sustrato hidrofílico se ha transformado en un material hidrofóbico, con ángulos que superan los 90° y que se han incrementado hasta 25° respecto al del material de partida. Aunque nos encontremos aún en una fase inicial del proyecto, estos resultados son muy prometedores.

Tabla 49. Ángulos de contacto ($^\circ$) de los diferentes recubrimientos depositados sobre acero galvanizado

RECUBRIMIENTO	ÁNGULO DE CONTACTO ($^\circ$)				
	700rpm	1000rpm	2000rpm	3000rpm	4000rpm
x1	107,2	105,4	104,7	105,9	105,2
x2	107,5	107,5	106,9	106,4	107,5
x2-24h	106,4	108,7	104,9	106,6	105,7
x2-48h	104,5	109,4	107,0	104,4	106,2

La similitud, entre los valores medidos de los diferentes ángulos de contacto, parece indicar que el factor determinante, en el carácter hidrofóbico del recubrimiento, es la química superficial del mismo y no la morfología, ya que de tener peso ésta última los ángulos deberían de verse fuertemente afectados, teniendo en cuenta las diferencias tan notables que presentan los parámetros de rugosidad.

En la Figura 39 se muestran los perfiles de la gota de agua sobre los cuatro recubrimientos diferentes ensayados, todos ellos depositados a 1000rpm, y que se corresponden con la formulación de partida, la formulación bajo factor 2 de escalado, esta última tras 24h de envejecimiento y finalmente tras 48h de envejecimiento.

Teniendo en cuenta que todos los ángulos medidos, sobre las veinte muestras de las cuatro series preparadas, son prácticamente idénticos, omitimos su presentación ya que no arrojan información adicional a la ya comentada.

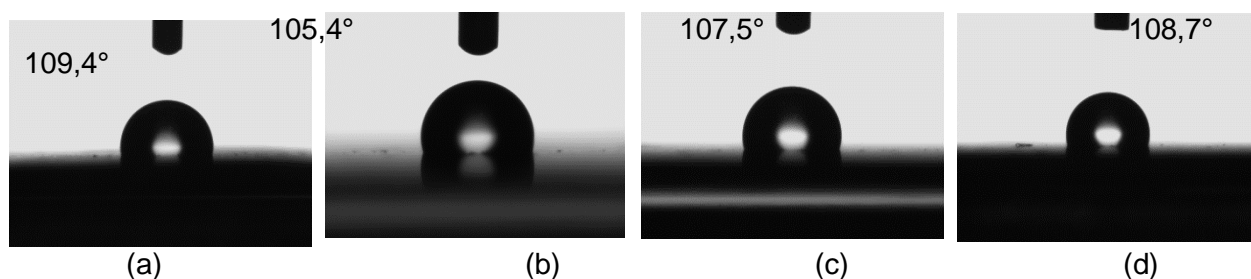


Figura 62. Ángulos de contacto medidos sobre los recubrimientos depositados a 1000 rpm, para la formulación de factor x1 (a), de factor x2 (b), de factor x2 tras 24h de envejecimiento (c) y de factor x2 tras 48h de envejecimiento (d).

El trabajo experimental a continuación tiene un objetivo claro, conseguir elevar el espesor de la capa, de tal manera que resulte cuantificable y se atenúe al menos en un 80% la rugosidad del acero galvanizado, sin sacrificar la hidrofobicidad alcanzada.

La estrategia de conseguir un depósito más grueso, aproximadamente de $8\mu\text{m}$, a partir de un sistema secuencial de depósitos más finos (sistema multicapa) no es viable en el caso que nos ocupa, teniendo en cuenta que la aplicación final, a escala industrial, lleva asociado un proceso en continuo *roll to roll*, en formato bobina. **Todos los esfuerzos se han centrado en conseguir un recubrimiento en monocapa que satisfaga los requisitos establecidos.**

En principio se iniciaron las pruebas experimentales en el laboratorio con la formulación obtenida hasta el momento y que se recoge en la tabla siguiente.

Tabla 50. Parámetros de ensayo utilizados en el desarrollo de la formulación sol-gel hidrofóbica dentro del proyecto DECOR-LPR, durante la anualidad 2018.

PARÁMETROS	FORMULACIÓN SOL-GEL HIDROFÓBICO DECOR-LPR
Precusores Si(OR)₄	TEOS, MTES
Disolventes	H ₂ O, i-PrOH
Catalizador	HNO ₃
Liberador de tensiones	---
Agentes dopantes	PFOTCISi *
Temperatura reacción	Ambiente
Condiciones ambientales	18-24°C, 65-80% Hr

*PFOTCISi : 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-trichlorosilane

Con la finalidad de conseguir incrementar el espesor, los esfuerzos se centraron en dos líneas diferentes: i) manteniendo intacta la formulación, cambiar el método de depósito del recubrimiento y ii) introducir agentes espesantes dentro de la matriz sol-gel desarrollada.

i) **Modificación de la tecnología de recubrimiento**

Hasta el momento, los recubrimientos se habían depositado sobre el sustrato mediante *spin-coating*, en un rango de velocidades de giro entre 700-4000rpm, sin alcanzar en ninguna de las condiciones una capa de espesor medible.

La nueva tecnología que se incorporó es la aplicación del recubrimiento de manera manual mediante barras aplicadoras, Figura 25. Fabricadas en acero inoxidable, permiten una fácil aplicación de pinturas, tintas de impresión, adhesivos, etc., sobre una amplia variedad de soportes, siempre que éstos sean perfectamente planos.



Figura 63. Aplicación del recubrimiento sol-gel, sobre probetas de acero galvanizado, mediante barras aplicadoras

En este caso se han realizado los ensayos con barras de tres texturas diferentes, para aportar espesores de película en húmedo de 4, 6 y 12 μm . En todos los casos se han utilizado probetas de 50x50mm, con un aporte de disolución sol-gel de 0,5ml. Los resultados obtenidos no han sido satisfactorios. Tal como se observa en la Figura 26, se detectan zonas de la superficie sin recubrir y zonas, donde por el contrario, se acumula el recubrimiento. Estos defectos se hacen especialmente patentes en la etapa de curado.

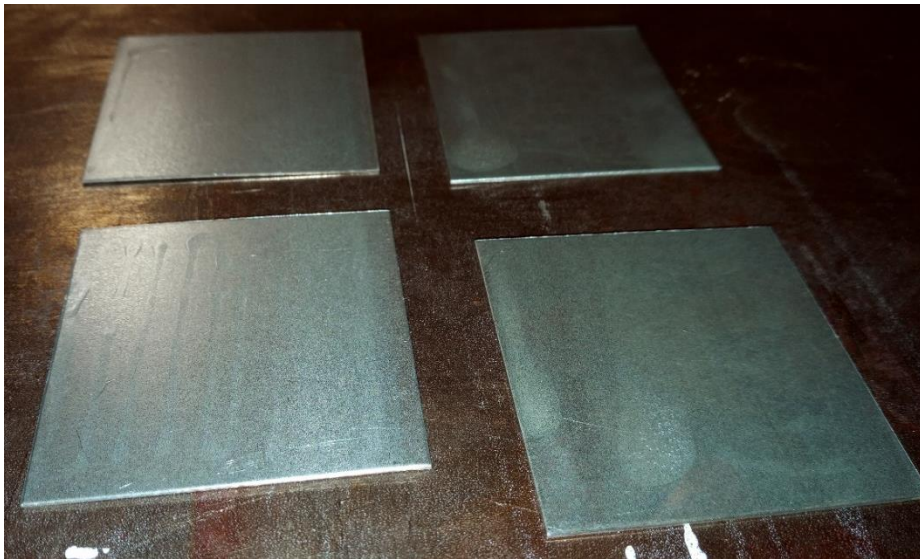


Figura 64. Aspecto del recubrimiento sol-gel, depositado mediante barras aplicadoras sobre probetas de acero galvanizado

Estos defectos se generan por un bajo agarre de la disolución sol-gel a la superficie de las barras como consecuencia de la baja densidad que presenta.

ii) Incorporación de agentes espesantes

Con la finalidad de aumentar la viscosidad de la disolución sol-gel, y con ello el espesor del recubrimiento, se han intentado incorporar a la matriz silíceica (TEOS-MTES) diferentes agentes espesantes, también denominados compuestos liberadores de tensiones, ya que previenen el craqueo de la capa durante el posterior tratamiento térmico de curado.

Se han realizado ensayos utilizando polivinilpirrolidonas con diferente grado de polimerización (PVP-10000, PVP-40000, PVP-360000), alcohol polivinílico, etilenglicol, polietilenglicol de diferentes pesos moleculares (PEG-2000, PEG-6000, PEG-10000).

Los ensayos realizados en esta línea no han arrojado ningún resultado positivo. En algunos casos se han encontrado problemas de solubilidad de los compuestos espesantes en la mezcla de los alcóxidos de silicio utilizados como precursores y en otros casos problemas de solubilidad en el agua utilizada como disolvente. El PEG-6000 ha sido el único reactivo que ha conseguido salvar ambos inconvenientes y que ha permitido obtener una solución sol-gel de fase única, uniforme, transparente y con potencial para ser aplicada sobre el sustrato de trabajo.

La formulación sol-gel modificada ha sido depositada por *spin-coating* sobre dos probetas de acero galvanizado a 700 y 1000 rpm (Figura 27), y sobre otras tres muestras por barras aplicadoras de 4, 6 y 12 μ m, Figura 28. Desafortunadamente, tal como se aprecia en las imágenes inferiores, los resultados no son positivos.

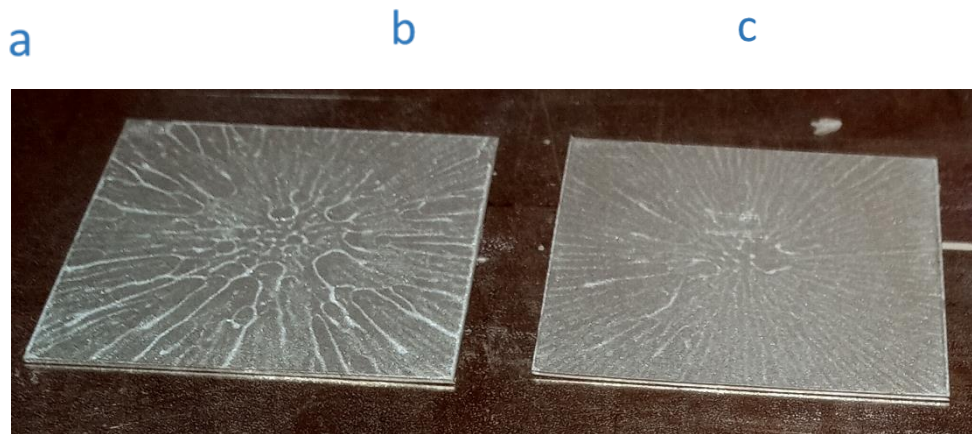


Figura 65. Recubrimiento sol-gel, modificado con PEG-6000, aplicado por *spin-coating*

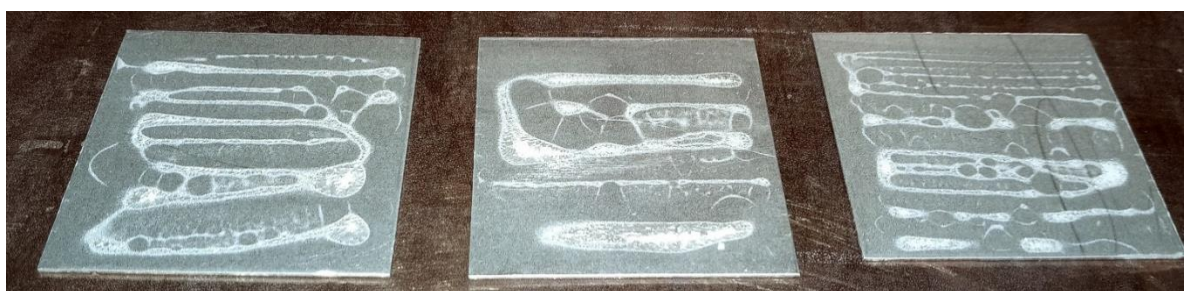


Figura 66. Recubrimiento sol-gel, modificado con PEG-6000, depositado sobre probetas de acero galvanizado con barras aplicadoras de **** (a), (b) y (c)

En base a los resultados obtenidos hasta el momento, se puede concluir que la tecnología sol-gel, basada en precursores de silicio y con curado térmico, no es la adecuada para conseguir un recubrimiento monocapa hidrofóbico, de al menos 8 μ m, que nos permita salvar la rugosidad del acero galvanizado utilizado actualmente como sustrato.

En este punto, por las razones anteriormente expuestas, es obligatorio detenerse y seleccionar un nuevo sustrato que presente la morfología superficial adecuada, sin abandonar el alcance fijado en el proyecto de ser un acero galvanizado.

El nuevo sustrato debe de cumplir dos requisitos:

- i) Su rugosidad debe de ser baja, con un R_t inferior a $1,0\mu\text{m}$
- ii) Su espesor debe de ser compatible con un posterior proceso *roll to roll*

Finalmente, tras un cuidadoso estudio, se seleccionó como sustrato un acero galvanizado laminado **DX51D +Z, en formato bobina de 0,1mm de espesor.**



Figura 67. Nuevo sustrato de trabajo. Acero galvanizado DX51D +Z, en formato bobina de 0.1mm de espesor

➤ Caracterización del Nuevo Sustrato

Antes de iniciar los ensayos se ha caracterizado el material, en lo referente a composición química y parámetros de rugosidad. Para determinar la composición química se utilizó un espectrómetro portátil X-MET 8000 OXFORD INSTRUMENTS y la rugosidad superficial se cuantificó por perfilometría mecánica con un equipo Ambios Technology XP1, provisto de mesa antivibratoria TS140 de la casa comercial Table Stable Ltd. Se han realizado muestreos en ambas caras de la banda, confirmando que su naturaleza química y morfológica es la misma, Tabla 51

Tabla 51. Composición química y parámetros de rugosidad superficial del acero galvanizado DX51D+Z, utilizado como nuevo sustrato

BOBINA	COMPOSICIÓN QUÍMICA						RUGOSIDAD	
	% Zn	% Fe	% Ti	% Cr	% Sn	% Zr	R_a (nm)	R_t (nm)
C interna	23,9	76,0	0,13	0,06	0,07	0,04	27,7	168,4
C externa	24,3	74,9	0,16	0,06	0,06	0,03	38,0	192,2

➤ Preparación de las Probetas de Ensayo

Para extraer las probetas de ensayo se utilizó una cizalla manual. A partir de un trozo de banda de bobina se cortaron muestras de $50 \times 50 \text{mm}^2$ (factor de escalado x1), formato compatible con la aplicación por *spin-coating*.

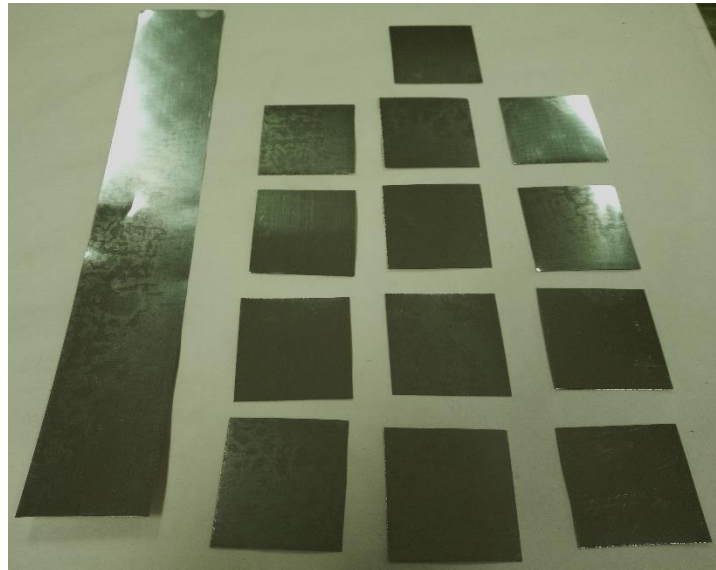


Figura 68. Probetas de ensayo, de 50x50mm², de acero galvanizado DX51D+Z

Las muestras una vez mecanizadas, antes de ser recubiertas, se han sometido a un proceso de limpieza exhaustivo para asegurar que su superficie queda libre de grasas y otras impurezas que puedan afectar a la calidad del recubrimiento, en especial a la adherencia del mismo al sustrato. En un primer momento se limpian con acetona, posteriormente se tratan cinco minutos en baño de ultrasonido, sumergidas en una disolución acuosa de detergente desengrasante industrial posteriormente se lavan con agua desmineralizada, a continuación con etanol y finalmente se secan con corriente de aire.

➤ **Recubrimiento a Escala de Laboratorio. Factor de Escalado x1**

Formulación Sol-gel

Tomando en consideración los resultados tan positivos, en cuanto a funcionalidad, y una vez salvada la limitación de la elevada rugosidad del sustrato, se adopta la formulación reportada anteriormente, en la Tabla 17, como formulación de trabajo, con la única salvedad que se ha incorporado PEG-6000 como agente plastificante, con el objeto de minimizar tensiones en la etapa de curado y con ello reducir el riesgo de agrietamiento del recubrimiento.

Los primeros ensayos de laboratorio se inician con la relación estequiométrica experimental, sin magnificar, lo que denominamos **factor de escalado x1** (fe x1). En la Tabla 52 se recoge la relación volumétrica o el peso en el que intervienen cada uno de los compuestos químicos involucrados, en función de que se trate de líquidos o compuestos sólidos.

Tabla 52. Relación estequiométrica (volumen o peso) de los compuestos químicos integrantes de la formulación sol-gel, correspondiente a un **fe x1**

Factor Escalado X1	TEOS	MTES	H ₂ O	PEG6000	i-PrOH	HNO ₃	PFDTClSi
VOLUMEN	6ml	4ml	4ml	-	2ml	25µl	0,1 ml
PESO	-	-	-	0,20g	-	-	-
Volumen Total ~ 16ml							

La disolución resultante presenta un aspecto transparente, con presencia de una única fase, sin presencia de precipitados o partículas generadas en una gelificación precipitada.

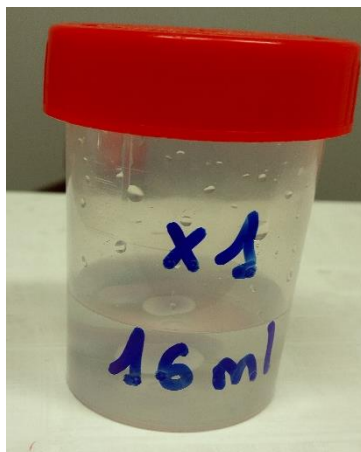


Figura 69. Aspecto de la **disolución sol-gel** correspondiente a un **fe x1**, desarrollada en el marco del proyecto DECOR

Una vez finalizada la reacción, se determinó la viscosidad de la disolución, obteniéndose un valor de 18,7cP (a 25°C). Par llevar a cabo la determinación se utilizó un viscosímetro Brookfield.

Aplicación del Recubrimiento

En la fase experimental a nivel de laboratorio, de entre todas las tecnologías de recubrimiento de las que dispone Fundación IDONIAL, se ha seleccionado la de *spin-coating*, por dos motivos fundamentales. Por una parte el volumen que se requiere para cubrir la totalidad de la superficie es muy pequeño (0,5-1,0ml), por lo que se minimiza el consumo de reactivos, y por otra, permite establecer de manera sencilla una buena correlación entre la velocidad de giro y el espesor depositado.

En el escalado x1 se han utilizado probetas de tamaño 50x50mm², siendo el volumen de disolución sol-gel de aporte de 1ml. Se han realizado pruebas a cuatro velocidades de rotación diferentes, 1000, 2000, 3000 y 4000rpm. El aspecto visual de las muestras

recubiertas, excepto la de 1000rpm, es bueno, en especial en el caso de los depósitos a 3000 y 4000rpm.



Figura 70. Aspecto de las probetas recubiertas por *spin-coating* a 1000, 2000, 3000 y 4000 rpm (de izquierda a derecha), con **formulación sol-gel fe x1**

Los resultados obtenidos indican que las velocidades más adecuadas, que mejor se adaptan a las propiedades reológicas de nuestra disolución sol-gel, son las de 3000 y 4000rpm. A 1000rpm la fuerza centrífuga generada no es capaz de repartir el líquido de forma homogénea por toda la superficie metálica, apareciendo proyecciones radiales tal como se aprecia en la figura anterior. Esta misma situación, aunque en menor medida, se detecta también para la muestra a 2000rpm.

Tanto durante la etapa de formulación, como de recubrimiento, se han controlado las condiciones ambientales, ya que tienen influencia directa sobre la calidad del recubrimiento. En todos los ensayos la temperatura se mantuvo en el rango 19-23°C y la humedad relativa entre el 35-42%.

Tratamiento Térmico

Etapas posteriores al depósito y críticas en cuanto a la integridad del recubrimiento, ausencia de fisuras y grietas, son la etapa de secado, en la que se lleva a cabo la pérdida de agua, alcohol y otros componentes volátiles, con un endurecimiento de la película depositada, y la etapa de densificación en la que se somete al material a un tratamiento térmico, más o menos agresivo, para favorecer aún más la policondensación o el entrecruzamiento y mejorar las propiedades mecánicas y estabilidad estructural del material obtenido. Esta densificación puede tener diferentes grados en función de la temperatura aplicada.

En el proyecto todos los tratamientos térmicos se han realizado en *hot-plate*, Figura 33. De esta manera el curado avanza desde el interior del recubrimiento al exterior y permite la eliminación de disolventes y gases ocluidos sin dañar la superficie del mismo. Tras una serie de ensayos, en los que se han ido variando los tres parámetros determinantes, velocidad de calentamiento, tiempo y temperatura, se ha seleccionado un tratamiento térmico, consistente en una programación de rampas de temperatura hasta alcanzar los 300°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, Figura 71



Figura 71. Curado en *hot-plate* de las muestras de acero galvanizado con recubrimiento **sol-gel fe x1**

Tal como se aprecia en el termograma de la figura siguiente, el *hot-plate* se precalienta a 60°C y las muestras, una vez recubiertas, se tratan directamente a esa temperatura durante 30 minutos. En la etapa siguiente se eleva la temperatura hasta los 100°C y se mantiene durante 15 minutos, seguidamente se sube a 200°C y se prolonga otros 15 minutos en esas condiciones, y finalmente se eleva a 300°C y se mantiene 30 minutos. La duración total del tratamiento es de 114 minutos. La evolución de la temperatura se sigue con cintas termográficas pegadas sobre las superficies de las probetas. En el momento en el que finaliza el tratamiento térmico las muestras se dejan enfriar al aire, en condiciones ambientales.

Uno de los trabajos pendientes, no contemplado actualmente por no encontrarse dentro del alcance del proyecto, es acortar el tiempo del tratamiento térmico. Los 114 minutos que dura el proceso de curado, a nivel de laboratorio, no son viables sí los resultados se quieren implementar a nivel industrial. Para trabajos futuros se considerarán otras técnicas, disponibles en Fundación IDONIAL, de curado rápido por IR, y ultra-rápido por NIR-IR, con las que se puede lograr la misma calidad de recubrimiento, pasando de un curado convencional de 2h a un curado en tan solo 4 minutos

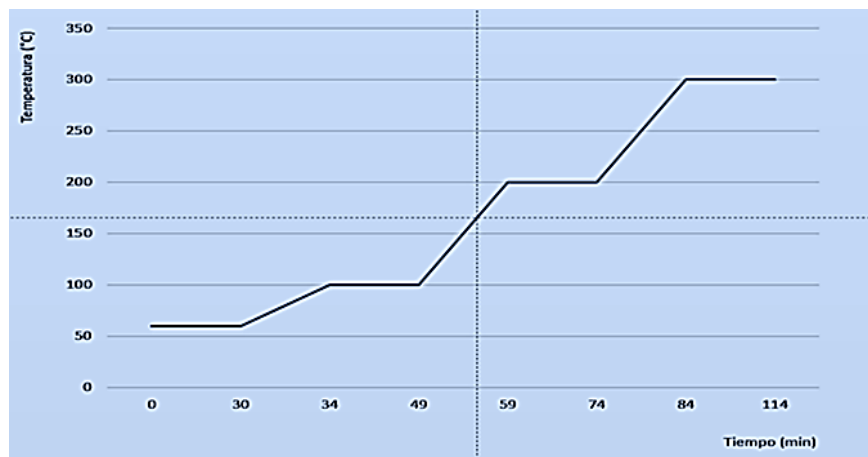


Figura 72. Termograma de la etapa de curado del recubrimiento funcional sol-gel desarrollado en el proyecto DECOR

Caracterización del Recubrimiento

Tras la etapa de curado, una vez consolidado el recubrimiento sobre los sustratos metálicos, se ha procedido a su caracterización parcial. Por razones de brevedad, en los escalados a nivel de laboratorio (fe x1 y fe x2) nos vamos a centrar en tres aspectos fundamentales que definen el “pasa, no pasa”: i) una primera valoración visual, donde se examina la continuidad, la homogeneidad, la ausencia de defectos macroscópicos, etc., ii) la cuantificación del espesor de la capa depositada y sus parámetros de rugosidad y iii) la medida del ángulo de contacto en el sustrato desnudo y tras el recubrimiento, parámetros de los que depende la multifuncionalidad buscada. Posteriormente, en el escalado a nivel de planta piloto de laboratorio (fe x5) la caracterización incluirá la determinación del potencial de ruptura dieléctrico, la resistencia al doblado y a la exposición a la intemperie en ambiente salino.

Aspecto visual

La valoración visual de recubrimiento arroja información muy valiosa, especialmente en relación a la integridad del mismo. Se examina con mucho detalle la presencia o no de defectos tales como grietas, pequeñas fisuras, descamaciones, zonas sin recubrir, impurezas, cualquier tipo de heterogeneidades, etc. En este sentido, y tal como se pone de manifiesto en la Figura 32, en la inspección visual quedan descartadas las muestras recubiertas a 1000 y 2000 rpm, por la baja calidad del recubrimiento. En ambos casos, mucho más acusado a 1000 rpm, el recubrimiento ni siquiera es continuo, presentando acumulaciones radiales consecuencia de una baja velocidad de rotación, motivo por el que se abandonan estas condiciones experimentales y el estudio se centrará en las muestras a 3000 y 4000rpm.

Determinación del espesor y rugosidad superficial

Las medidas se han realizado, como es habitual, por perfilometría mecánica. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla 53. Como puede apreciarse los resultados son similares en ambas condiciones de depósito, a 3000 y 4000 rpm, con unos valores de rugosidad ligeramente inferiores a los del material de partida, intrínsecos al propio recubrimiento sol-gel. En cuanto al espesor de la capa, los valores en los que nos movemos, entre 1-1,3 μm son los habituales en un depósito sol-gel y coinciden con lo que se denomina espesor crítico, que representa el máximo espesor que se puede depositar sin que se generen defectos en el recubrimiento. El espesor crítico es función del material que se utilice como sustrato.

En nuestro caso, teniendo en cuenta los coeficientes de dilatación térmica tan diferentes del metal (sustrato) y del vidrio (recubrimiento sol-gel) es de esperar que recubrimientos superiores a 1 μm sean extremadamente frágiles y agrieten con mucha facilidad en el proceso de calentamiento y posterior enfriamiento que conlleva la etapa de curado, como consecuencia de las tensiones que se generan.

Tabla 53. Espesor y parámetros de rugosidad del sustrato y de los recubrimientos sol-gel depositados por *spin-coating* a 3000 y 4000rpm, para un **fe x1**

MUESTRAS 50x50mm ²	ESPESOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt(nm)
Sustrato DX51D-Z	---	36,7	48,2	347,48
Recubrimiento 3000	1.224	31,7	42,1	246,9
Recubrimiento 4000	1.092	33,1	42,5	253,66

Determinación del ángulo de contacto

Las determinaciones se han realizado con un goniómetro Contact Angle System OCA de la marca Dataphysics Corporation. El ángulo de contacto está relacionado con el mayor o menos carácter hidrofóbico del recubrimiento. A partir de ángulos de contacto superiores a 90° estamos hablando de que nos encontramos ante una superficie hidrofóbica y por debajo de este valor el comportamiento es hidrofílico. En la Tabla 54 se recogen los ángulos de contacto medidos sobre el sustrato de acero galvanizado y sobre las muestras recubiertas a 3000 y 4000 rpm, así como la morfología de la gota en cada uno de los casos.

 Tabla 54. Ángulos de contacto (°), de la gota de agua, medidos sobre el acero galvanizado sin recubrir y sobre los recubrimientos **sol-gel fe x1**, depositados a 3000 y 4000 rpm

MUESTRAS 50x50mm ²	ÁNGULO CONTANTO (°)	GOTA H ₂ O (1μl)
Sustrato DX51D-Z	82,1	
Recubrimiento 3000	109,0	
Recubrimiento 4000	109,6	

Los resultados son muy satisfactorios. El recubrimiento sol-gel desarrollado consigue funcionalizar la superficie hidrofílica del acero galvanizado, aportándole una notable hidrofobicidad, con un incremento de más de 25° en el ángulo de contacto.

En la Figura 73 se pone claramente de manifiesto la diferente respuesta, frente al agua, del sustrato desnudo y del acero recubierto. Para una inclinación de 30° , vemos como las gotas de agua se quedan adheridas a la superficie del acero sin tratar, mientras que en el caso del acero modificado deslizan a lo largo de toda su superficie, arrastrando las impurezas que encuentren por el camino.

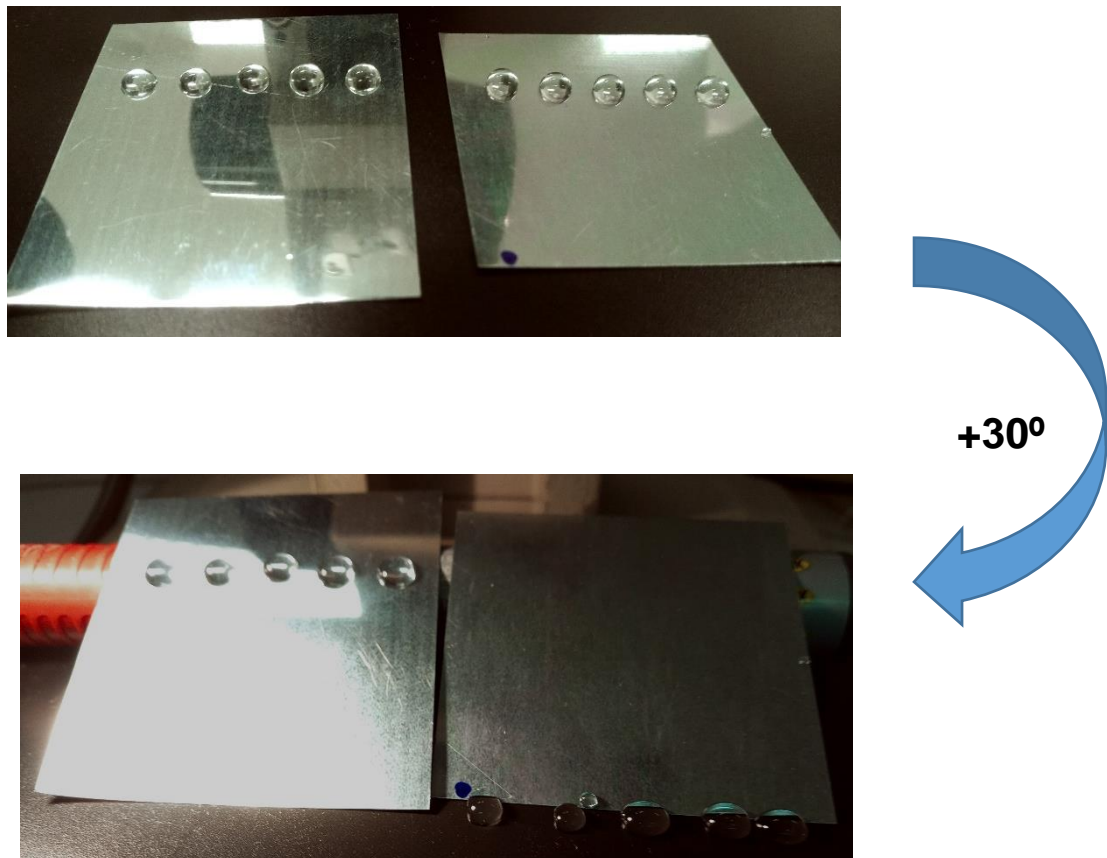


Figura 73. Comportamiento, frente al agua, del sustrato desnudo (a) y del sustrato con el recubrimiento sol-gel (b) cuando la muestra se inclina 30° respecto a la horizontal

Antes de proseguir con el escalado de la disolución sol-gel vamos a verificar la robustez de la reacción, es decir, la **reproducibilidad de los resultados**. En tres días consecutivos se han preparado tres disoluciones sol-gel (D1, D2 y D3), manteniendo la relación estequiométrica inicial y siguiendo el mismo procedimiento experimental. Con cada una de las disoluciones se recubrieron por *spin-coating* dos muestras, una a 3000 rpm y otra a 4000 rpm. En las disoluciones sol-gel se ha determinado la viscosidad (Tabla 55) y sobre las muestras recubiertas se ha cuantificado el espesor y el ángulo de contacto (Tabla 56). En todos los casos, tal como se aprecia en las Figuras 74-75, el aspecto de las muestras es muy satisfactorio y coincidente con el esperado.

Tabla 55. Viscosidad (cP), medida a 25°C, de las disoluciones sol-gel D1, D2 y D3

A 25°C	D1	D2	D3
Viscosidad (cP)	19,1	18,9	18,7

Tabla 56. Espesor (μm) y ángulo de contacto ($^\circ$) de las muestras recubiertas a 3000 y 4000 rpm con las disoluciones sol-gel D1, D2 y D3

MUESTRAS	ESPESOR (μm)	AC ($^\circ$)
3000-D1	1,157	109,2
3000-D2	1,254	111,0
3000-D3	1,193	110,4
4000-D1	0,989	110,8
4000-D2	1,103	109,5
4000-D3	1,098	108,5

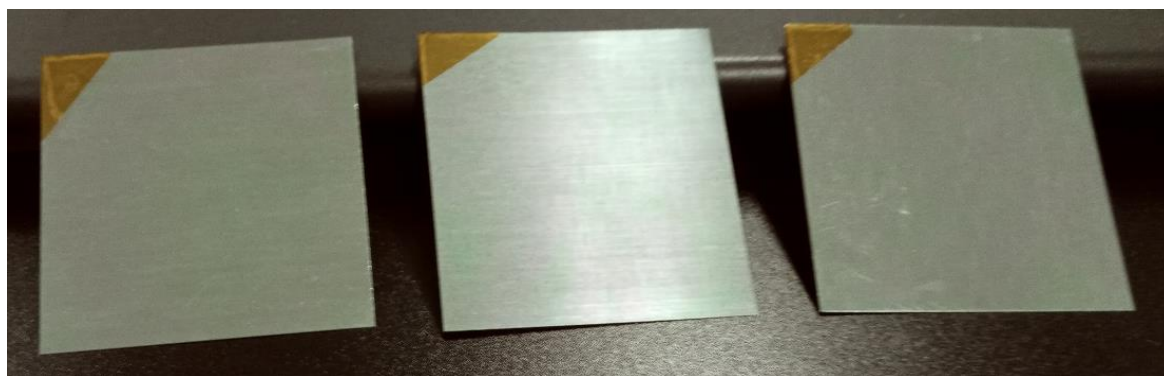


Figura 74. Ensayo de reproducibilidad. Muestras recubiertas a 3000 rpm con las disoluciones sol-gel D1, D2 y D3 (de izquierda a derecha)

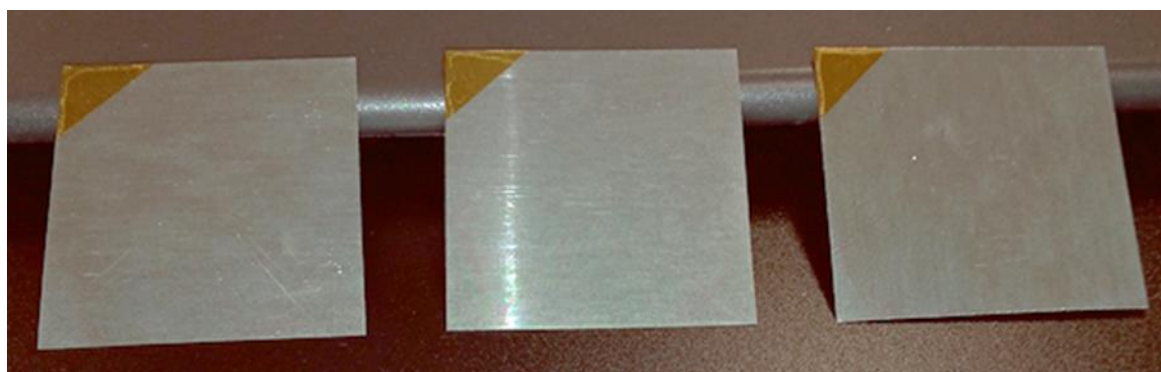


Figura 75. Ensayo de reproducibilidad. Muestras recubiertas a 4000 rpm con las disoluciones sol-gel D1, D2 y D3 (de izquierda a derecha)

A la vista de los resultados anteriormente expuestos, podemos concluir que tanto la formulación de la disolución-sol-gel, correspondiente a un escalado x1, como el depósito y posterior curado, conforman un proceso global robusto y aportan unos resultados totalmente reproducibles. En estas condiciones vamos a abordar el escalado de la disolución al doble de volumen (fe x2).

➤ **Recubrimiento a Escala de Laboratorio. Factor de Escalado x2**

Formulación Sol-gel

En principio cabe pensar que el escalado afecta de igual manera a cada uno de los compuestos involucrados, sin embargo la experiencia demuestra que esto no es así. Especialmente sensibles son el catalizador y los disolventes.

El catalizador, en este caso HNO_3 , puede reaccionar con la superficie metálica, degradándola, con lo que se debe de minimizar el volumen incorporado. En relación a los disolventes, por una parte está el agua, que interviene activamente en el proceso de hidrólisis de los radicales alquilo de los alcóxidos (TEOS, MTES), de manera que en el proceso de escalado, en buena aproximación, se suele mantener inalterada la relación *volumen agua/volumen (TEOS+MTES)*. Caso aparte lo componen el resto de disolventes involucrados, como es el i-PrOH, que actúa simplemente como medio para asegurar la miscibilidad del PFDTClSi en la matriz silíceica. En estos casos es importante ajustar su volumen a la mínima cantidad, para evitar posteriores problemas de agrietamiento en la etapa de curado.

Tras realizar varios ensayos experimentales, se determinó que a excepción del catalizador y el i-PrOH, el resto de reactivos químicos se ajustan de modo lineal al escalado. En la Tabla 24 se recogen los volúmenes y/o el peso en el que intervienen cada uno de ellos en la magnificación correspondiente a un factor de escalado de x2.

En la figura siguiente se muestra el aspecto de la disolución sol-gel obtenida, correspondiente a un volumen aproximado de 30ml. Al igual que en los casos anteriores, se ha determinado su viscosidad, a 25°C, obteniéndose un valor de 18,4cP, lo que pone de manifiesto que estamos ante una disolución de características idénticas a la obtenida en el fe x1.

Tabla 57. Relación estequiométrica (volumen y peso) de los compuestos químicos integrantes de la formulación sol-gel, correspondiente a un **fe x2**

Factor Escalado x2	TEOS	MTES	H ₂ O	PEG6000	i-PrOH	HNO ₃	PFDTClSi
VOLUMEN	12ml	8ml	8ml	-	2ml	25µl	0,12ml
PESO	-	-	-	0,40g	-	-	-
Volumen Total ~ 30ml							



Figura 76. Aspecto de la **disolución sol-gel** correspondiente a un **fe x2**, desarrollada en el marco del proyecto DECOR

Aplicación del Recubrimiento

En este caso las probetas de ensayo se han sobredimensionado también en la misma medida, correspondiendo a un tamaño de 100x100mm². Antes de depositar el recubrimiento han sido sometidas a un proceso de limpieza superficial, tal como ya se ha detallado anteriormente. La tecnología de depósito utilizada ha sido nuevamente la de *spin-coating*, con velocidades de giro de 3000 y 4000 rpm. El volumen de disolución sol-gel aportado sobre cada muestra es de 3ml, asegurando que se recubre la totalidad de la superficie de la probeta. En este caso se han recubierto dos muestras en cada una de las condiciones de rotación.



Figura 77. Aplicación por *spin-coating* del recubrimiento **sol-gel fe x2**, sobre probetas de acero galvanizado de 100x100mm²

Tratamiento Térmico

Las muestras una vez recubiertas se secaron y densificaron en *hot-plate* hasta 300°C, como se muestra en la figura siguiente. El tratamiento térmico al que se han sometido es idéntico al descrito con anterioridad para el fe x1 (ver termograma recogido en Figura 72).

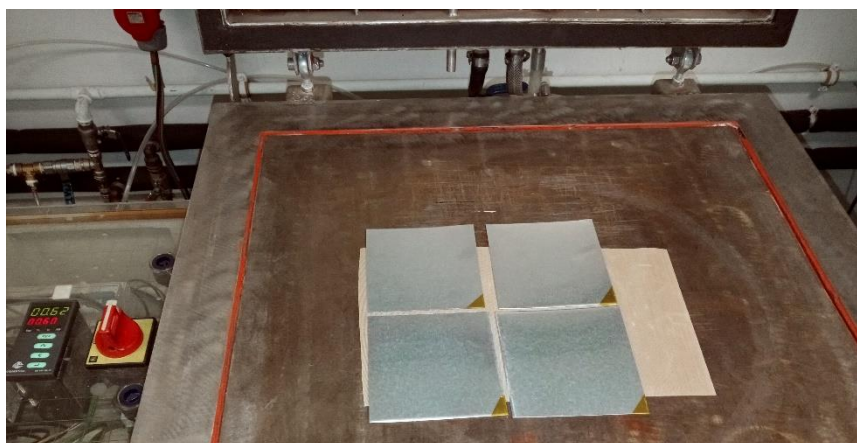


Figura 78. Proceso de curado, en *hot-plate*, de las muestras metálicas de 100x100mm² recubiertas con disolución **sol-gel de fe x2**

Finalizado el tratamiento térmico, se han dejado enfriar las probetas lentamente sobre la superficie del *hot-plate*, hasta temperatura ambiente. Posteriormente se almacenaron y conservaron en desecador hasta el momento de su caracterización.

Caracterización del Recubrimiento

Al igual que en el escalado x1, se llevó a cabo una caracterización parcial, suficiente para determinar la idoneidad de la formulación desarrollada.

Aspecto visual

Tal como se aprecia en las figuras siguientes, el acabado de las muestras es impecable. El recubrimiento, a simple vista, no presenta signos de defectos macroscópicos, es homogéneo y continuo en toda la superficie, lo que permite considerar como satisfactoria la prueba de valoración visual.



Figura 79. **Aspecto** visual de las muestras, de 100x100mm², recubiertas a 3000rpm con disolución **sol-gel de fe x2**

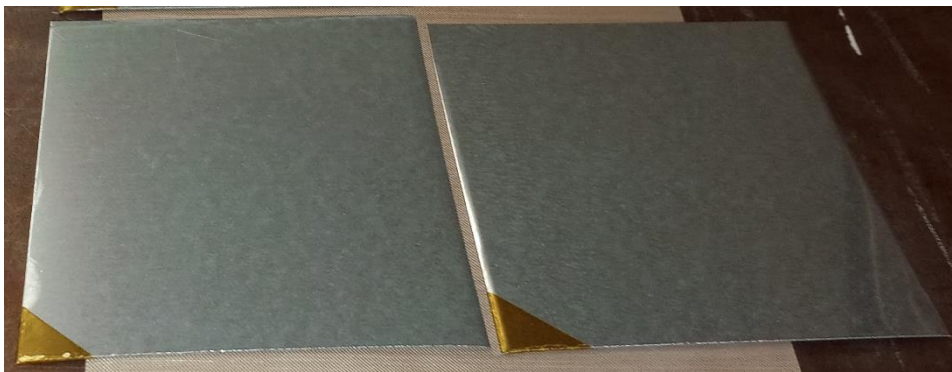


Figura 80. Aspecto visual de las muestras, de 100x100mm², recubiertas a 4000rpm con disolución **sol-gel de fe x2**

Determinación del espesor y rugosidad superficial

Al igual que en el apartado anterior análogo, la medida del espesor y de los parámetros de rugosidad se han determinado por perfilometría mecánica. En la Tabla 25 se recogen los resultados obtenidos en las caracterizaciones. Vemos que en todos los casos los recubrimientos depositados son coincidentes con los obtenidos para el escalado x1 en las mismas condiciones experimentales, lo que pone claramente de manifiesto que ambas disoluciones sol-gel (fe x1 y fe x2) son equivalentes.

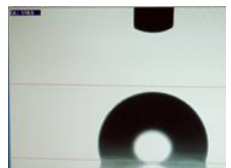
Tabla 58. Espesor y parámetros de rugosidad del sustrato y de los recubrimientos sol-gel depositados por *spin-coating* a 3000 y 4000rpm, para un **fe x2**

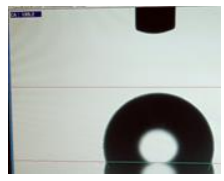

MUESTRAS 100x100mm ²	ESPESOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt (nm)
Sustrato DX51D-Z	---	36,7	48,2	347,48
Recubrimiento 3000/1	1,188	30,9	41,4	237,7
Recubrimiento 3000/2	1,243	28,8	40,5	235,6
Recubrimiento 4000/1	0,854	32,4	44,6	270,1
Recubrimiento 4000/2	0,975	32,1	43,9	263,3

Determinación del ángulo de contacto

Para cuantificar el grado de mojabilidad de los recubrimientos se ha utilizado una gota de agua desmineralizada de 1μl. Los ángulos de contacto medidos y la morfología de la gota, en cada caso, quedan recogidos en la Tabla 59. Al igual que ocurría en el escalado x1, la funcionalización de la superficie del acero galvanizado permite incrementar más de 29° el valor del ángulo de contacto, lo que otorga un acusado comportamiento hidrofóbico a las nuevas superficies desarrolladas, lográndose de esta manera el objetivo perseguido en el proyecto.

 Tabla 59. Ángulos de contacto (°) y morfología de la gota de agua sobre el acero galvanizado y sobre los recubrimientos a 3000 y 4000rpm con disolución sol-gel de **fe x2**

MUESTRAS 100x100 mm ²	ÁNGULO CONTACTO (°)	GOTA H ₂ O (1μl)
Sustrato DX51D-Z	82,1	
Recubrimiento 3000/1	110,5	
Recubrimiento 3000/2	111,3	

Recubrimiento 4000/1	109,2	
Recubrimiento 4000/2	111,9	

3.2.2.2 Recubrimientos con propiedades fosforescentes

Teniendo en cuenta las conclusiones de la tarea 2.1 así como la necesidad de desarrollar un recubrimiento económicamente viable, se ha trabajado con los siguientes productos:

- Pintura blanca base agua
- Pintura luminiscente base agua amarillo pálido verde
- Barniz protector base agua
- Pigmento luminiscente base agua Amarillo verde

A partir de ello, se han realizado los siguientes sistemas:

- Acero galvanizado/pintura blanca/pintura luminiscente. Este sistema ha sido considerado como el de referencia ya que se emplean pinturas ya formuladas.
- Acero galvanizado/pintura luminiscente
- Acero galvanizado/pintura blanca/barniz + pigmentos luminiscentes
- Acero galvanizado/ barniz + pigmentos luminiscentes
- Acero galvanizado/ pintura blanca + pigmentos luminiscentes

La aplicación de la pintura fosforescente ha realizado utilizando la técnica de aplicación de *doctor blade* (Figura 81) considerando sustratos de acero galvanizado. La principal ventaja de dicha técnica proviene del bajo volumen necesario, lo cual permite realizar de forma mucho más ágil los desarrollos a nivel laboratorio. Como se puede observar en la Figura 81 las muestras se han fijado mediante adhesivo en los cuatro laterales a fin de minimizar la curvatura y permitir así un recubrimiento más homogéneo. El tamaño de muestra utilizada ha sido de 5cm x 10cm y 10cm x 10cm. Previamente a la etapa de recubrimiento, las muestras han sido desengrasadas según el proceso de desengrase 5 descrito en la tarea 1.1. La etapa de secado ha sido realizada en placa caliente a 80°C durante 30min.

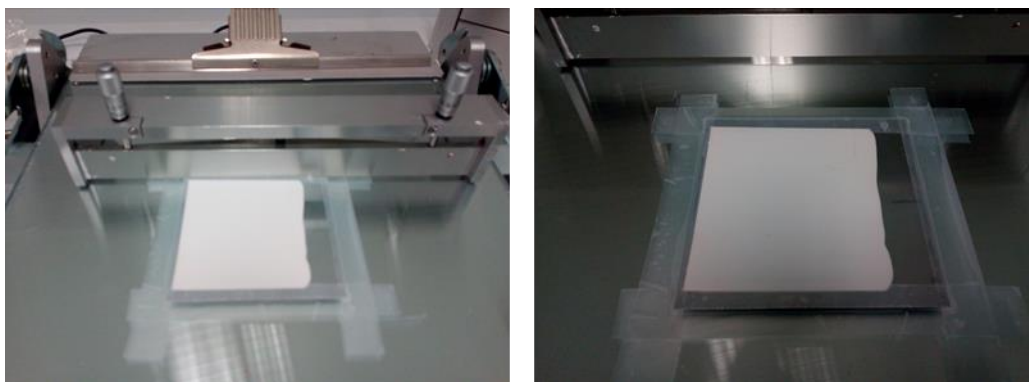


Figura 81. Técnica de doctor-blade. Ejemplo de recubrimiento en acero galvanizado 10cm x 10cm

Los recubrimientos de pintura fosforescente se han caracterizado en cuanto a espesor y comparación cualitativa de luminancia.

Muestras de referencias.

Las muestras de referencia (Figura 82) se realizaron empleando las pinturas blancas y fosforescentes sin realizar ningún proceso de dilución ni de concentración en pigmentos. Las muestras 4 y 5 llevan doble capa mientras que el recubrimiento fosforescente está directamente aplicado en el caso de la muestra 6.

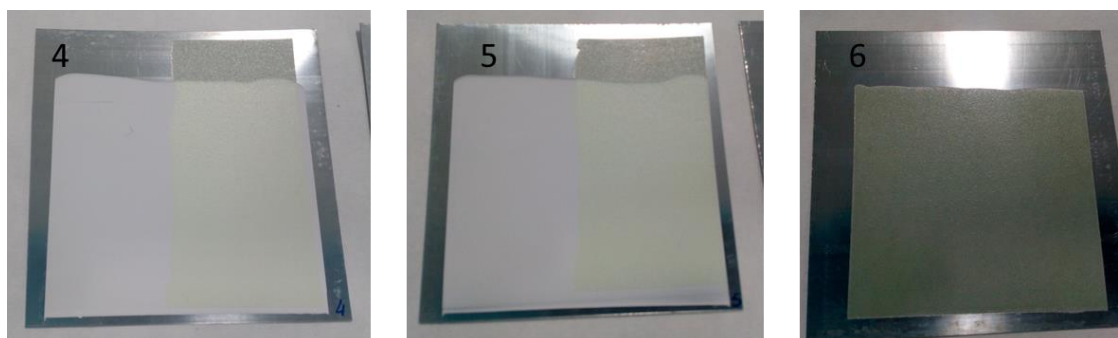


Figura 82. Muestras de referencia

La Tabla 60 recoge los espesores determinados mediante uso de un dualscope. Entre las muestras 4 y 5, solamente se ha variado el espesor de pintura blanca.

Tabla 60. Espesor de los recubrimientos de referencia

Muestras	Espesor pintura blanca (μm)	Espesor pintura fosforescente (μm)	Espesor total (μm)
4	59 ± 5	---	194 ± 5
5	33 ± 2	---	168 ± 9
6	0	217 ± 9	217 ± 9

A continuación, y para tener una valoración inicial de la fosforescencia de los recubrimientos, las tres muestras han sido sometidas a iluminación ambiental durante 15 minutos. Las imágenes de la Figura 83 han sido realizadas en oscuridad total. Como se puede apreciar, la base blanca permite aumentar de forma significativa la intensidad de fosforescencia; la muestra 6 tiene 217 μ m de recubrimiento fosforescente mientras que las muestras 4 y 5 135 μ m.

Asimismo, se puede observar que un mayor espesor de pintura blanca permite incrementar la intensidad de fosforescencia, pudiendo ser debido a una mayor reflexión de la luz. En esas mismas muestras 4 y 5 se puede comprobar el efecto de la pintura blanca, siendo la parte superior (franjas fosforescentes más oscuras) sin ella.

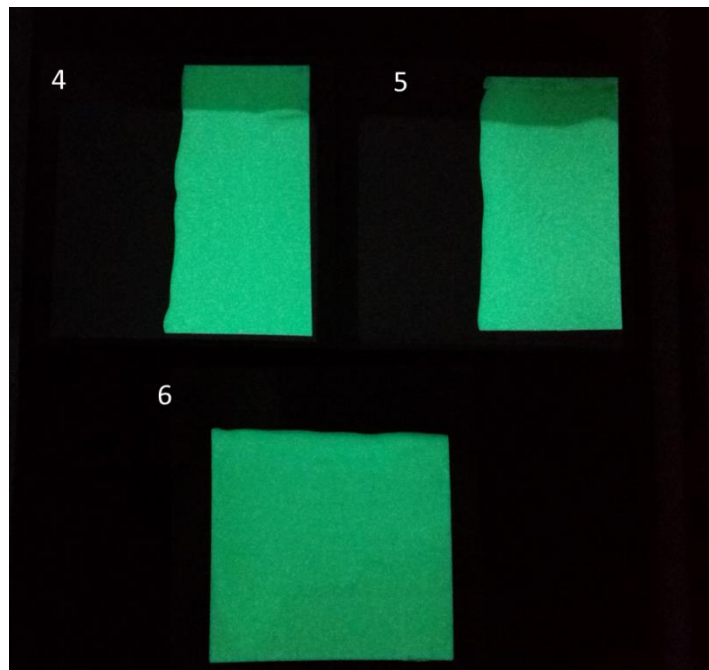


Figura 83. Grado de fosforescencia de las muestras 4, 5 y 6 después de 5 min en iluminación ambiental

Muestras diluyendo los productos de partida.

Este apartado recoge los resultados de la influencia de la dilución de las pinturas blancas y fosforescentes sobre el grado de recubrimiento e intensidad de iluminación. Para ello, la pintura blanca se ha diluida al 30% (en peso) en agua y la pintura fosforescente al 10% y 50% (en peso) en agua. A continuación, se han aplicado por la técnica de *doctor-blade* y secado en placa caliente a 80°C durante 30min. La Figura 84 muestra imágenes de los recubrimientos antes y después de iluminación. La Tabla 61 recoge los espesores de recubrimientos. Como se puede observar en la Figura 84 la dilución al 50% en agua ha conllevado con una heterogeneidad de los pigmentos en el recubrimiento final (en ambas muestras la pintura fosforescente ha sido aplicada de izquierda a derecha según están las imágenes). Se puede ver como los pigmentos aparecen mucho más concentrados en la parte izquierda de la capa. Sin embargo, la dilución al 10% (muestra 10) permite aplicar un recubrimiento homogéneo en cuanto a pigmentos fosforescentes.

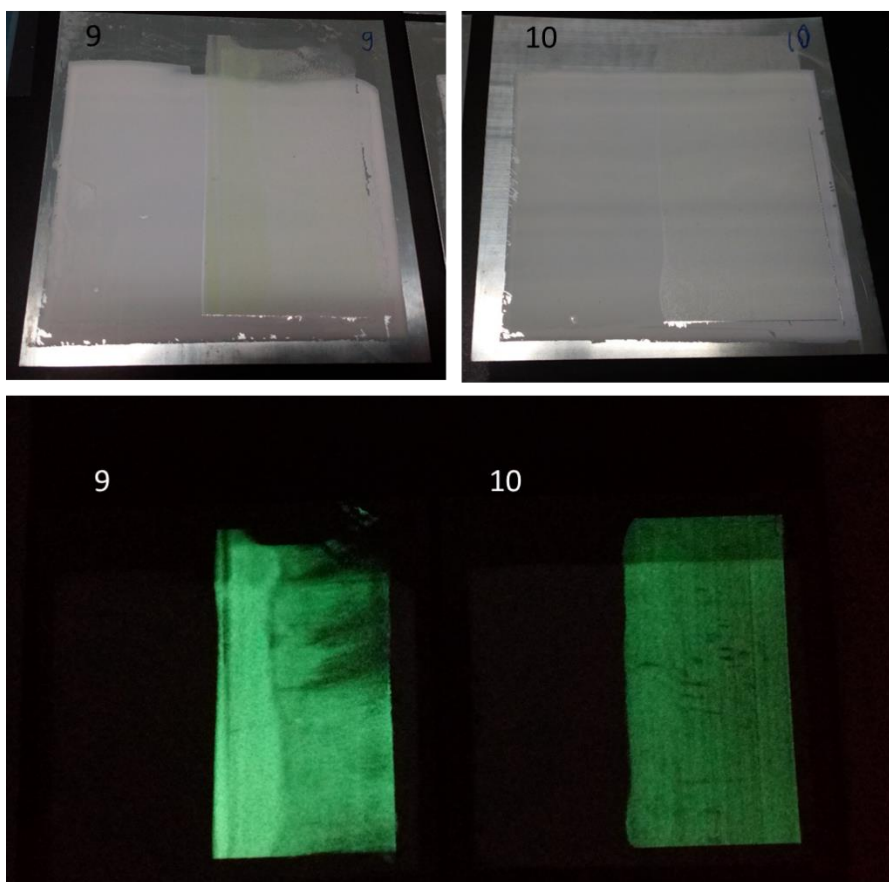


Figura 84. Muestras con pinturas diluidas en agua

La Tabla 61 muestra que la dilución de la pintura fosforescente ha permitido disminuir de forma significativa el espesor de la misma, siendo de $60\mu\text{m}$ y $54\mu\text{m}$ respectivamente para las muestras 9 y 10. Se puede ver la alta desviación estándar en la muestra 9 debido a la heterogeneidad de la concentración en pigmentos. Por otro lado, y teniendo en cuenta que tamaño de partículas fosforescente es de 30 a $50\mu\text{m}$ (datos técnicos del fabricante), se puede decir que la dilución del 10% en agua permite ajustar prácticamente al espesor de recubrimiento mínimo, es decir a una mono capa de pigmentos.

Como se puede observar, la intensidad en la muestra 10 es mucho más tenue que en las muestras de referencia, principalmente debido a la disminución de concentración en pigmentos fosforescentes, dejando más espacios libres en el caso de la muestra 10.

Tabla 61. Espesor de los recubrimientos de los sistemas pintura blanca/pintura fosforescentes

Muestras	Espesor pintura blanca (μm)	Espesor total (μm)
9	29 ± 3	89 ± 20
10	21 ± 2	75 ± 6

Muestras incorporando pigmentos fosforescentes.

- a) Comparación de la incorporación de pigmentos fosforescentes en la pintura blanca y en el barniz

Este apartado enseña unos resultados de la incorporación de pigmentos fosforescentes (concentraciones de 5% y 10% en peso) en dos matrices de pintura (blanca y barniz). El objetivo es evaluar la posibilidad de aplicar un solo recubrimiento. Como se puede observar en la Figura 85 en ambas matrices el aumento de concentración de pigmentos fosforescentes permite incrementar la intensidad. Por otro lado, se observa un mayor efecto con la incorporación en la pintura blanca. Eso se puede explicar por la transparencia del barniz y la falta de reflexión que proporciona el acero galvanizado.

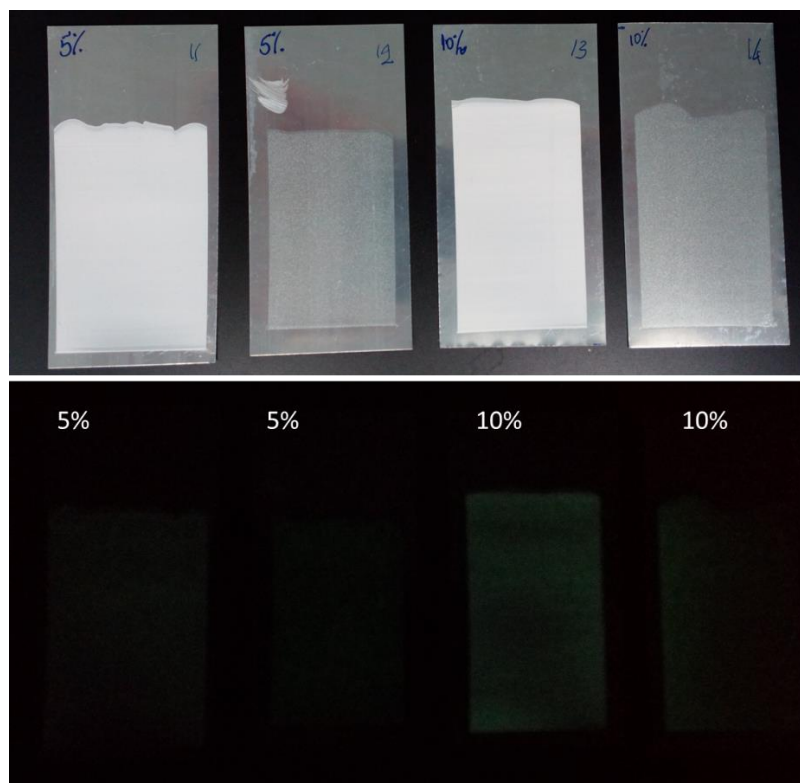


Figura 85. Incorporación de pigmentos fosforescentes en la pintura blanca y en el barniz

La Tabla 62 muestra los espesores de los 4 sistemas, siendo en el rango de tamaño de pigmento que indica el fabricante. Si comparamos la intensidad de las muestras 'barniz + pigmentos' con la muestra 10 (apartado anterior), podemos ver intensidades mucho más débil en el caso presente. Eso puede ser achacado a espesor ($40\ \mu\text{m}$ en vez de $54\ \mu\text{m}$), a la falta de la base blanca y sobre todo a una concentración en pigmentos insuficiente en el caso actual.

Tabla 62. Espesor de los recubrimientos de los sistemas pintura blanca/ pigmentos y barniz/pigmentos

Muestras	Espesor (μm)
Pintura blanca + 5% pigmento	25 ± 4
Pintura blanca + 10% pigmento	28 ± 8
Barniz + 5% pigmento	34 ± 2
Barniz + 10% pigmento	40 ± 5

b) Influencia de la concentración en pigmentos fosforescentes en el barniz

Este apartado muestra una combinación de pintura blanca (sin diluir y espesores sin variar) y barniz con diferentes concentraciones en pigmentos (5%, 10%, 20% y 40% en peso) así como diferentes espesores (considerando 20% y 40%). La Figura 86 enseña 4 muestras con el sistema pintura blanca/barniz con pigmentos. Los espesores respectivos de pintura blanca y de barniz son similares en las 4 muestras (Tabla 63) lo cual permite comparar de forma cualitativa la intensidad de fosforescencia. Se puede apreciar como el aumento de concentración en pigmentos permite incrementar de forma significativa la intensidad de fosforescencia.

Se puede también apreciar como tener una base blanca permite incrementar dicha intensidad (comparación de las muestras al 5% y 10% con las muestras 12 y 14 de la Figura 85). Ya se había observado este fenómeno en las muestras de referencia (Figura 83).

Finalmente, se puede ver como las concentraciones en pigmentos de 20% y 40% otorgan una intensidad similar o superior a las muestras de referencias, las cuales tenían además el doble espesor en pintura fosforescente.

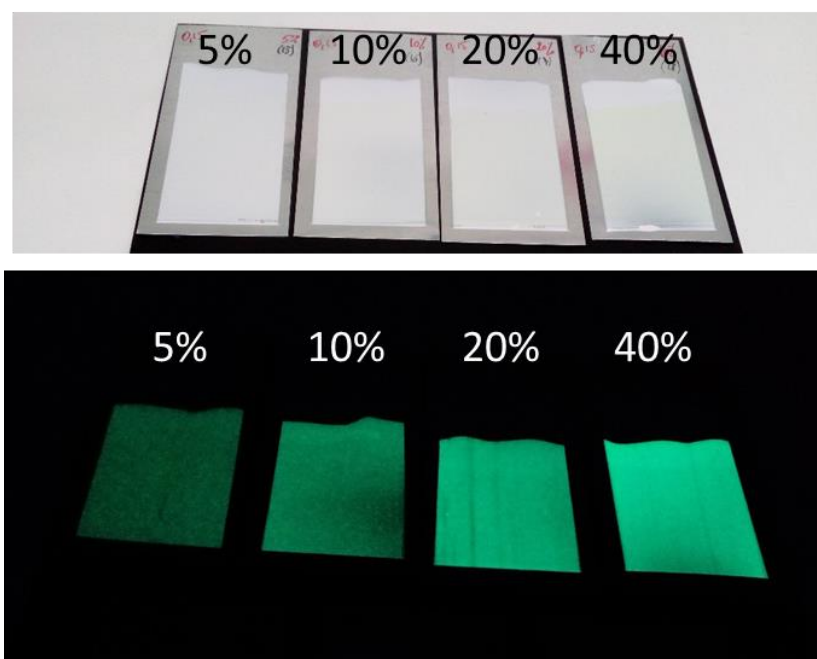


Figura 86. Influencia de la concentración en pigmentos (en matriz de barniz) sobre la intensidad de fosforescencia.

Tabla 63. Espesor de los recubrimientos de los sistemas pintura blanca/ barniz

Muestras	Espesor pintura blanca (μm)	Espesor total (μm)
Pintura blanca/Barniz al 5% pigmento	23 ± 2	107 ± 3
Pintura blanca/Barniz al 10% pigmento	27 ± 2	97 ± 6
Pintura blanca/Barniz al 20% pigmento	20 ± 2	108 ± 7
Pintura blanca/Barniz al 40% pigmento	33 ± 2	109 ± 6

Para la concentración en pigmentos del 40% se ha realizado 3 espesores diferentes de barniz, $76\mu\text{m}$, $163\mu\text{m}$ y $185\mu\text{m}$ (Tabla 64). La Figura 87 muestra imágenes de intensidad. La intensidad correspondiente al espesor de $76\mu\text{m}$ se encuentra en la Figura 86. Se puede observar como el aumento de espesor de barniz + pigmentos incrementa la intensidad de fosforescencia.

Tabla 64. Espesor de los recubrimientos de los sistemas pintura blanca/ barniz (40% en pigmentos)

Muestras	Espesor pintura blanca (μm)	Espesor total (μm)
Pintura blanca/Barniz al 40% pigmento	33 ± 2	109 ± 6
Pintura blanca/Barniz al 40% pigmento	16 ± 2	179 ± 12
Pintura blanca/Barniz al 40% pigmento	22 ± 2	207 ± 16

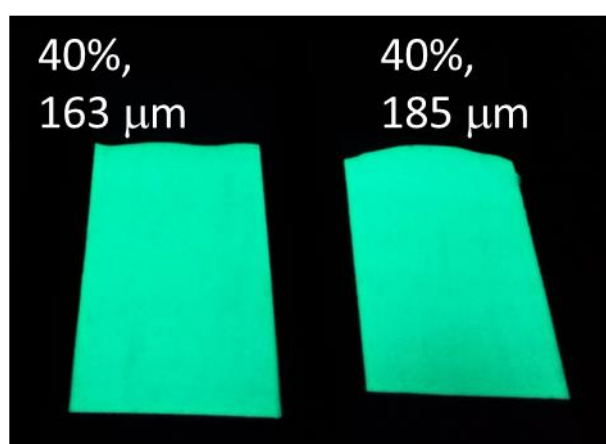


Figura 87. Influencia del espesor en pigmentos (en matriz de barniz) sobre la intensidad de fosforescencia

Es importante reseñar que los desarrollos de la presente tarea han sido realizados teniendo en cuenta el acero galvanizado de baja rugosidad para los procesos de sol-gel y de alta rugosidad para los procesos de pintura fosforescentes. Ambos tipos de

aceros galvanizados estarán considerados para el escalado en planta piloto (LPR). Los valores de rugosidad se recogen en la Tabla 65. La caracterización de la rugosidad superficial se realizó mediante uso de un perfilometro mecánico (Ambios Technology, XP1) y considerando la norma UNE-EN-ISO 4288. R_a indica la rugosidad media y R_z la máxima rugosidad (pico-valle). La figura siguiente muestra los trazados de rugosidad de ambos aceros galvanizados.

Tabla 65. Rugosidad de los aceros galvanizados empleados en la Tarea 2.2

Acero galvanizado	R_a (μm)	R_z (μm)
Baja rugosidad_ proceso sol-gel	0,04	0,69
Alta rugosidad_ proceso pintura	1,07	8,71

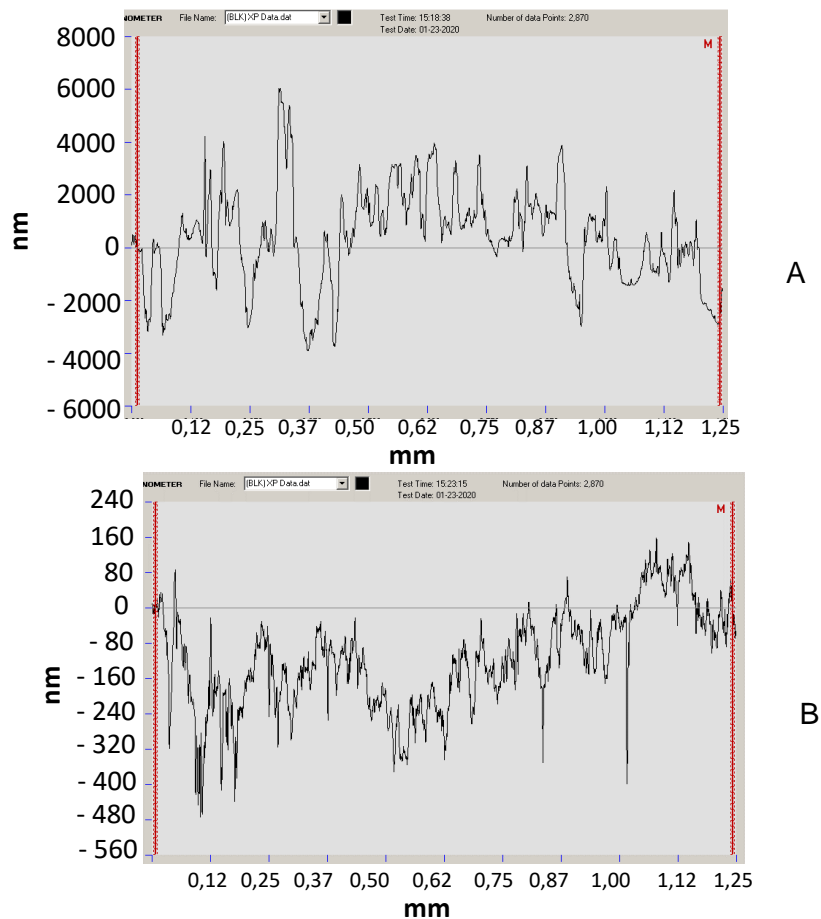


Figura 88. Perfiles de rugosidad de los aceros galvanizados; A_ acero de baja rugosidad, B_ acero de alta rugosidad.

Para continuar el estudio, se han realizado los siguientes sistemas:

- Sistema S: Acero galvanizado/pintura blanca/barniz + pigmentos luminiscentes/barniz protector
- Sistema R: Acero galvanizado/pintura blanca + pigmentos luminiscentes /barniz protector.
- Sistema T: Acero galvanizado/ barniz + pigmentos luminiscentes/barniz protector

Las aplicaciones de la pintura blanca y mezclas con pigmentos luminiscentes han sido realizadas utilizando un aplicador con barras (*K-bar*) con movimiento automático (Figura 89). La principal ventaja de dicha técnica proviene del bajo volumen necesario y de la buena reproducibilidad de los ensayos dado por el movimiento automático así como por la presión constante ejercida. Eso permite respetar unos espesores de capa constantes en las muestras, lo cual es fundamental si se quiere comparar diferentes concentraciones de pigmentos. Este punto no se había tenido en cuenta en los ensayos y comparaciones realizados anteriormente. Como se puede observar en la Figura 89 las muestras se han fijado mediante adhesivo a fin de minimizar la curvatura y permitir así un recubrimiento más homogéneo. El tamaño de muestra utilizada ha sido de 5cm x 10cm. Previamente a la etapa de recubrimiento, las muestras han sido desengrasadas mediante uso de un producto alcalino. La etapa de secado ha sido realizada en placa caliente a 80°C durante 30 min.

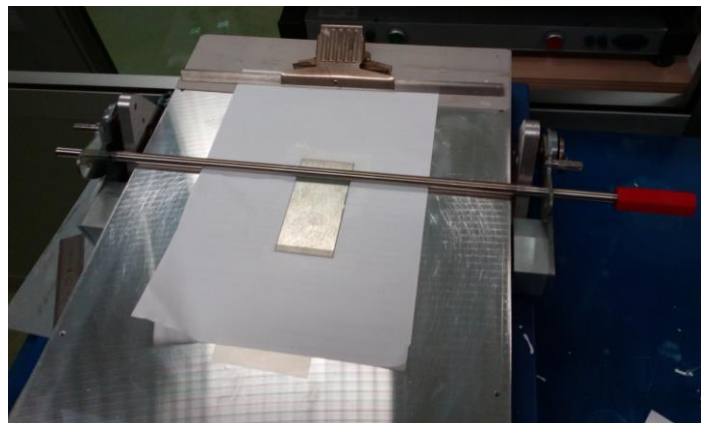


Figura 89. Técnica de aplicador con barras_K-bar. Ejemplo de recubrimiento en acero galvanizado 10 cm x 5 cm

Inicialmente, se ha establecido una relación entre espesores húmedos y secos. Para ello, se aplicaron los recubrimientos empleando varias granulometrías de barras (K2, K3, K4, K6, K8) y, después de aplicar una etapa de secado, se determinó el espesor mediante uso de un medidor de espesor por inducción (*dualscope*_ marca Fischer) (Tabla 66). Los espesores en húmedo corresponden a los valores de cada barra dada por el fabricante. Para la barra K4 se hizo, además, una comprobación empleando un medidor de espesor en húmedo (Figura 90). Como se puede comprobar, el espesor medido ha sido de 37 μ m (teórico 40 μ m) lo cual es aceptable.

Tabla 66. Espesor de los recubrimientos. Relación húmedo/seco en función de las barras aplicadoras.

Muestras	Espesor húmedo (μm)	Espesor seco (μm)
K2	12	6
K3	24	12
K4	40	15
K6	60	28
K8	100	43

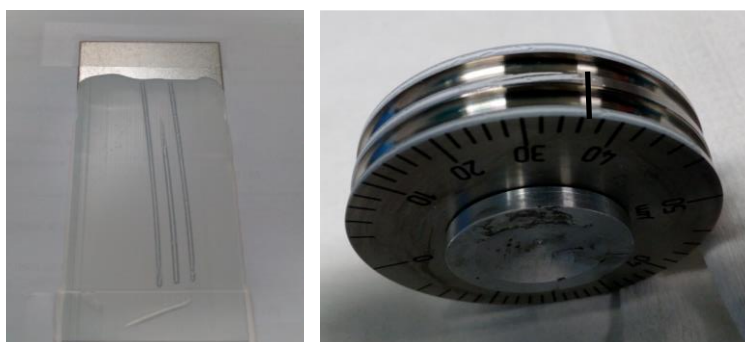


Figura 90. Medición de espesor en húmedo

De esas pruebas se ha concluido que era necesario aplicar la pintura blanca con la barra K6 a fin de cubrir perfectamente (evitar transparencia) el sustrato de acero galvanizado.

Según el fabricante el tamaño de los pigmentos fosforescentes está entre 30-50 μm . Aunque la barra aplicadora K6 sería suficiente para embeber dichos pigmentos en húmedo, estos van a sobresalir de forma considerable una vez seca la capa. Por lo tanto, se ha decidido aplicar los recubrimientos con pigmentos fosforescentes mediante uso de la barra aplicadora K8.

Finalmente, se ha aplicado una capa protectora de barniz también con la K8 para asegurar que se cubren todos los pigmentos fosforescentes. Dicha capa protectora es necesaria como barrera de los rayos UV y evitar, así, destrucción de la capa luminiscente.

La Tabla 67 recoge los espesores secos de los tres sistemas realizados y la Figura 91 muestra los aspectos superficiales. Según los datos de la Tabla 67, se puede observar que el aumento de carga en pigmentos (33%) provoca un aumento de espesor aunque se emplea la misma barra (K8) y que los espesores de la capa 'pintura blanca + pigmentos' (sistema R) son superiores a los demás sistemas. De hecho, solamente los sistemas 'S' y 'T' son realmente comparables.

Tabla 67. Espesores secos de los sistemas fosforescentes (pigmentos 30-50 μm)

		K6 (pintura blanca)	K8	K8
	Concentración pigmentos (%)	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor Total (μm)
Sistema S (pintura blanca/barniz+pigmentos /barniz protector)	9	28,8 \pm 2,0	76,2 \pm 5,1	128,3 \pm 6,3
	16	26,8 \pm 1,9	74,2 \pm 7,7	120,2 \pm 4,3
	33	26,6 \pm 1,2	86,5 \pm 7,1	135,3 \pm 5,4
Sistema R (pintura blanca+pigmentos /barniz protector)	9		68,6 \pm 10,6	118,3 \pm 9,3
	16		75,9 \pm 10,1	114,1 \pm 10,8
	33		82,3 \pm 8,8	134,3 \pm 7,9
Sistema T (barniz+pigmentos /barniz protector)	9		45,2 \pm 5,6	95,2 \pm 5,4
	16		49,6 \pm 3,9	95,7 \pm 6,1
	33		66,6 \pm 6,2	102,3 \pm 4,7

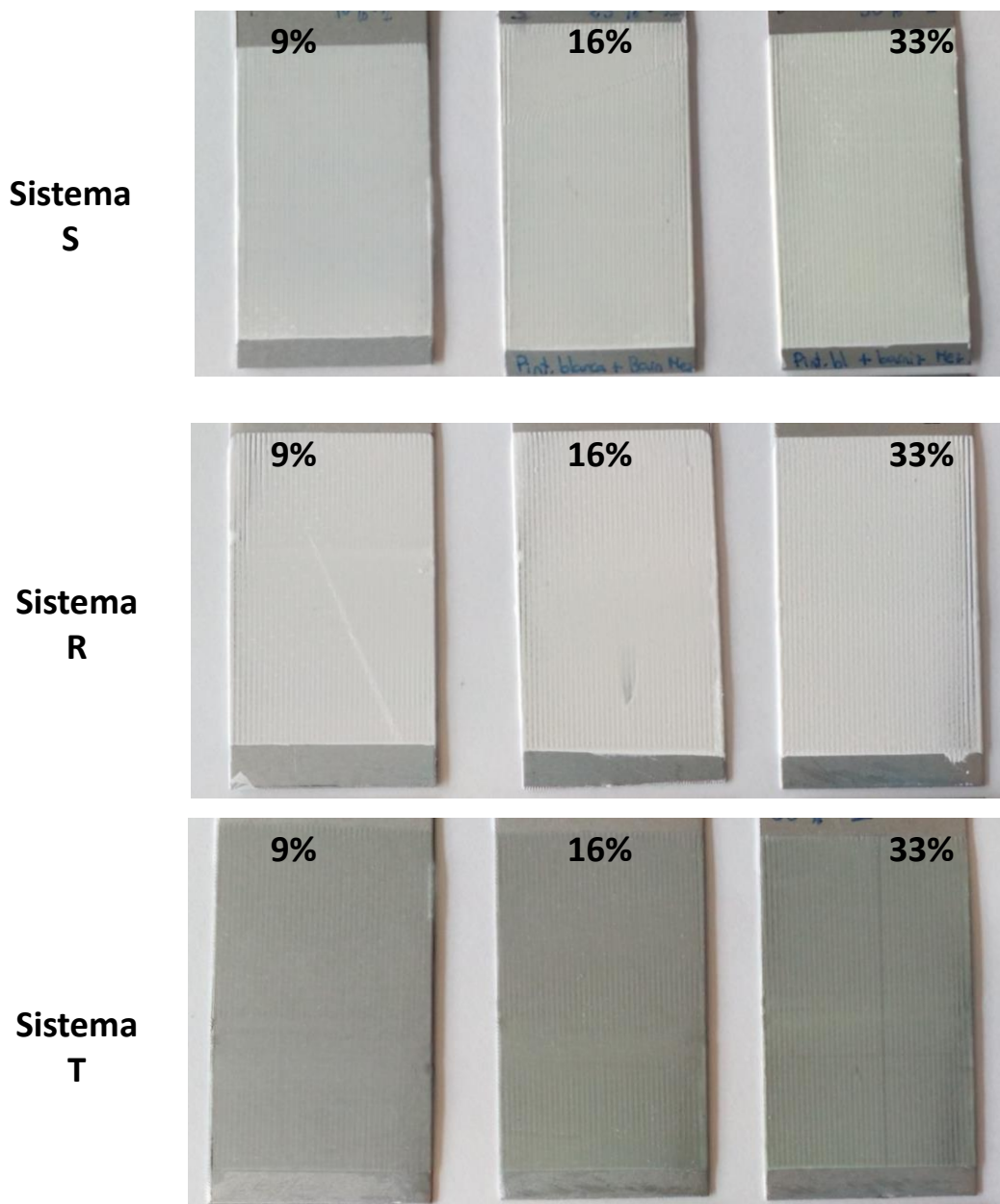


Figura 91. Ilustraciones de los tres sistemas 'S', 'R' y 'T'.

A continuación se realizaron ensayos de corte por enrejado siguiendo la norma UNE-EN ISO 2409. La Figura 92 muestra visualmente el resultado tras realizar el corte por enrejado y tirar con cinta adhesiva y la Tabla 62 recoge el grado de adherencia teniendo en cuenta la norma (escala de 0 a 5, siendo 0 la máxima adherencia y 5 la mínima).

Se puede observar que el mejor sistema corresponde a la combinación barniz+pigmentos/barniz protector (sistema 'T'). La mejor adherencia puede explicarse por el espesor más bajo de dicho sistema. Otra posible explicación podría deberse a la peor compatibilidad de la pintura blanca con el sustrato de acero galvanizado.

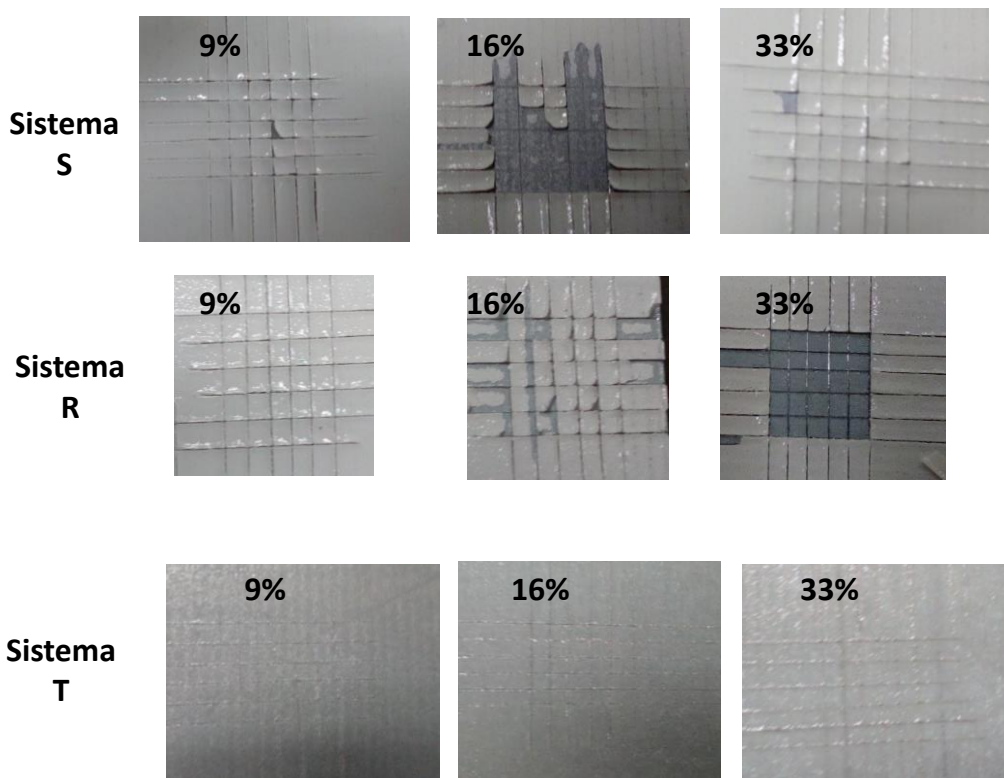


Figura 92. Adherencia de los sistemas 'R', 'S' y 'T'

Tabla 68. Grado de adherencia siguiendo la norma UNE-EN-ISO 2409_0 = máxima adherencia y 5 = mínima adherencia

	Concentración en pigmento fosforescente (%)		
	9	16	33
Sistema 'S'	2	5	1
Sistema 'R'	0	3	5
Sistema 'T'	0	0	0

A continuación, se ha estudiado el poder de fosforescencia de los tres sistemas utilizando un espectrofotómetro de luminiscencia LS50B de Perkin Elmer. Las condiciones experimentales han sido: excitación a 275 nm, intervalo de medida entre 450 nm-540 nm, rendija 10-10 y velocidad de barrido 300.

Como se puede comprobar en la Figura 93, el sistema 'S' ofrece la mayor intensidad de fosforescencia, siendo prácticamente el triple que los dos otros sistemas.

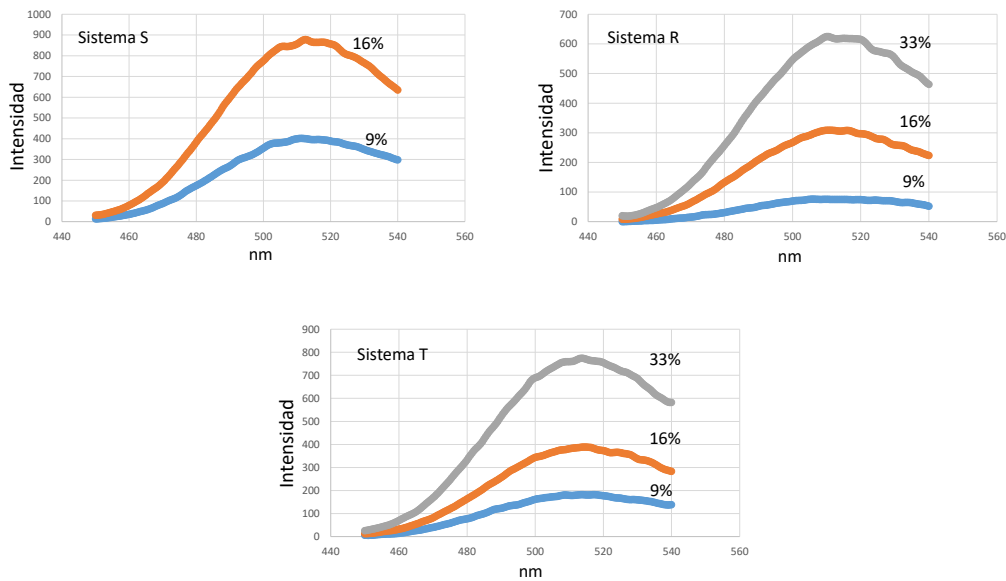


Figura 93. Espectros de intensidad de luminancia.

Finalmente, se ha estudiado el poder luminiscente de los tres sistemas ubicando las muestras en un entorno real. Para ello, se iluminó, con luz natural durante 4 horas, un panel con muestras de los tres sistemas así como una muestra de referencia (trozo de cartulina _ señal de seguridad). A continuación, se realizó una foto cada 5 min en una sala con oscuridad total. Los resultados se pueden observar en la Figura 94.

Como se puede observar, el peor sistema es el 'T' (combinación barniz+pigmentos/barniz protector). Los sistemas 'S' y 'R' son prácticamente equivalentes. Como se ha visto que el sistema 'R' tiene un espesor de la capa con pigmentos superior al sistema 'S' (unos 20 μm más), se puede concluir que el mejor sistema es el 'S'. Dicho sistema es algo peor que la muestra de referencia con lo que habría que incrementar la carga en pigmentos fosforescentes.

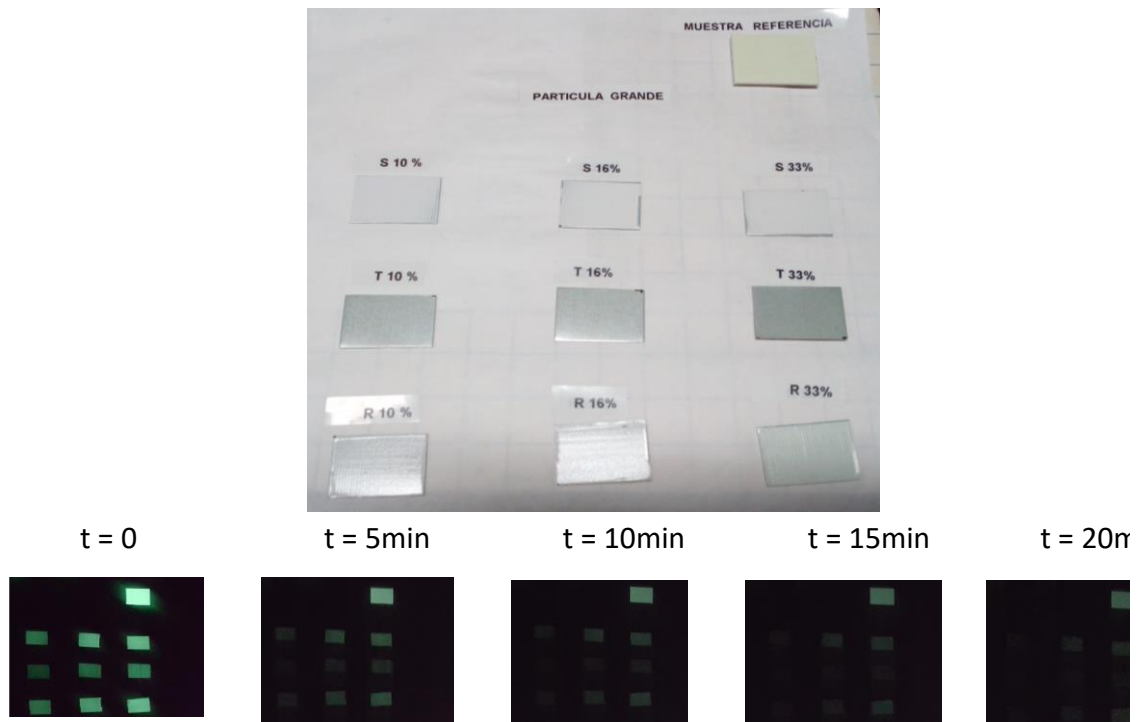


Figura 94. Ensayos de luminancia

El sistema 'S' ha dado los mejores resultados de luminancia pero la adherencia es bastante pobre. Para igualar la luminancia de la muestra de referencia habría que incrementar la concentración en pigmentos fosforescentes, lo que empeoraría todavía más la adherencia.

Asimismo se está buscando un sistema lo más económico posible y los espesores necesarios para cubrir los pigmentos fosforescentes ni facilitan obtener una buena adherencia ni permiten un ahorro de pintura/resina.

Por lo tanto, se ha decidido trabajar con pigmentos fosforescentes de menor tamaño. Para ello, se han adquirido pigmentos de la marca Aralon (Araglo 101 UV Green), con un diámetro de 5-10 μm . Para los distintos ensayos, se empleó la pintura blanca base agua y un barniz protector base agua. Con ello, se realizaron los siguientes sistemas:

- Sistema A: Acero galvanizado/pintura blanca/barniz + pigmentos luminiscentes/barniz protector
- Sistema B: Acero galvanizado/ barniz + pigmentos luminiscentes /barniz protector.
- Sistema C: Acero galvanizado/ barniz + pigmentos luminiscentes (más espesor)/barniz protector.

La pintura blanca (sistema A) se aplicó con la barra aplicadora K6 a fin de cubrir perfectamente el sustrato de acero galvanizado. La aplicación de las capas con pigmentos fosforescentes se realizó mediante uso de la barra aplicadora K3. Finalmente, se ha aplicado una capa protectora de barniz también con la K2.

Adicionalmente a los ensayos anteriores realizados con los pigmentos fosforescentes de gran tamaño, se aumentó la concentración en pigmentos al 45% y 60% a fin de intentar asemejar la luminancia a la muestra de referencia.

La Tabla 69 recoge los espesores secos de los tres sistemas. Según los datos de la Tabla 69, se puede observar que trabajar con pigmentos de menor tamaño permite reducir de forma considerable (más del 50%) los espesores finales. Por otro lado, se puede notar que el aumento de carga en pigmentos fosforescentes implica también un incremento del espesor de la capa correspondiente, sobre todo a partir de la concentración del 45%. Eso se puede explicar debido a que parte de los pigmentos fosforescentes se quedan en la superficie de la capa solamente parcialmente embebidos en la pintura.

Tabla 69. Espesores secos de los sistemas fosforescentes (pigmentos 5-10 μm)

	Concentración pigmentos (%)	K6 (pintura blanca)	K3/K6	K2
		Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor Total (μm)
Sistema A (pintura blanca/barniz+pigmentos /barniz protector)	9	25,2 \pm 1,4	38,2 \pm 2,5	47,5 \pm 1,1
	16	24,4 \pm 1,7	38,4 \pm 1,9	44,8 \pm 1,5
	33	26,3 \pm 1,6	40,5 \pm 1,9	48,5 \pm 1,5
	45	27,8 \pm 1,8	47,6 \pm 2,1	61,3 \pm 3,0
	60	24,2 \pm 0,6	67,5 \pm 4,0	76,5 \pm 3,5
Sistema B (barniz+pigmentos (K3) /barniz protector)	9		13,2 \pm 1,9	22,3 \pm 2,1
	16		10,9 \pm 0,9	19,1 \pm 1,8
	33		14,4 \pm 0,6	24,3 \pm 1,9
	45		20,5 \pm 1,2	27,9 \pm 1,2
	60		23,6 \pm 2,3	30,1 \pm 2,5
Sistema C (barniz+pigmentos (K6) /barniz protector)	9		----	----
	16		39,3 \pm 3,5	46,2 \pm 3,1
	33		42,8 \pm 3,2	52,8 \pm 4,1
	45		43,2 \pm 3,0	53,3 \pm 3,4
	60		56,1 \pm 3,5	67,2 \pm 3,2

A continuación se llevaron a cabo ensayos de corte por enrejado siguiendo la norma UNE-EN ISO 2409. La Figura 95 muestra visualmente el resultado tras realizar el corte por enrejado y tirar con cinta adhesiva y la

Tabla 70 recoge el grado de adherencia teniendo en cuenta la norma (escala de 0 a 5, siendo 0 la máxima adherencia y 5 la mínima).

Se puede observar que la reducción del espesor respecto a los sistemas 'R', 'S' y 'T' ha permitido mejorar de forma significativa el grado de adherencia, sobre todo cuando se deposita la pintura blanca. El mejor sistema corresponde a la combinación barniz+pigmentos/barniz protector. Se puede observar que el sistema 'A' con pintura blanca como reflector tiene una adherencia correcta y mucho mejor que el sistema

equivalente (sistema 'S') con los pigmentos grandes. La mejor adherencia puede explicarse por el espesor más bajo de dicho sistema.

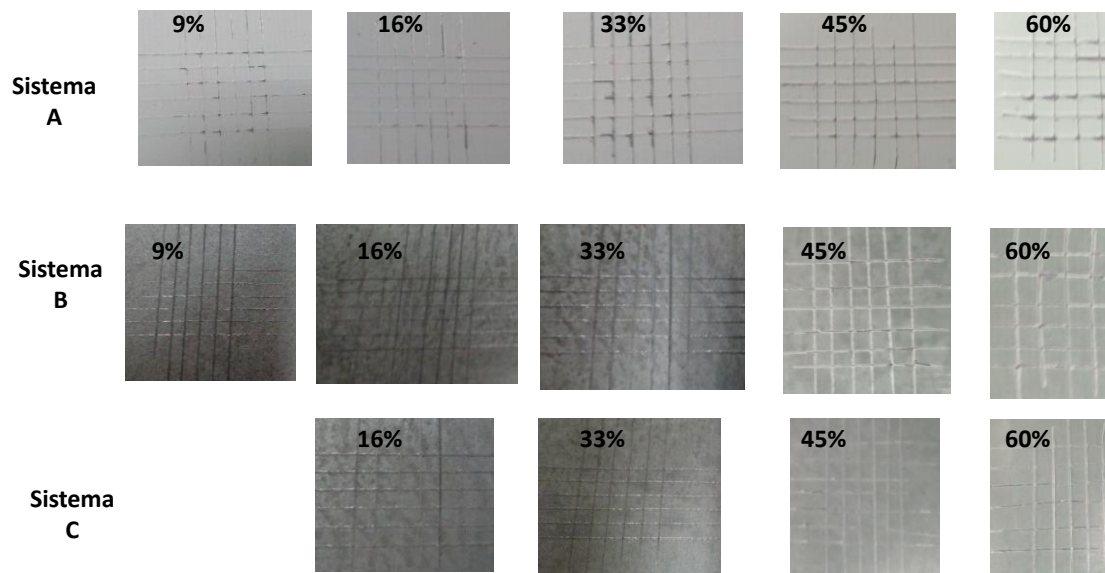


Figura 95. Ensayos de corte por enrejado sobre los sistemas 'A', 'B' y 'C'

Tabla 70. Grado de adherencia de los sistemas 'A', 'B' y 'C' siguiendo la norma UNE-EN-ISO 2409_0 = máxima adherencia y 5 = mínima adherencia

	Concentración en pigmento fosforescente (%)				
	9	16	33	45	60
Sistema 'A'	1	1	2	1	2
Sistema 'B'	0	0	0	0	0
Sistema 'C'		0	0	0	1

A continuación, se ha estudiado el poder de fosforescencia de los tres sistemas utilizando un espectrofotómetro de luminiscencia LS50B de Perkin Elmer. Las condiciones experimentales han sido: excitación a 275 nm, intervalo de medida entre 450 nm-540 nm, rendija 10-10 y velocidad de barrido 300.

Como se puede apreciar en la figura siguiente, los sistemas 'A' y 'C' ofrecen una intensidad de fosforescencia bastante similar y muy por encima de la del sistema 'B'.

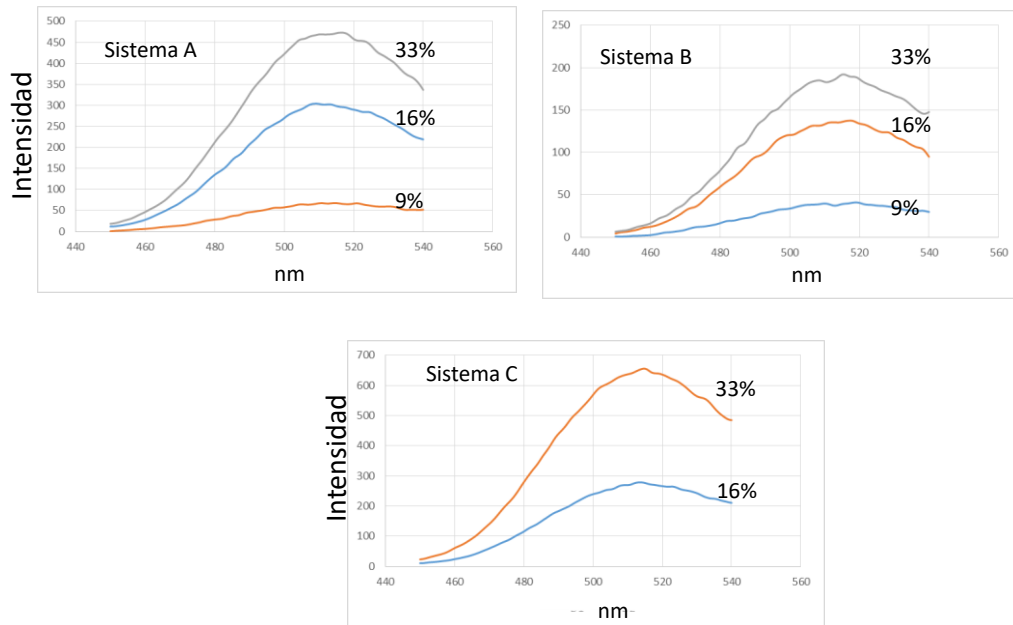


Figura 96. Medidas de fosforescencia en Sistemas 'A', 'B' y 'C'

Por otro lado, se ha estudiado el poder luminiscente de los tres sistemas ubicando las muestras en un entorno real. Para ello, se iluminó con luz natural durante 4 horas un panel con muestras de los tres sistemas así como una muestra de referencia (trozo de cartulina _ señal de seguridad). A continuación, se realizó una foto cada 5 min en una sala con oscuridad total. Los resultados se pueden observar en la Figura 97.

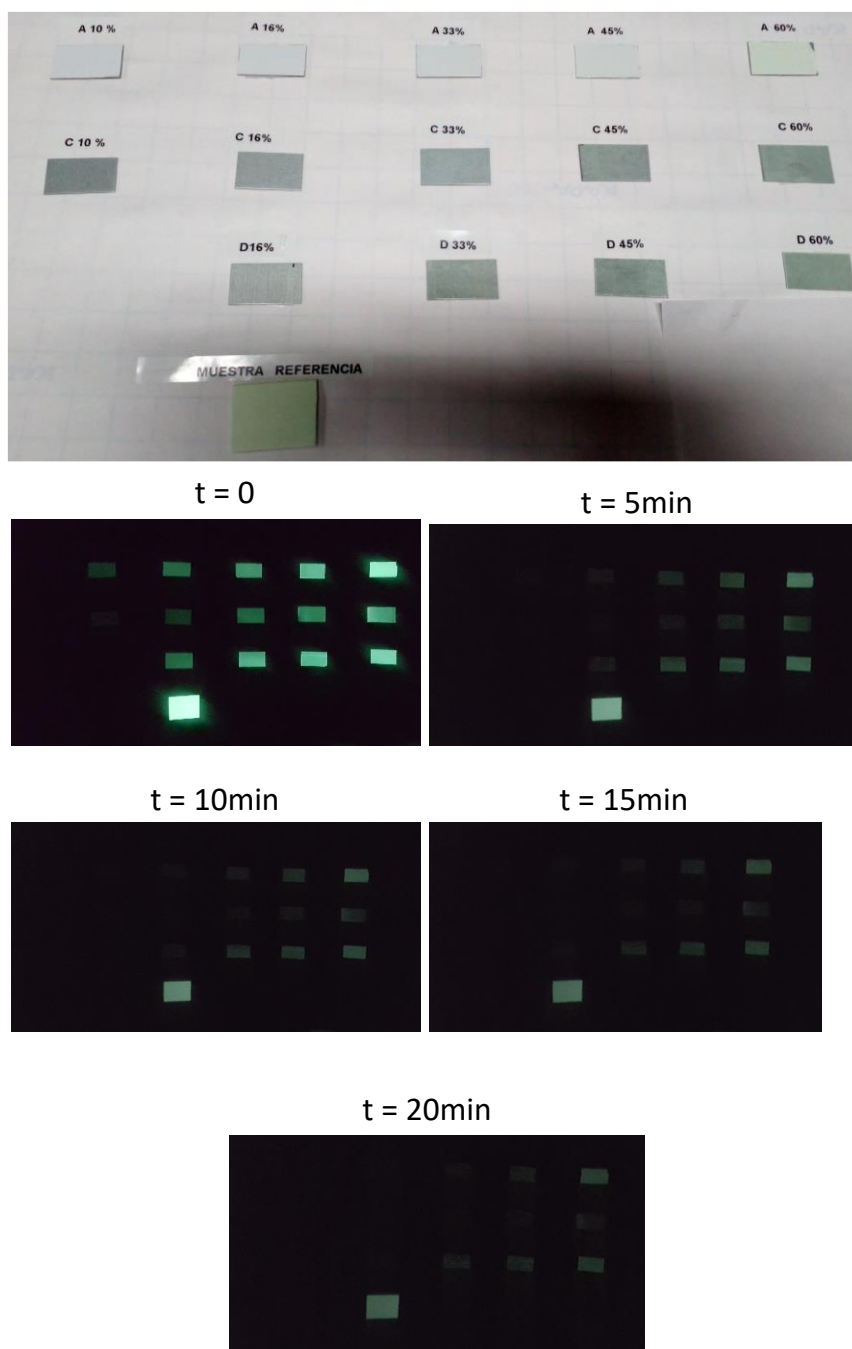


Figura 97. Ensayos de luminancia. Sistemas 'A', 'B' y 'C'

Como se puede observar, el peor sistema es el 'B' (combinación barniz+pigmentos 'K3'/barniz protector). A concentraciones equivalentes los sistemas 'A' y 'C' ofrecen una luminancia muy similar siendo, además, muy próxima a la de la muestra de referencia. La principal ventaja del sistema 'A' sobre el sistema 'C' proviene del bajo espesor de la capa con pigmentos fosforescentes (la mitad) pero es un sistema tri-capa (incluye pintura blanca).

Aun así, y de cara a un proceso industrial, se espera una mayor viabilidad integrar en serie un proceso adicional de recubrimiento (sistema 'A') respecto a tener que incrementar al doble el espesor de recubrimiento con pigmentos (sistema 'C') debido al encarecimiento del coste.

Por lo tanto, como conclusión de la presente tarea, el sistema más viable corresponde al sistema 'A' de tri-capa con pigmentos fosforescentes de pequeño tamaño.

Considerando la muestra del sistema 'A' de mayor concentración en pigmentos fosforescentes (60%), se ha tratado de estudiar la homogeneidad de repartición de dichos pigmentos. Para ello, se ha realizado un estudio elemental en profundidad del sistema tri-capa mediante uso de la técnica de *Glow-discharge Optical Emission Spectrometry* (GD-OES) empleando una fuente de radiofrecuencia (rf). Esta técnica de caracterización se ha desarrollado en otro proyecto de esta convocatoria "*Desarrollo de técnicas avanzadas de medición de sólidos en superficie*". Se trata de realizar un arrancado controlado de material, una ionización del mismo dentro de un plasma de Ar y finalmente la detección de los elementos que lo compone a través de tubos fotomultiplicadores de longitudes de onda fijas en un espectrómetro de emisión óptica. Las condiciones de arrancado han sido una potencia de la fuente rf de 14W y un voltaje de 900V para los tubos fotomultiplicadores.

El perfil cualitativo en profundidad que se obtiene dibuja las intensidades de los elementos que se siguieron en función del tiempo de análisis, siendo la parte izquierda del perfil la superficie de la muestra. Los pigmentos fosforescentes están constituidos por tierras raras embebidas en aluminato de estroncio. El equipo de GD-OES no dispone de tubos fotomultiplicadores con longitudes de onda de tierras raras ni para el estroncio, por lo que se ha seguido la señal de aluminio para evaluar el grado de homogeneidad de las partículas.

Como se puede apreciar en el perfil de la Figura 98, la señal de Al sube de forma brusca antes de formar un palier bastante plano, señal de homogeneidad de repartición dentro del recubrimiento. Luego, se pueden observar un aumento de las señales de Ti y Mg. Ambos elementos son componentes de la pintura blanca. A continuación, el pico de Zn corresponde al recubrimiento de galvanizado y, finalmente, sube la señal de Fe del acero. Parte de la señal de Ti sale a la vez que la señal de Zn, muy probablemente debido a que el cráter de arrancado no es perfectamente plano en su fondo y el final de la pintura blanca y el galvanizado se arrancan y detectan a la vez.

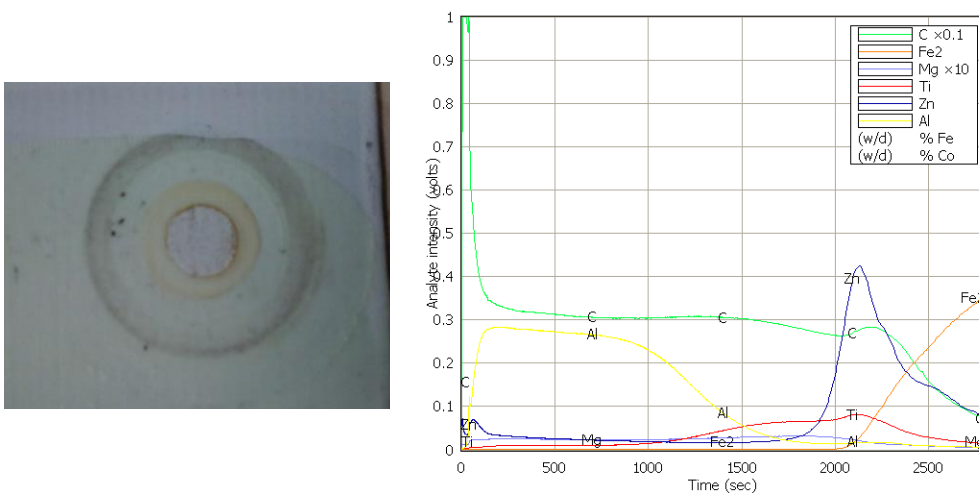


Figura 98. Perfil en profundidad_ GDOES_ muestra sistema 'A'_ concentración 60% en pigmentos y cráter tras el ensayo.

3.2.3 Proceso roll-to-roll a escala laboratorio

Siguiendo con la experimentación a nivel de laboratorio, esta tarea tiene como finalidad determinar la compatibilidad de los nuevos recubrimientos desarrollados, sol-gel hidrofóbico y fosforescente, con la aplicación de los mismos por un sistema de rodillos *roll to roll*. El objetivo de esta tarea no es otro que asegurar la viabilidad del posterior paso de escala a su aplicación industrial con la Línea Piloto de Recubrimiento (LPR).

3.2.3.1 Recubrimientos sol-gel

Una vez que las consecutivas etapas de escalado, fe x1 y fe x2, se han superado con éxito, con unos resultados acordes con el objetivo perseguido de aportar hidrofobicidad al acero galvanizado mediante un recubrimiento sol-gel funcional, el paso siguiente es adaptar el volumen de la disolución sol-gel al requerimiento del equipo de laboratorio *roll to roll* Smartcoater-Coatema. El volumen mínimo que se requiere para alimentar el rodillo de arrastre es de 70ml aproximadamente, lo que implica aplicar un factor de escalado de x5 a la formulación sol-gel

➤ **Recubrimiento a Escala de Laboratorio. Factor de Escalado x5**

Formulación Sol-gel

Como ya se ha señalado con anterioridad, magnificar el volumen de la disolución sol-gel no es un proceso obvio y conlleva la realización de una serie de ensayos y de pruebas de verificación. Se omiten en este punto los experimentos que no han aportado resultados satisfactorios, ciñéndonos con exclusividad a la formulación final, adoptada como de trabajo. En la Tabla 71 se recogen los volúmenes o el peso de los reactivos que intervienen, correspondientes al factor de escalado x5 y que aportan conjuntamente un volumen final aproximado de 75,5ml. Nuevamente vemos que la pérdida de linealidad afecta al disolvente i-PrOH y al HNO₃ que actúa como catalizador. En el transcurso de la reacción, un buen indicador de la correcta evolución y extensión de los procesos de hidrólisis y condensación es el aumento de temperatura que se registra tras incorporar el ácido, pasando de temperatura ambiente a alcanzar los 50-60°C en un tiempo no superior a los 10 minutos.

Tabla 71. Relación estequiométrica (volumen y peso) de los compuestos químicos integrantes de la **formulación sol-gel**, correspondiente a un **fe x5**

Factor Escalado x5	TEOS	MTES	H ₂ O	PEG6000	i-PrOH	HNO ₃	PFDTClSi
VOLUMEN	30ml	20ml	20ml	-	5ml	50µl	0,5 ml
PESO	-	-	-	1,0g	-	-	-
Volumen Total ~ 75,5ml							

Al igual que en casos anteriores, la disolución resultante tras la reacción muestra un aspecto cristalino, totalmente transparente. La verificación de que nos encontramos ante una disolución de las mismas características que las correspondientes a los factores de

escalado x1 y x2 es el valor de su densidad, en este caso de 18,3cP (a 25°C), totalmente concordante con los valores anteriormente determinados.

Sin ninguna duda estos resultados nos permiten afirmar que en el posterior escalado a un factor de aproximadamente x25, para alcanzar los 2 litros de disolución sol-gel, solamente deberemos ajustar los dos compuestos que de manera reiterada lo han requerido en los sucesivos escalados realizados, el i-PrOH y HNO₃.



Figura 99. Aspecto de la **disolución sol-gel** correspondiente a un **fe x5**, desarrollada en el marco del proyecto DECOR

Aplicación del Recubrimiento

En este caso abandonamos la técnica de depósito de *spin-coating* sobre probetas cuadradas, planas, de acero galvanizado y adoptamos como método de aplicación el sistema de rodillos *roll to roll* mediante un equipo compacto de laboratorio Smartcoater-Coatema sobre bobina de acero galvanizado de 0,1mm de espesor. En la Figura 56 se recoge una vista general del equipo de recubrimiento, donde además del horno central de curado, se aprecia el sistema de rodillos de desbobinado, de aplicación y de posterior rebobinado. En la figura siguiente se observa también la bandeja donde se incorpora la disolución sol-gel y el rodillo de arrastre encargado de recoger la disolución y transferirla al rodillo aplicador.

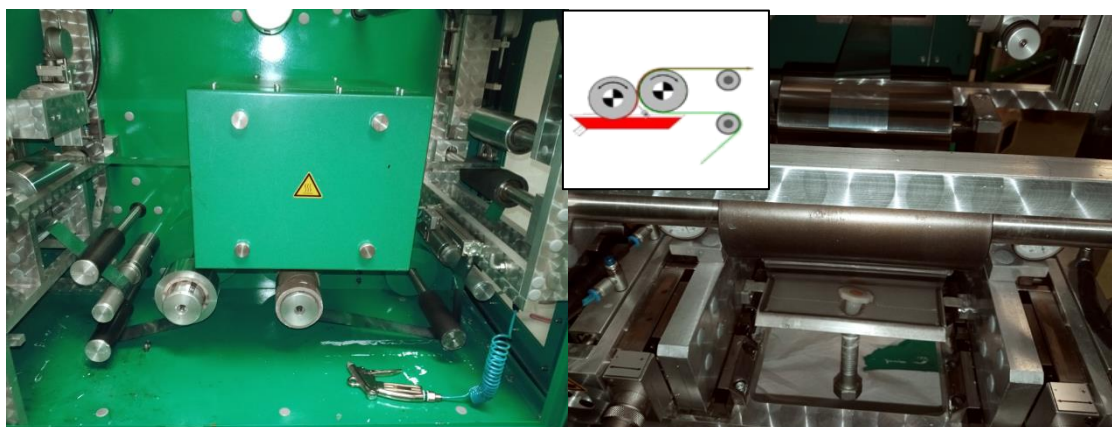


Figura 100. Equipo de laboratorio *roll to roll* Smartcoater-Coatema (izda) y depósito con disolución sol-gel para ser aplicada (dcha)

Tras varios ensayos centrados en obtener un recubrimiento homogéneo, con un espesor en el entorno de $1\mu\text{m}$, se adoptaron como parámetros de trabajo una velocidad de línea de $3\text{mm}/\text{min}$, una tensión de banda de 20Nw y una rendija entre rodillos de 0.3mm . En la Figura 101 puede observarse una sección de la banda tras aplicar el recubrimiento sol-gel hidrofóbico.



Figura 101. Sección de banda de acero galvanizado tras aplicar el recubrimiento **sol-gel fe x5** en el equipo R2R Smartcoater-Coatema

Tratamiento Térmico

El equipo Smartcoater viene equipado con un horno de convección en línea, pero para el curado del recubrimiento sol-gel tiene una limitación en la temperatura, ya que al estar especialmente pensado para el secado de recubrimientos orgánicos la temperatura máxima que alcanza es de 235°C y nuestro proceso de secado/curado requiere llegar hasta los 300°C . Para salvar esta limitación se han combinado dos tecnologías de curado, por una parte, principalmente para estabilizar el depósito tras ser aplicado, se trató en el horno de convección a 60°C , durante 30 minutos, y a continuación la sección de banda se cortó y se sometió al tratamiento térmico convencional por conducción, en *hot-plate*, hasta los 300°C , Figura 102.



Figura 102. Curado en *hot-plate* de la sección de banda de acero galvanizado, tras recubrimiento **sol-gel fe x5**

Caracterización del Recubrimiento

Hasta el momento las caracterizaciones llevadas a cabo se han centrado en tres aspectos, i) en una primera valoración visual, ii) en la determinación del espesor y de los parámetros de rugosidad y finalmente iii) en la cuantificación del ángulo de contacto a partir del cual se deriva el mayor o menor carácter hidrofóbico.

Teniendo en cuenta la fase del proyecto en la que nos encontramos y considerando crucial abordar con éxito la posterior implementación industrial del proceso en la LPR, además de las tres pruebas mencionadas, se va a ampliar la caracterización incluyendo un ensayo de resistencia al doblado, un test eléctrico de integridad de capa y un ensayo de degradación en exposición a la intemperie.

Aspecto Visual

Al margen de los defectos iniciales del acero, principalmente presencia de óxidos blancos de zinc en zonas puntuales, el aspecto del recubrimiento sobre la banda, una vez curado, es altamente satisfactorio, Figura 103. El ajuste de los parámetros de operación (velocidad de línea, distancia entre rodillos y presión de banda) han permitido obtener un recubrimiento homogéneo y continuo, sin defectos macroscópicos apreciables de manera visual.



Figura 103. Aspecto de la banda de acero galvanizado recubierta con **sol-gel fe x5**, aplicado por *roll to roll*

Determinación del espesor y rugosidad

Por impedimentos estéricos del equipo de medida, para determinar el espesor y la rugosidad por perfilometría mecánica, ha sido necesario extraer una muestra de la sección de banda recubierta. Para determinar el espesor, antes de depositar el recubrimiento, se han pintado con rotulador indeleble unos trazos sobre la banda, que tras el tratamiento térmico eliminamos con EtOH, quedando el material base al descubierto y permitiendo así cuantificar el escalón generado. Los valores obtenidos quedan recogidos en la Tabla 72 y ponen claramente de manifiesto la reproducibilidad de los resultados, independientemente del factor de escalado aplicado y de la tecnología de depósito utilizada.

Tabla 72. Espesor y parámetros de rugosidad del sustrato y del recubrimiento sol-gel depositados por *roll to roll* sobre banda de acero galvanizado de 0,1mm, para un **fe x5**

MUESTRAS	ESPESOR (μm)	RUGOSIDAD SUPERFICIAL		
		Ra (nm)	Rq (nm)	Rt (nm)
Sustrato DX51D-Z	---	36,7	48,2	347,48
Banda 0,1mm recubierta Smartcoater-Coatema	1,235	29,7	39,4	224,6

Ángulo de contacto

Tal como queda recogido en la Figura 104 el ángulo de contacto se ha determinado directamente sobre la sección de banda, sobre una zona delimitada previamente con cinta adhesiva con la finalidad de que en sucesivos ensayos se pueda establecer una comparativa de la evolución del ángulo de contacto, asegurando que estamos muestreando en la misma zona. Entre estos ensayos están considerados el de plegado y el de exposición a la intemperie que se abordarán en apartados posteriores.

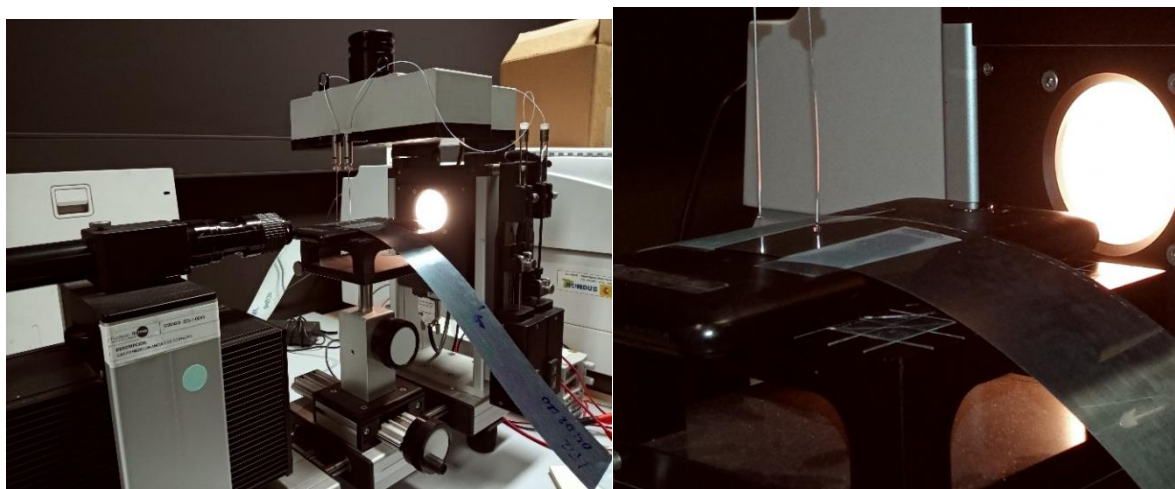
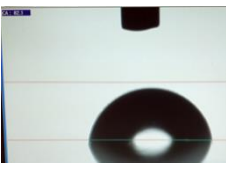
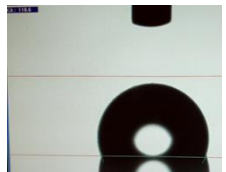


Figura 104. Medida del ángulo de contacto sobre la banda de acero DX51D-Z de 0,1mm, recubierta por *roll to roll* con disolución **sol-gel fe x5**

Se ha medido un **ángulo de contacto de 110,6°**, para una gota de agua desmineralizada de 1µl, depositada sobre la superficie del recubrimiento sol-gel, valor totalmente coincidente con los cuantificados hasta el momento. La morfología de la gota, junto con el valor del AC quedan recogidos en la Tabla 35, en la que se registra a modo ilustrativo la información referente al sustrato sin modificar superficialmente.

Puesto que el requisito que se le exige al recubrimiento sol-gel es aportar hidrofobicidad a la superficie del acero, y con ello de manera indirecta efecto de autolimpieza, el valor del ángulo medido pone claramente de manifiesto que se ha alcanzado el objetivo.

Tabla 73. Ángulo de contacto (°) y morfología de la gota de agua sobre el sustrato DX51D-Z desnudo y sobre el recubrimiento **sol-gel fe x5** aplicado por *roll to roll* sobre bobina de 0,1mm de acero DX51D-Z

MUESTRAS	ÁNGULO CONTACTO (°)	GOTA H ₂ O (1µl)
Sustrato DX51D-Z	82,1	
Banda 0,1mm recubierta Smartcoater-Coatema	110,6	

Ensayo de doblado

Una vez probada satisfactoriamente la funcionalidad del recubrimiento sol-gel, desarrollado bajo el marco del proyecto DECOR, es interesante realizar ensayos que arrojen información en relación con la integridad del recubrimiento y su durabilidad.

Teniendo en cuenta que el siguiente paso a desarrollar dentro del proyecto es extrapolar el proceso de formulación, de aplicación y curado a una línea industrial (LPR) y que se piensa en una aplicación en continuo sobre bobina, para obtener un producto de alto valor añadido también en bobina, es interesante determinar el comportamiento del recubrimiento en el proceso de curvado al que se va a someter.

Como modo de simular dicho proceso de curvado, se ha tomado un trozo recubierto de banda y se ha adaptado al cilindro central sobre el que se bobina el material (Figura 105). Ensayo de doblado del recubrimiento **sol-gel fe x5**, aplicado por *roll to roll* sobre bobina de acero DX51D-Z de 0,1mm, a continuación se ha curvado en el sentido contrario de manera manual, repitiendo el ciclo de curvado (hacia abajo-hacia arriba) 20 veces de manera consecutiva.

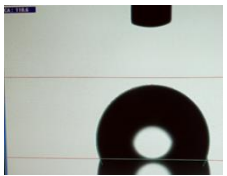
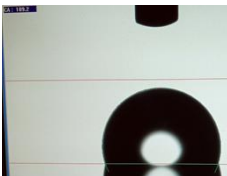
Tras finalizar los 20 ciclos se ha determinado nuevamente el ángulo de contacto, dentro de la misma zona delimitada por la cinta adhesiva. El valor obtenido de 109,2° pone

claramente de manifiesto que la funcionalidad del recubrimiento no se ha deteriorado tras el ensayo, conservando su carácter hidrofóbico inicial, Tabla 74



Figura 105. Ensayo de doblado del recubrimiento **sol-gel fe x5**, aplicado por roll to roll sobre bobina de acero DX51D-Z de 0,1mm

Tabla 74. Efecto del Ensayo de doblado sobre el ángulo de contacto del recubrimiento **sol-gel fe x5** aplicado por *roll to roll* sobre bobina de 0,1mm de acero DX51D-Z

MUESTRAS	ÁNGULO CONTACTO (°)	GOTA H ₂ O (1μl)
Antes de ensayo de doblado Banda 0,1mm recubierta Smartcoater-Coatema	110,6	
Después de ensayo de doblado Banda 0,1mm recubierta Smartcoater-Coatema	109,2	

Integridad de capa

Anteriormente se ha valorado el aspecto visual del recubrimiento y de algún modo la integridad de la capa sol-gel depositada, principalmente en lo referente a defectos macroscópicos del tipo de discontinuidades, grietas, fisuras, etc.. Para descartar la presencia de defectos a nivel microscópico, no perceptibles con el ojo, se ha realizado un ensayo eléctrico, potencial de ruptura, consistente en depositar unos contactos metálicos de plata sobre el recubrimiento sol-gel y posteriormente aplicar un voltaje, de manera que si la capa presenta defectos, no es íntegra, la plata depositada difunde a través del recubrimiento sol-gel llegando al metal base, de manera que al aplicar una diferencia de potencial entre uno de estos contactos de plata y la parte trasera sin recubrir del sustrato se forma un circuito eléctrico permitiendo el paso de la corriente.

Tal como se observa en la Figura 62, en nuestro caso, el recubrimiento sol-gel depositado sobre bobina, por tecnología *roll to roll*, ha superado la prueba tras aplicarle una diferencia de potencial de 30V sin muestras de degradación, lo que pone claramente de manifiesto que nos encontramos ante un capa íntegra, robusta y eléctricamente aislante.

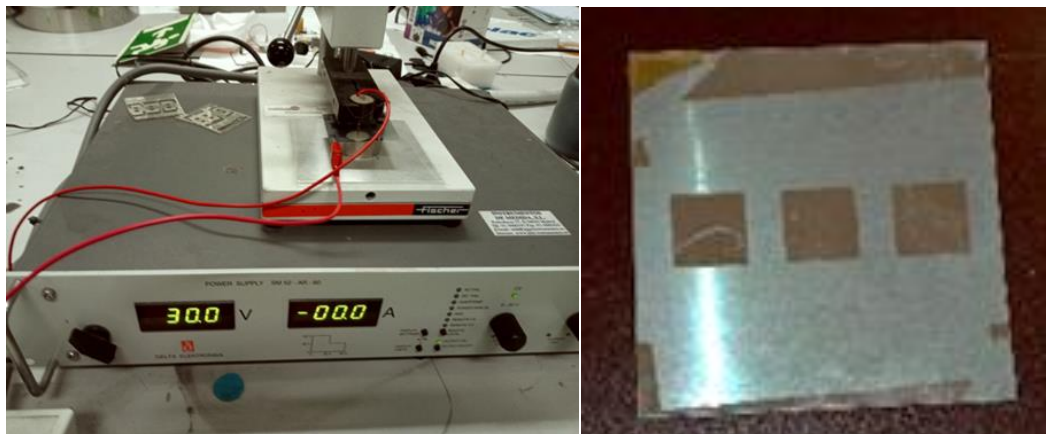


Figura 106. Verificación de la integridad del recubrimiento sol-gel tras aplicar una diferencia de potencial de 30V

Resistencia a la intemperie

Una manera de estimar y predecir el comportamiento del recubrimiento sol-gel en su puesta en servicio, de verificar que se mantiene su funcionalidad y su integridad en el tiempo, es mediante la realización de ensayos climáticos de envejecimiento acelerado. Estos ensayos son de larga duración y en este momento han sido sustituidos, por razones de tiempo, por una exposición real a la intemperie de los sustratos metálicos recubiertos.

Las muestras se han mantenido durante 20 días consecutivos, día y noche, en la azotea de las instalaciones de Fundación IDONIAL en Avilés, Figura 107, sin ningún tipo de techumbre, en un ambiente marino con alta concentración en sales y por ello corrosivo, consecuencia de la escasa distancia a la que se ubica del mar.

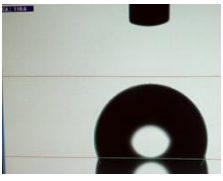
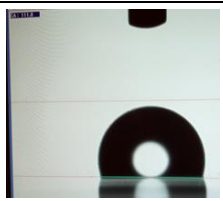


Figura 107. Exposición a la intemperie, en la azotea de las instalaciones de Fundación IDONIAL-Avilés, de las muestras de acero galvanizado DX51D-Z recubiertas con sol-gel hidrofóbico desarrollado en el proyecto DECOR.

Tras los 20 días de exposición los resultados han sido muy positivos por dos motivos fundamentales:

- Tras medir nuevamente el ángulo de contacto sobre la banda de bobina, dentro de la zona delimitada por la cinta adhesiva, se comprobó que su valor no se modificó a la baja respecto al inicial, antes del periodo de exposición, lo que significa que la funcionalidad del recubrimiento se mantiene incluso en un ambiente externo agresivo. El valor obtenido del AC y la morfología de la gota de agua se recogen en la Tabla 75, mostrando también la información correspondiente al material antes de ser expuesto a la intemperie.
- Fuera del alcance del proyecto, pero resultado muy interesante y estrechamente ligado al carácter hidrofóbico del recubrimiento sol-gel desarrollado, es su **efecto protector frente a la corrosión**. En la figura siguiente puede observarse el gran nivel de deterioro experimentado por la cara de banda no recubierta con la película sol-gel, con presencia de óxidos de zinc en un elevado porcentaje de su superficie, mientras que la cara recubierta manifiesta un aspecto impecable, sin signos de deterioro apreciables.

Tabla 75. Efecto del Ensayo de exposición a la intemperie sobre el AC del recubrimiento **sol-gel fe x5** aplicado por *roll to roll* sobre bobina de 0,1mm de acero DX51D-Z

MUESTRAS	ÁNGULO CONTACTO (°)	GOTA H ₂ O (1µl)
Antes de exposición intemperie Banda 0,1mm recubierta Smartcoater-Coatema	110,6	
Después de 20 días exposición intemperie Banda 0,1mm recubierta Smartcoater-Coatema	111,0	



Sin
Recubrimiento

Con
Recubrimiento

Figura 108. Aspecto de las dos caras de la banda de acero galvanizado DX51D-Z, tras 20 días de exposición a la intemperie

3.2.3.2 Recubrimientos fosforescentes

La presente tarea ha tratado de estudiar la viabilidad técnica de aplicación del sol-gel así como del sistema tri-capa en un proceso *roll-to-roll* a escala laboratorio. El proceso de sol-gel, empleando una disolución de baja viscosidad se ha aplicado empleando la técnica de rodillos. Para el sistema tri-capa se han probado tres modos de aplicación (por rodillos, inmersión y *slot-die*).

Dado el carácter compacto del equipo *roll-to-roll* Smartcoater (Figura 109) y las limitaciones de peso de bobinas y enhebrado de las mismas, se ha trabajado con bobinas de acero galvanizado de 0,1 mm de espesor y de baja rugosidad superficial ($R_a = 0,04 \mu\text{m}$ y $R_z = 0,33 \mu\text{m}$). Esta rugosidad es del mismo orden que la de las muestras

procesadas por sol-gel en la Tarea 2.2. Sin embargo, la rugosidad es completamente diferente para los procesos de pintura y los ensayos han sido realizados con el objetivo de evaluar la viabilidad de aplicar pinturas de alta viscosidad mediante uso de las diferentes técnicas que ofrece la Smartcoater.

Las etapas de secado se han realizado con la técnica de convección disponible en el equipo. Dicha técnica de secado es particularmente interesante al ser una de las técnicas disponibles en la línea piloto de recubrimiento (LPR) además de ser una técnica implementada de forma habitual a nivel industrial. Por otro lado, permite complementar el tipo de secado que se empleó en la Tarea 2.2 (placa caliente).



Figura 109. Imágenes de la línea de recubrimiento a escala laboratorio (Smartcoater_Coatema)

Inicialmente, se ha aplicado la pintura por rodillos. Consiste en dos rodillos de acero inoxidable. Uno de ellos está parcialmente sumergido en un recipiente que contiene la pintura y el otro rodillo actúa como el de transporte. El espesor de pintura se regula variando tanto la velocidad de la banda como la presión entre los dos rodillos.

La banda de acero galvanizado ha sido tensada a una presión de 20 N. La temperatura del horno de convección ha sido fijada a 120 °C. Esta temperatura es más elevada que la empleada para las etapas de secado en placa caliente (80 °C _ Tarea 2.2) a fin de compensar el menor tiempo de secado en *roll-to-roll*. A la velocidad mínima de banda (0,1 m/min), el tiempo de secado es de 3min y a la velocidad máxima de banda (1 m/min) de 20 s.

Durante los ensayos se ha variado tanto la velocidad de la banda como la presión entre los rodillos. Como se puede apreciar en la

Figura 110 no se ha conseguido obtener un recubrimiento uniforme. Una posible explicación puede ser una combinación de una demasiada alta viscosidad de la pintura (10900 cps) con la imposibilidad de poder girar los rodillos a una mayor velocidad que 1 m/min. Una de las conclusiones de las investigaciones realizadas durante el primer año de proyecto había sido que la pintura no admitía mucha dilución con agua con lo que no se ha tenido margen de maniobra para mejorar el aspecto superficial utilizando esta técnica.

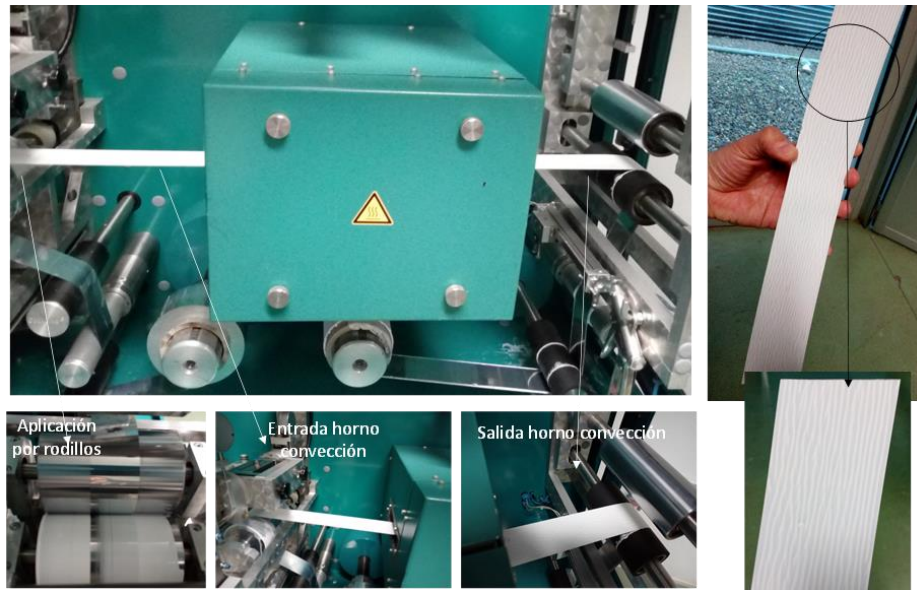


Figura 110. Aplicación de pintura por rodillos

La investigación se ha proseguido con una aplicación de la pintura blanca mediante la técnica de inmersión. Como se puede apreciar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la banda de acero se introduce en un recipiente que contiene la pintura y se ajusta el espesor de la misma variando el intervalo entre los dos rodillos de acero inoxidable.

La banda de acero galvanizado ha sido tensada a una presión de 20 N. La temperatura del horno de convección ha sido fijada a 120 °C. Durante los ensayos se ha variado tanto la velocidad de la banda como la presión entre los rodillos. Como se puede apreciar en la Figura 111, un intervalo demasiado pequeño entre los dos rodillos tiene por consecuencia un aspecto heterogéneo de la pintura similar al obtenido por la técnica de aplicación por rodillos. Como lo enseña la Figura 111, al abrir ligeramente el intervalo entre los rodillos, la pintura se aplicó de forma más homogénea pero con un evidente sobre espesor. De la misma forma que lo explicado anteriormente, sería necesario disminuir la viscosidad de la pintura para poder reducir el espesor y mejorar el aspecto superficial.



Figura 111. Aplicación de pintura por inmersión

Finalmente, se ha probado la técnica de *slot-die*. Como se puede apreciar en la figura siguiente dicha técnica consiste en una aplicación de la pintura a través de una rendija de anchura controlada, que al avanzar el sustrato a una velocidad constante, se forma una película de pintura de espesor uniforme.

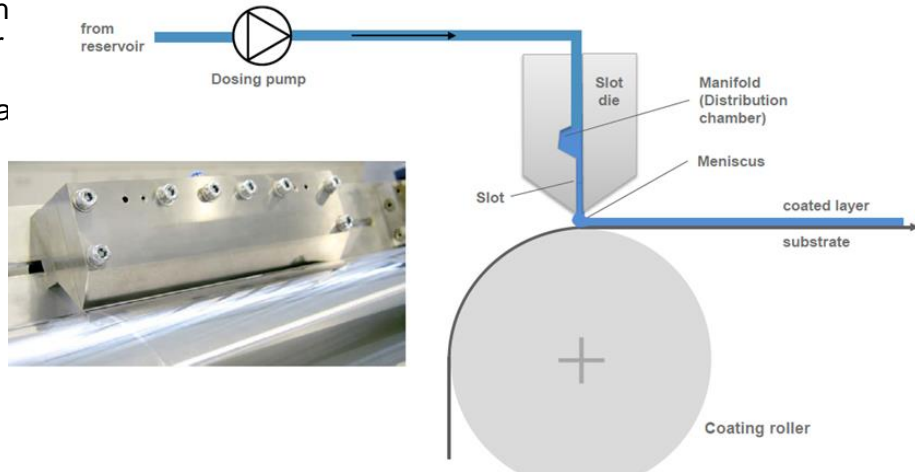


Figura 112. Esquema del principio de la técnica slot-die

La figura anterior muestra el modo de aplicación en la *Smartcoater150*. La banda de acero galvanizado ha sido tensada a una presión de 20 N. La temperatura del horno de convección ha sido fijada a 120 °C. El ancho de rendija del cabezal de *slot-die* ha sido de 70 μm y la velocidad de banda se fijó a 0,5 m/min después de comprobar la uniformidad del recubrimiento en la salida del horno de convección. Se puede apreciar un aspecto mucho más uniforme respecto a las otras dos técnicas empleadas.

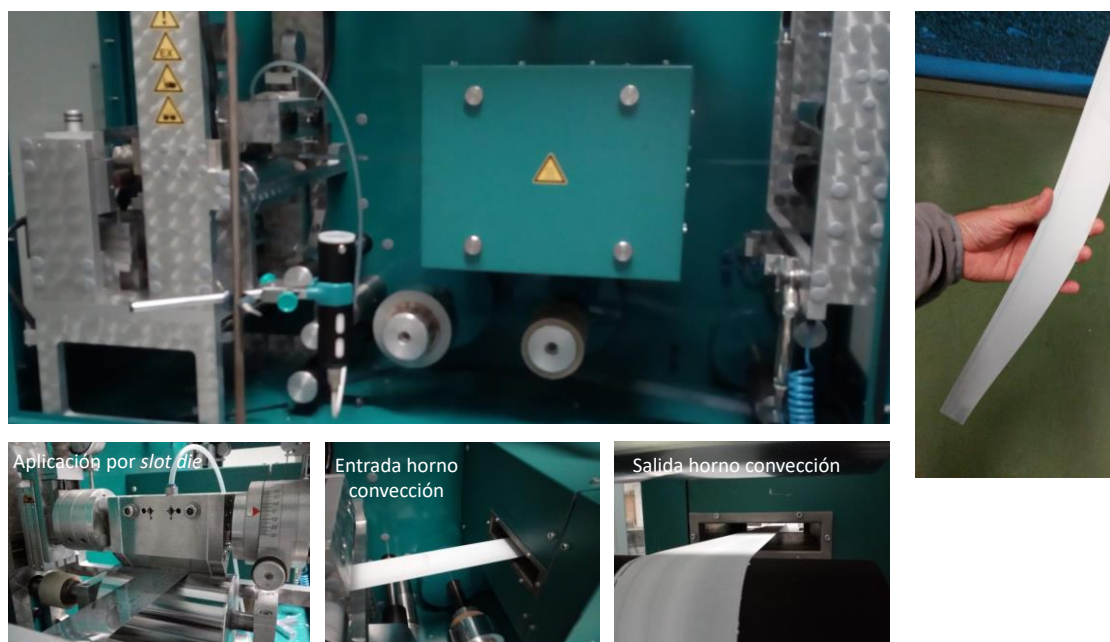


Figura 113. Aplicación de pintura por slot-die

A continuación, se ha aplicado la capa incluyendo los pigmentos fosforescentes a dos concentraciones: 33% y 45%. Finalmente, se aplicó una capa de barniz de protección. La figura siguiente muestra el aspecto superficial uniforme de los dos sistemas tri-capa. La Tabla 76 recoge los espesores de los dos sistemas. Se puede apreciar la baja desviación estándar, lo cual demuestra una buena homogeneidad de los recubrimientos.

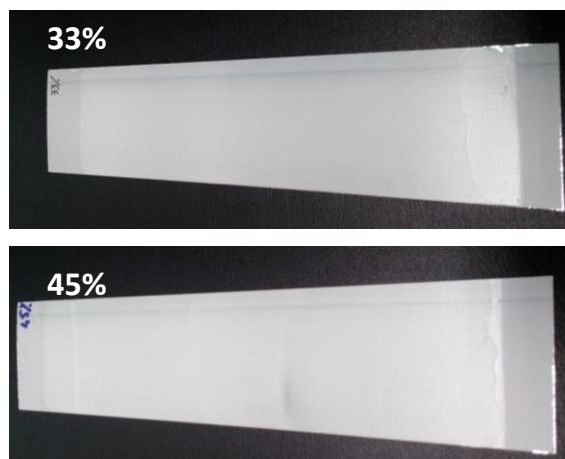


Figura 114. Sistemas tri-capa con dos concentraciones de pigmentos; 33% y 45%.

Tabla 76. Espesores de los sistemas tri-capa

Sistemas	Pintura blanca (μm)	+ barniz con fosforescentes (μm)	+ barniz protector (μm)
33%	$21,8 \pm 1,4$	$37,2 \pm 1,8$	$41,7 \pm 0,7$
45%	$21,8 \pm 1,4$	$41,4 \pm 2,0$	$45,9 \pm 2,3$

A continuación, se ha procedido a evaluar la adherencia de los dos sistemas después de realizar 20 ciclos de doblado en tracción y compresión sobre un cilindro de 7,5 cm de diámetro (diámetro mínimo habitual en líneas de *roll-to-roll*) a fin de simular lo que tendría que sufrir la banda tras ser recubierta. Como se observa en la figura siguiente, la adherencia es correcta, teniendo en cuenta que no se ejerció un proceso de limpieza óptimo antes de la aplicación de la pintura. En la Tarea 3, se prevé una adherencia perfecta de la pintura ya que la línea piloto de recubrimiento dispone de una sección de desengrase previo a la etapa de recubrimiento.

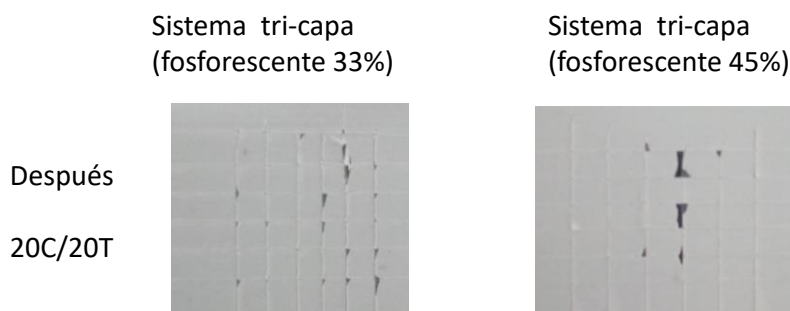


Figura 115. Evaluación de la adherencia tras 20 ciclos de compresión / tracción

La calidad de la tri-capa, tras los ensayos de doblado, se ha comprobado mediante un estudio de comportamiento dieléctrico. Para ello, se ha depositado unos contactos metálicos de Ag mediante evaporación térmica (Pfeiffer, Classic 500) sobre la tri-capa. A continuación, se ha aplicado un voltaje (entre 0 y 53V DC) entre el sustrato de acero galvanizado y el contacto de Ag. Como lo enseña la Figura 116, no se ha producido ninguna rotura dieléctrica de la tri-capa durante el ensayo, signo de que no hubo deterioro de la tri-capa (p.e. formación de grietas) durante los ensayos de doblado.

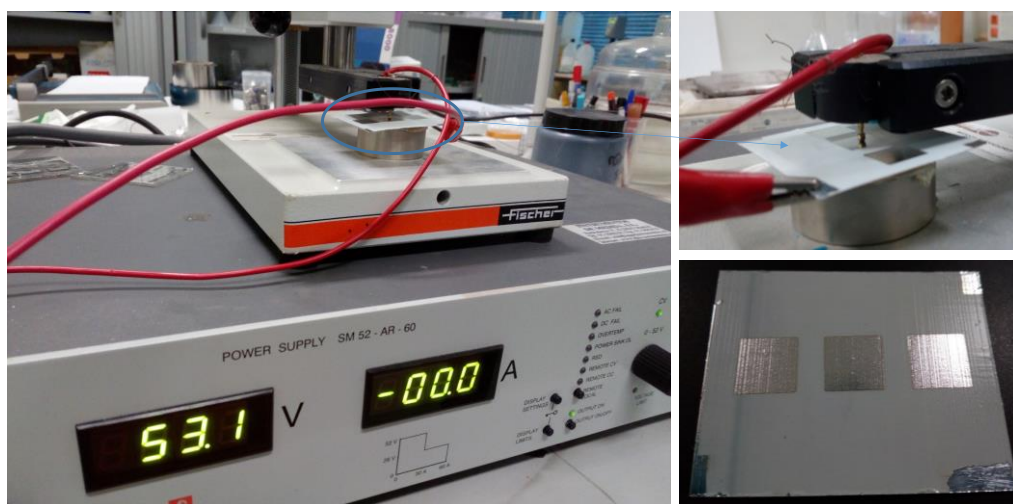


Figura 116. Comportamiento dieléctrico de la tri-capa

La Figura 117 muestra dos muestras de los sistemas tri-capa con 33% y 45% de concentración en pigmentos fosforescentes. Las muestras han sido iluminadas, así como una muestra de referencia (trozo de cartulina _ señal de seguridad), con luz natural durante 4 h antes de ser introducidas en una sala con oscuridad total. Las fotos se realizaron en intervalos de 5 minutos. Se puede observar que la muestra con 45 % aguanta ligeramente más que la muestra con 33%. Ambas muestras tienen una

luminancia muy inferior a la muestra de referencia. La luminancia de las dos muestras es muy parecida a la obtenida anteriormente (Sistema A33% y A45%).

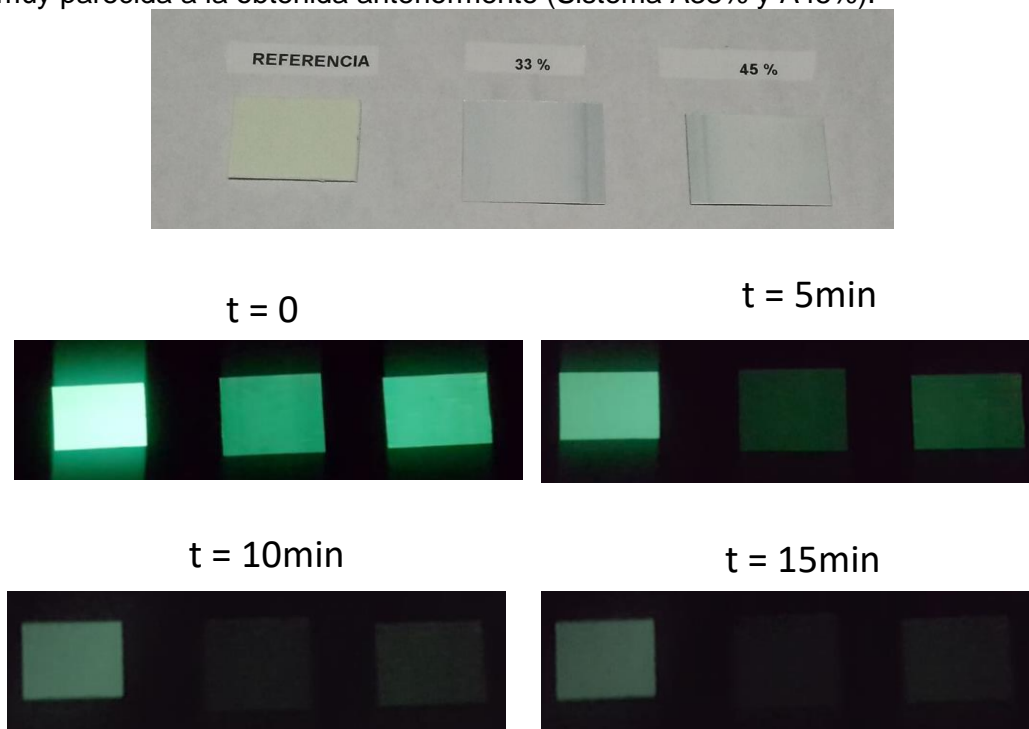


Figura 117. Ensayos de luminancia. Sistemas tri-capa 33% y 45%

Considerando la muestra del sistema tri-capa '45%' se ha realizado un estudio elemental en profundidad mediante uso de la técnica de GD-OES empleando una fuente rf. Las condiciones de arrancado han sido de 14W para la potencia de la fuente rf y de 900V para los tubos fotomultiplicadores. Inicialmente, se ha adquirido el perfil cualitativo en profundidad y, después de desarrollar un método de calibración, se ha obtenido el perfil cuantitativo en profundidad convirtiendo intensidades de señal en concentraciones y tiempo de arrancado en profundidad.

Como se puede apreciar en el perfil cuantitativo de la Figura 118, la señal de Al muestra una buena homogeneidad de repartición dentro del recubrimiento. Luego, se pueden observar un aumento de las señales de Ti y Mg, ambos elementos son componentes de la pintura blanca. A continuación, el pico de Zn corresponde al recubrimiento de galvanizado y, finalmente, sube la señal de Fe del acero. Si nos referimos a los espesores de capa, podemos calcular un espesor total entorno a 60 μm de la tri-capa, algo alejado al valor obtenido mediante uso del medidor de espesor (45,9 μm). Eso se puede deber en parte a la gran complejidad del sistema a analizar, dado que combina una ancha capa aislante y capa metálica lo cual provoca imprecisiones en la forma de arrancado.

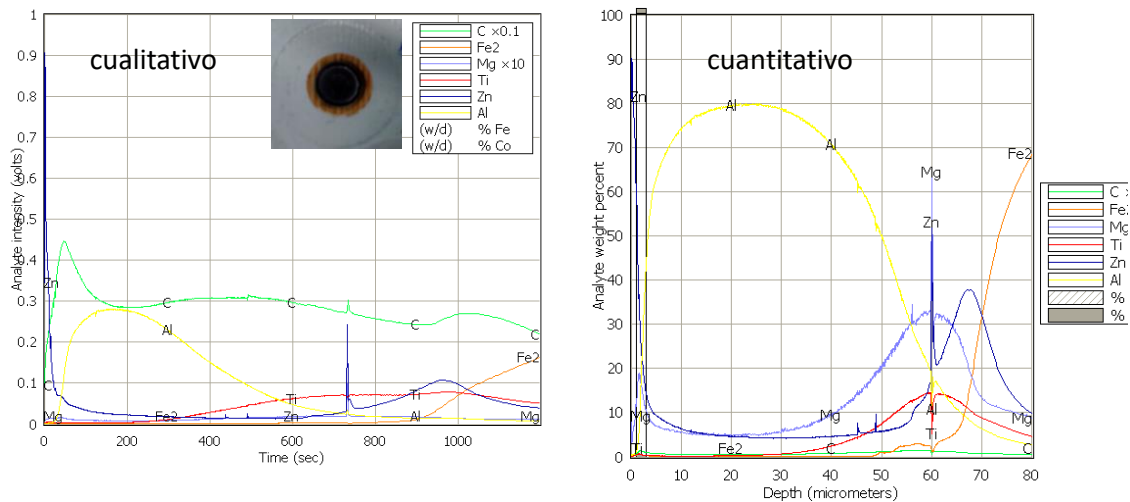


Figura 118. Perfiles cualitativo y cuantitativo en profundidad del sistema tri-capa '45%'

3.3 VALIDACIÓN DE LOS NUEVOS RECUBRIMIENTOS AVANZADOS (HITO 3)

En este hito se pretende realizar el escalado y la adaptación de los nuevos recubrimientos desarrollados para su aplicación en continuo por coil-coating.

3.3.1 Escalado y validación técnica en línea piloto de recubrimiento

Esta tarea ha consistido en poner a punto el sistema de aplicación por rodillos para las aplicaciones concretas de este proyecto, así como las dos técnicas que se emplearán para las etapas de secado (convección e IR).

El equipo de aplicación por rodillos consiste en cuatro rodillos, según se muestra en la Figura 119. Los parámetros modificables son distancia (presión) entre rodillos, sentido de giro y velocidad de los mismos. Los sentidos de giro normalmente utilizados son los que aparecen en el esquema para una aplicación en reverse (aplicación de la pintura en sentido contrario al desplazamiento de la muestra). Si cambiamos de sentido el rodillo de transporte conseguiremos una aplicación en "directo".

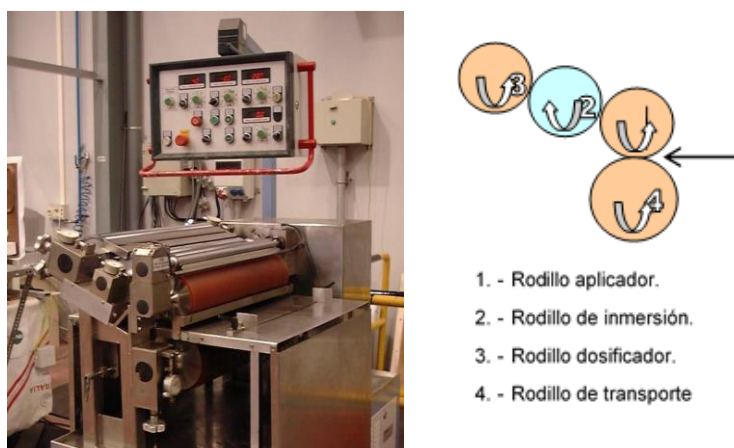


Figura 119. Sistema Roll-coater

Las etapas de secado se realizarán mediante uso de las técnicas de convección o IR (Figura 120). El horno de convección de 8,5 m de largo consta de 4 zonas de calentamiento en serie de programación independiente lo que permite un tratamiento térmico en movimiento. La velocidad de transporte se puede variar entre 0.1 m/min y 10 m/min y la temperatura máxima de programación del horno es de 300 °C. Por otro lado, se llevarán a cabo también curados mediante la técnica de IR. Para ello, se dispone de 8 lámparas de 2 KW cada una, las cuales pueden ser aproximadas hasta una distancia de 7 cm respecto al sustrato.



Figura 120. Hornos de convección y de IR

Empleando un acero de baja rugosidad así como un barniz de prueba (al no disponer en ese momento de suficiente materia prima de pintura fosforescente y de sol-gel), se ha realizado el estudio de parametrización necesario para la futura aplicación de los sistemas de pintura fosforescentes y de sol-gel. En particular, y como lo indica la figura siguiente, se han comparado las aplicaciones en modo “directo” y modo “reverse”. En modo “directo” se aconseja tener la misma velocidad de rodillo de aplicación y transporte, mientras que en modo “reverse” el rodillo aplicador tiene que tener una velocidad doble. Los gramajes obtenidos en las muestras de acero han sido determinados por diferencia de pesada antes y después de la aplicación del barniz.

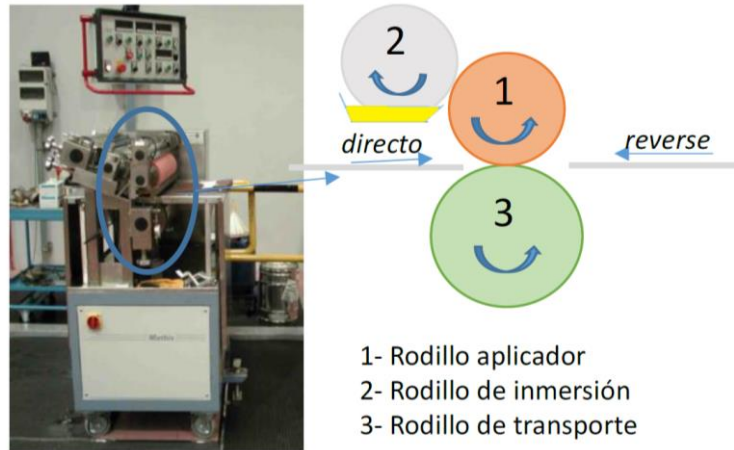
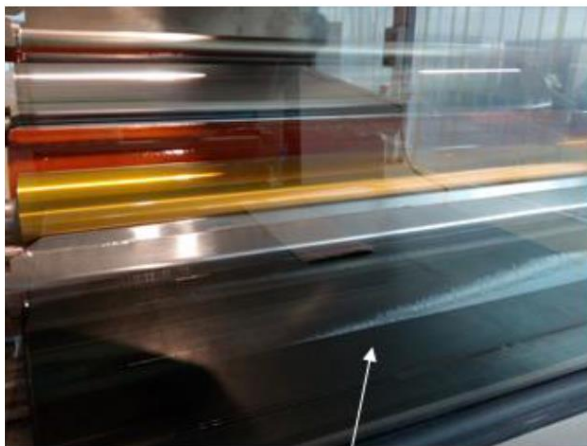


Figura 121. Esquema del aplicador reversible a rodillos de la Línea Piloto de Recubrimientos.

En este equipo, el rodillo de inmersión toma el barniz de una bandeja que contiene el producto y lo transfiere al rodillo aplicador. El sustrato de acero se introduce entre el rodillo de transporte (el cual traslada la lámina en la dirección que se indica en la figura anterior) y el rodillo aplicador que es el que deposita el barniz sobre la muestra.



Rodillo aplicador



Rodillo inmersión

Figura 122. Rodillos con barniz

Los gramajes de barniz sobre las muestras se han ajustado con una adecuada relación de presiones y velocidades de los rodillos. Como principal conclusión, se ha observado

que en condiciones óptimas de trabajo el modo reverse ha mostrado un gramaje 4 veces mayor que el conseguido con el modo directo.

Por otro lado, se ha optimizado el método de desengrase de cara al proceso en continuo, intentando minimizar la concentración de nanofluido requerida y mejorando su eficacia desengrasante mediante la adición de sistemas limpiadores alcalinos comerciales. Posteriormente, se ha realizado un ensayo preliminar de desengrase en continuo por aspersión previo a la aplicación del recubrimiento para corroborar los resultados obtenidos a nivel laboratorio.

3.3.1.1 Optimización de la etapa de desengrase

En tareas anteriores (T1.3) se evaluó el comportamiento de los nanofluidos escogidos para cada sustrato y su eficacia como desengrasantes cuando estos son aplicados mediante la técnica de aspersión. Se determinó que de todos los nanofluidos objeto de estudio, atendiendo a su eficacia, disponibilidad comercial y viabilidad económica de cara al proceso industrial, se continúa con el estudio de Ludox HS30 para sustratos de acero al carbono y Ludox SM para sustratos de acero galvanizado.

Pruebas por inmersión en laboratorio

A partir de los resultados obtenidos, se pasó a optimizar el método de desengrase de cara al proceso industrial con el objetivo de disminuir costes, intentando minimizar la concentración requerida de nanofluido, y mejorando su poder desengrasante mediante la adición de sistemas limpiadores alcalinos comerciales.

El estudio consistió en comparar:

- Distintas concentraciones de los nanofluidos seleccionados para cada sustrato.
- Comportamiento de una disolución del nanofluido correspondiente a una determinada concentración frente al de un sistema nanofluido + limpiador alcalino
- Una vez determinada la condición óptima con los nanofluidos ya seleccionados para cada sustrato, se repitió el mejor resultado con un nuevo nanofluido de menor coste, con el fin de verificar que cumple los requisitos establecidos para un correcto desengrase

De esta forma, se comprobará si es viable reducir la concentración del nanofluido a emplear y si es posible mejorar su eficacia de desengrase a pesar de disminuir la concentración del mismo, teniendo en cuenta los ya descritos criterios de medida del ángulo de contacto con el agua así como la medida de la energía superficial.

El método de desengrase seguido consta de dos etapas, iguales para ambos sustratos: en primer lugar, el frote de la chapa con acetona y posteriormente, la inmersión de la chapa en el baño correspondiente con agitación mediante ultrasonidos durante 10 minutos. Toda esta optimización se ha llevado a cabo a escala de laboratorio.

En cuanto al sistema limpiador alcalino utilizado, se trata de una tecnología de limpieza industrial que consta de dos elementos:

- a) **Bonderite C-AK: limpiador** para el pretratamiento de metales bicomponente, viscoso y ligeramente **alcalino**. Está diseñado específicamente para el desengrase de todo tipo de metales, incluidas piezas con superficies pulidas y alta reflectividad.
- b) **Bonderite C-AD: tensioactivo** con poder humectante y detergente. Se utiliza como aditivo para baños de desengrase tanto por aspersión como mixtos (aspersión-inmersión). Consigue mejorar la eficacia de limpieza del limpiador alcalino disminuyendo el tiempo de tratamiento e incrementando la humectabilidad.

Las concentraciones de cada producto (Bonderite C-AK y Bonderite C-AD) se mantienen constantes en este estudio y se ajustaron a la mitad de concentración especificada por el fabricante con el fin de reducir costes, esto es:

- 10 g/L de Bonderite C-AK
- 1 g/L de Bonderite C-AD

Así, se ha diseñado una batería de casos de estudio. Para una temperatura fija del baño de inmersión (60 °C en ambos sustratos) se ensayan tres concentraciones del nanofluido que aplica para cada acero base (N1 para sustratos de acero al carbono y (N2) para sustratos de acero galvanizado), al 10, 5 y 1% y se estudia su poder desengrasante con y sin el sistema limpiador alcalino antes mencionado.

Por otra parte, a posteriori, se verificó a partir de los resultados obtenidos para este conjunto de ensayos, que un nuevo nanofluido, en adelante, nanofluido N, con las mismas características que los anteriores pero menor coste y más disponibilidad, cumplía con los requisitos establecidos para el desengrase, con el objetivo de emplear este último de cara al proceso industrial. Por tanto, finalmente, se han llevado a cabo 7 casos de estudio para cada sustrato, que quedan resumidos en la tabla siguiente.

Tabla 77. Resumen de los métodos de desengrase estudiados

Sustrato	T baño (°C)	Nanofluido	Concentración nanofluido ⁽¹⁾ (% dilución)	Concentración Bonderite C-AK (g/L)	Concentración Bonderite C-AD (g/L)	Caso de estudio
CRS/G	60	N1/N2	10	-	-	1
				10	1	2
			5	-	-	3
				10	1	4
			1	-	-	5
				10	1	6
		N	10	10	1	7

⁽¹⁾Cabe señalar que las concentraciones indicadas representan el porcentaje de dilución efectuado respecto al nanofluido en estado de recepción, cuya concentración de nanopartículas de sílice (SiO₂) es del 30%. La equivalencia entre ambas concentraciones se presenta en la Tabla 78.

Tabla 78. Equivalencia entre las concentraciones de nanofluido empleadas para los ensayos y la concentración de nanopartículas de SiO₂

Nanofluido	Concentración nanofluido (% dilución)	Concentración de SiO ₂ NPs (% peso)
N1	10	3
	5	1,5
	1	0,3
N2	10	3
	5	1,5
	1	0,3

Medida del ángulo de contacto con el agua

Se ha medido el ángulo de contacto con el agua para los sustratos de acero desnudo y galvanizado tratadas con los nanofluidos según las condiciones de desengrase mencionadas anteriormente. Al igual que en las tareas anteriores, los ángulos de contacto se han determinado por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics).

En todos los casos se depositaron gotas de 1 µL de volumen. El ángulo de contacto se calculó por medio del método de las tangentes, que consiste en aplicar tangentes en las intersecciones del contorno de la gota y la línea de base.

Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica y se ha registrado su variación durante los 5 primeros segundos de contacto, para verificar los posibles cambios en su comportamiento a lo largo del tiempo. El registro de análisis representativos durante la medición, así como la evolución del ángulo de contacto con el agua durante los 5 primeros segundos pueden verse en la figura siguiente a modo de ejemplo.

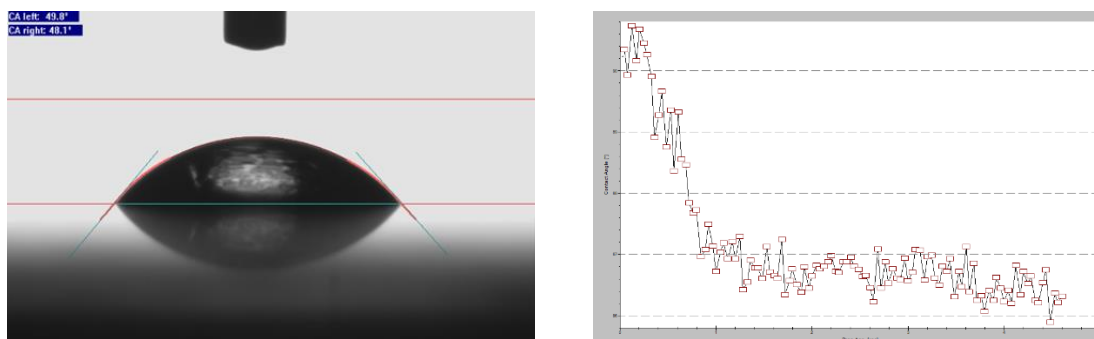


Figura 123. Ángulo de contacto con agua (izda.) y evolución del mismo con el tiempo (dcha.)

Se realizaron tres réplicas por muestra y condición de desengrase. Los resultados que se recogen a continuación representan la media de estos tres valores.

Tabla 79. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados por inmersión

Caso de estudio	CRS	Ángulo de contacto medio con agua (°)	G	Ángulo de contacto medio con agua (°)
1	CRS-1	33,5	G-1	53,9
2	CRS-2	16,8	G-2	16,2
3	CRS-3	57,3	G-3	76,5
4	CRS-4	47,8	G-4	67,9
5	CRS-5	90,8	G-5	88,9
6	CRS-6	51,4	G-6	105,0
7	CRS-7	47,9	G-7	33,4

El proceso de desengrase considerado más eficiente será el que presente los **valores más bajos** de ángulo de contacto, lo que se traduce en una buena “mojabilidad” de la superficie. En el caso de las muestras de acero al carbono, se obtienen valores de ángulo de contacto muy buenos para los casos de estudio 1 y 2, coincidiendo con la concentración de nanofluido más alta de este estudio, 10%. Además, se advierte una mejora muy significativa al añadir el sistema alcalino de desengrase. Para los sustratos de acero galvanizado, se obtienen resultados similares, aunque la mejora respecto a no emplear el desengrase alcalino es mucho más notable.

Por tanto, atendiendo únicamente al criterio del ángulo de contacto, el método más eficaz es en ambos casos el 2: concentración de nanofluido del 10% y adición del sistema de desengrase alcalino.

Como cabía esperar, la concentración de nanofluido y el poder de limpieza son directamente proporcionales, de manera que si disminuye la concentración del nanofluido también lo hará el poder de desengrase. A pesar de ello a concentraciones de nanofluido del 10%, mediante la adición del sistema de desengrase alcalino se consiguen aumentar el valor del ángulo de contacto. Estos resultados permiten reducir notablemente el volumen de nanofluido empleado, lo que supone una reducción importante en costes de cara al proceso industrial, incrementando de forma notable el grado de limpieza.

Medida de la tensión superficial

Para determinar la energía superficial, se requiere el valor del ángulo de contacto entre el sustrato una vez limpio y otro fluido de referencia además del agua. En este caso, se ha empleado el ángulo de contacto de la formamida para los sustratos preparados en las condiciones anteriormente mencionadas. Al igual que para el ángulo de contacto con agua, en todos los casos se han depositado gotas de 1 μ L de volumen.

El método seleccionado para la medida de la energía superficial ha sido el método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble), que es de aplicación universal para todo tipo de sustratos. Como en el caso anterior, representan la media de tres medidas para cada método. Ejemplos del registro de análisis representativos durante la medición se muestran a continuación.

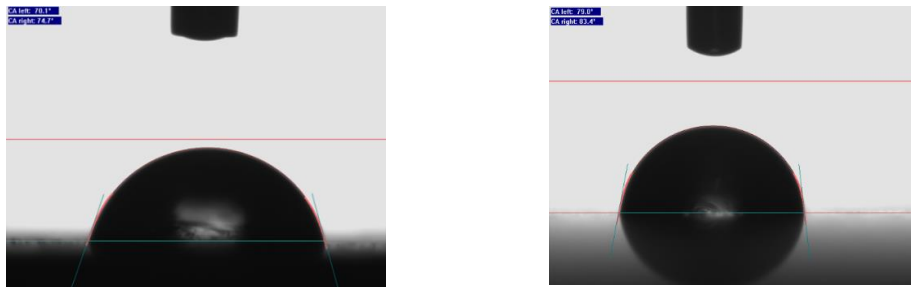


Figura 124. Ángulo de contacto formamida para dos condiciones distintas de desengrase

De cara a validar los resultados obtenidos mediante la técnica del ángulo de contacto, se llevó a cabo también la medida de la energía superficial para cada uno de los casos objeto de estudio. A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la energía superficial según los casos 1 a 7 para cada sustrato empleado, así como los valores numéricos.

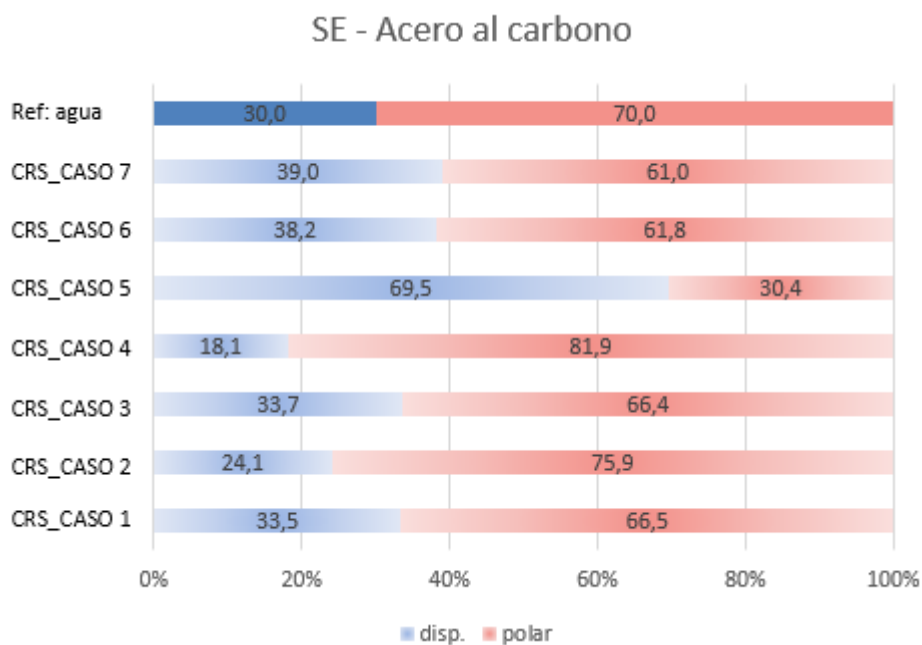


Figura 125. Descomposición de energía superficial de la chapa de acero al carbono desnudo desengrasada con el nanofluido (N1 para los casos 1 a 6, y N para el caso 7), mediante inmersión para los distintos casos con y sin desengrase alcalino, respecto a la tensión superficial del agua

SE - Galvanizado

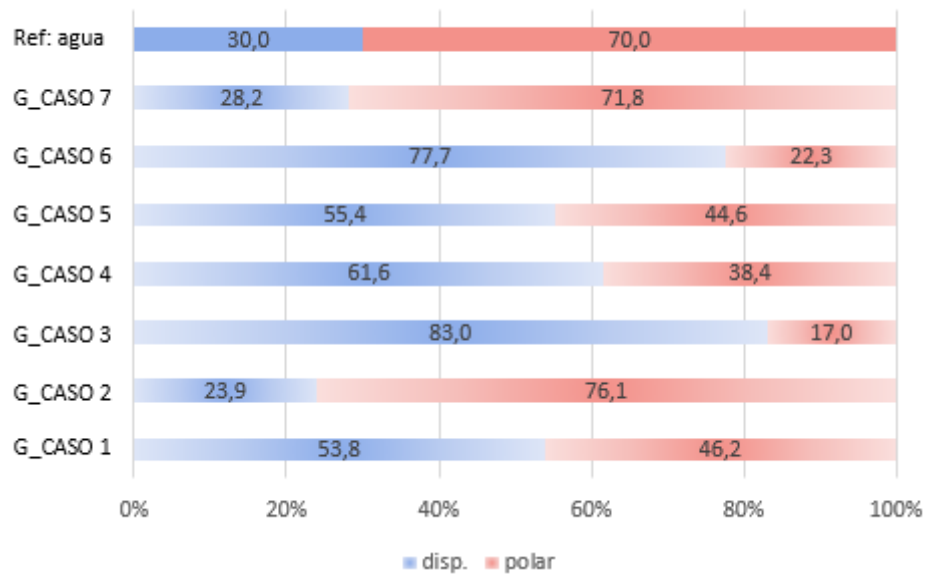


Figura 126. Descomposición de energía superficial de la chapa de acero galvanizado desengrasada con el nanofluido (N2 para los casos 1 a 6 y N para el caso 7), mediante inmersión para los distintos casos con y sin desengrase alcalino, respecto a la tensión superficial del agua

Tabla 80. Resultados de energía superficial para las chapas mediante inmersión con/sin desengrase alcalino

	Sustrato-método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Comp. dispersiva (mN/m)	Comp. dispersiva (%)	Comp. polar (mN/m)	Comp. polar (%)
Acero al carbono	CRS_caso 1	61,2	20,5	33,5	40,7	66,5
	CRS_caso 2	70,0	16,9	24,1	53,2	75,9
	CRS_caso 3	43,2	14,6	33,7	28,7	66,4
	CRS_caso 4	51,9	9,4	18,1	42,5	81,9
	CRS_caso 5	20,9	14,5	69,5	6,4	30,4
	CRS_caso 6	48,3	18,5	38,2	29,9	61,8
	CRS_caso 7	51,1	19,9	39,0	31,2	61,0
Acero galvanizado	G_caso 1	48,7	26,2	53,8	22,5	46,2
	G_caso 2	70,2	16,9	23,9	53,5	76,1
	G_caso 3	38,7	32,1	83,0	6,6	17,0
	G_caso 4	38,1	23,5	61,6	14,6	38,4
	G_caso 5	20,2	11,2	55,4	9,0	44,6
	G_caso 6	12,9	10,0	77,7	2,9	22,3
	G_caso 7	61,3	17,3	28,2	44,0	71,8
<i>Valor de referencia del agua</i>		72	21,6	30	50,4	70

Atendiendo a las medidas de energía superficial, se considera que un método de limpieza es bueno cuanto mayor sea su valor y además, la relación entre sus componentes dispersiva y polar es lo más parecida posible a las del agua (30% parte dispersiva – 70% parte polar).

Como se puede ver en las figuras anteriores, el caso 2, que resultó ser el óptimo de acuerdo con el método del ángulo de contacto, también proporciona los valores más adecuados en términos de energía superficial. Además, también se observa que cuando se adiciona el sistema de desengrase alcalino (casos 2, 4, 6 y 7) se advierte una mejora significativa en la relación entre las componentes dispersiva y polar que cuando se emplea únicamente el nanofluido a la misma concentración (casos 1, 3 y 5). El nanofluido N (caso 7) proporciona valores adecuados en términos de energía superficial para ambos sustratos.

Se puede concluir que la combinación de nanofluido en la proporción adecuada y desengrasante alcalino comercial ofrece los mejores resultados del presente estudio. En particular, el nanofluido N estudiado a posteriori, proporciona resultados aceptables en términos de ángulo de contacto y muy buenos en base al criterio de energía superficial. Por tanto, puede ser considerado para ambos sustratos de cara al proceso industrial, en combinación con el desengrasante alcalino descrito en este estudio.

Por tanto, y en vista de los resultados obtenidos se ha decidido realizar una prueba en el equipo de aspersión de laboratorio con este nuevo nanofluido en a una concentración del 1% y en presencia del desengrase alcalino. Se ha decidido estudiar el comportamiento a baja concentración del nanofluido N por aspersión con el objetivo de minimizar costes teniendo en cuenta las grandes cantidades de materias primas necesarias para la prueba en planta piloto a escala semi-industrial.

Prueba con el nanofluido N por aspersión en laboratorio

El método de desengrase seguido en este caso consta de dos etapas iguales para ambos sustratos, el frote con acetona y el posterior desengrase por aspersión. Para este proceso de aspersión se han empleado las condiciones óptimas descritas en la tarea T1.3. Se ha seleccionado una presión de trabajo de 3 bar y una distancia boquilla-chapa de 5 cm. Se han realizado pruebas a 1 y 10 pasadas y se comprobó la eficacia del desengrase mediante medidas del ángulo de contacto y de la energía superficial. La disolución utilizada en el equipo de aspersión es la comercial utilizada en tareas anteriores (Bonderite C-AK y Bonderite C-AD) cuyas concentraciones se ajustaron a la mitad de concentración especificada por el fabricante con el fin de reducir costes, adicionando esta vez el nanofluido N en una concentración del 1%. En la tabla siguiente podemos ver los diferentes casos estudiados.

Tabla 81. Tabla resumen de los métodos de desengrase estudiados

Sustrato	Frote acetona	Nanofluido	Concentración nanofluido (% dilución)	Tª baño (°C)	Presión (bar)	Distancia (mm)	Pasadas	Caso de estudio
CRS/G	SI	N	1	60	2	5	1	1
							10	2

Se ha medido el ángulo de contacto con el agua para los sustratos de acero desnudo y galvanizado tratadas con el nanofluido N y con las condiciones de desengrase mencionadas anteriormente. Al igual que en los casos anteriores, los ángulos de

contacto se han determinado por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics). El procedimiento seguido es el mismo que el utilizado en los casos anteriores.

Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica y se ha registrado su variación durante los 3 primeros segundos de contacto, para verificar los posibles cambios en su comportamiento a lo largo del tiempo. Se realizaron tres réplicas por muestra y condición de desengrase. Los resultados que se recogen a continuación representan la media de estos tres valores.

Tabla 82. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados por aspersion

Caso de estudio	CRS	Ángulo de contacto medio con agua (°)	G	Ángulo de contacto medio con agua (°)
1	CRS	38.05	G	66.54
2	CRS	39.22	G	45.87

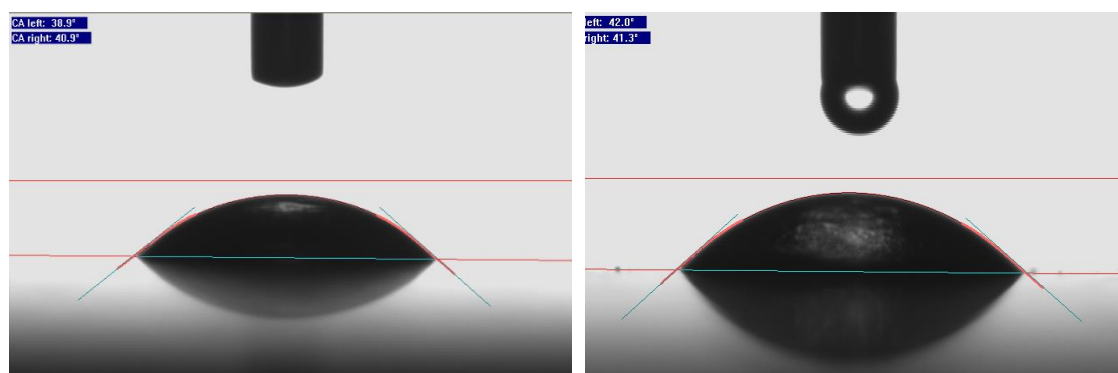


Figura 127. Ángulo de contacto con el agua para el caso 2 de CRS (izda) y Galvanizado (dcha)

Se ha medido la tensión superficial de los sustratos tratados con el nanofluido. Como en casos anteriores se ha seleccionado el método método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble). Los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla siguiente:

Tabla 83. Energía superficial para sustratos tratados por aspersion

Sustrato-método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Comp. dispersiva (mN/m)	Comp. dispersiva (%)	Comp. polar (mN/m)	Comp. polar (%)
CRS-1	58.51	22.39	38.27	36.12	61.73
CRS-2	57.62	21.68	37.63	35.94	62.37
G-1	38.61	22.53	58.35	16.08	41.65
G-2	52.46	18.33	34.94	34.13	65.06

Observando los resultados anteriores podemos concluir que tanto los sustratos de acero desnudo como de galvanizado tratados por aspersion con 10 pasadas (caso 2) con el nanofluido N al 1% dan resultados adecuados en términos de ángulo de contacto con el agua así como de energía superficial. En la figura siguiente podemos ver la distribución de las componentes dispersiva y polar. Esta distribución se aproxima mucho a la del agua que tomamos como referencia excepto en la muestra de acero galvanizado tratado con una sola pasada.

En realidad a nivel planta piloto o industrial la muestra pasaría por varias tandas de aspersores, por lo que las pruebas realizadas en laboratorio en 10 pasadas (caso 2) se asemejan mas a la realidad de una planta industrial.

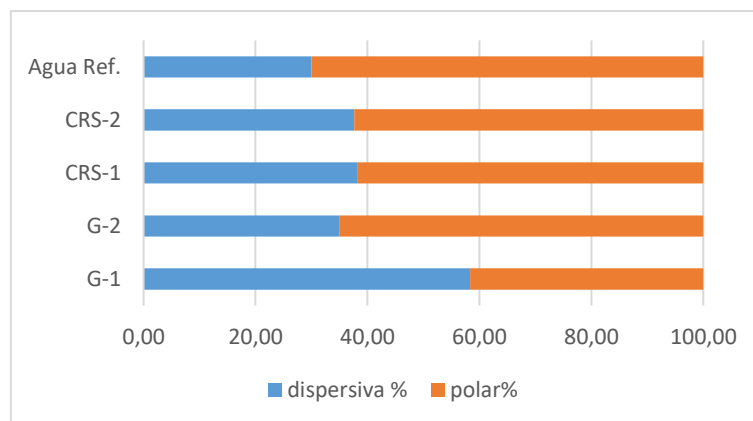


Figura 128. Descomposición de energía superficial de las muestras tratadas con el nanofluido N por aspersion con desengrase alcalino a 1 y 10 pasadas respecto a la tensión superficial del agua.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos con este nanofluido por inmersión en laboratorio y a una concentración del 10% podemos observar que presentan valores similares y perfectamente válidos por lo que se ha seleccionado este nanofluido N a una concentración del 1% y en presencia de un medio alcalino para realizar la prueba a escala semi-industrial en la planta piloto de recubrimientos.

Prueba preliminar de desengrase por aspersion en continuo en planta piloto

Una vez obtenidas los parámetros óptimos a nivel laboratorio, se ha realizado una prueba en continuo en la planta piloto previo a la aplicación del recubrimiento para conocer los parámetros de ajuste necesarios en el equipo de aspersion y verificar el buen resultado de la etapa de desengrase. A partir de los resultados obtenidos anteriormente se considerado el nanofluido N para ambos sustratos de cara al proceso industrial, en combinación con el desengrasante alcalino.

Se realizaron varias pruebas de desengrase en continuo empleando el equipo de desengrase por aspersion incorporado en la planta piloto de recubrimientos con el objetivo de conocer los parámetros óptimos que permitan un correcto desengrase de la chapa metálica en continuo. La evaluación de la eficacia del desengrase se ha realizado como en casos anteriores según los criterios ya descritos anteriormente de medida del ángulo de contacto con el agua y de la energía superficial.

En la Figura 129 podemos observar el equipo de desengrase por aspersión. Este equipo o módulo de desengrase consiste principalmente en:

- Una sección de lavado por aspersión mediante solución acuosa a temperatura comprendida entre 55 y 60°C y rodillos escurridores a la salida de dicha sección con el objetivo de no contaminar la sección de aclarado. Tiempo total : 20 segundos
- Una sección de aclarado por aspersión y termostatizada a 30-35°C, con rodillos escurridores a la salida de dicha sección. Tiempo total 6 segundos
- Escurrido de la chapa mediante rodillos escurridores



Figura 129. Equipo de desengrase en continuo por aspersión

Se ha realizado una primera prueba con el equipo de aspersión y un limpiador alcalino comercial con el objetivo de ajustar los parámetros del equipo. Posteriormente se ha realizado el desengrase en continuo de un sustrato de acero galvanizado, en un primer paso con un limpiador alcalino comercial y en un segundo paso se ha añadido el nanofluido para poder comparar la eficacia del mismo.

Prueba inicial para ajuste de parámetros

En primer lugar se ha realizado una prueba inicial para ajustar los parámetros del equipo de desengrase en continuo por aspersión. Para ello se ha utilizado el sistema alcalino industrial utilizado anteriormente en las pruebas de laboratorio que consta de dos elementos Bonderite C-AK y Bonderite C-AD.

La cuba de desengrase del equipo tiene una capacidad de 1000 litros. Con el objetivo de minimizar el volumen de disolución alcalina empleada se han introducido en la cuba 14 garrafas de 25 litros para poder así trabajar finalmente con un volumen de disolución alcalina de 600 litros. Las concentraciones de cada producto de desengrase alcalino comercial se mantienen constantes en este estudio y se ajustaron a la mitad de concentración especificada por el fabricante con el fin de reducir costes, esto es:

10 g/L de Bonderite C-AK

1 g/L de Bonderite C-AD

Se ha enhebrado la bobina de acero galvanizado en la línea piloto de recubrimientos y se ha procedido al desengrase de la misma. En esta primera prueba de puesta en marcha se ha trabajado con una bobina de acero galvanizado de espesor 0.3mm. Se ha procedido al ajuste de los diferentes parámetros del equipo, obteniéndose un óptimo funcionamiento para una velocidad de la línea de 0.3 m/min. La temperatura del baño de desengrase se ha ajustado a 60°C. La presión en esta zona del equipo es de 2 bares y el caudal de 500 L/min. El aclarado se ha realizado con agua de red a una temperatura de 30°. La presión en la zona de aclarado es de 1.5 bares y el caudal de 150 L/min.

Se ha realizado una primera caracterización a pie de línea mediante tintas Dyne de tensión superficial con el fin de conocer en el momento y de manera aproximada la eficacia del desengrase. Se han realizado pruebas a la entrada y salida del equipo de desengrase por aspersion.

Esta es una medición sencilla, rápida y, de la tensión superficial. El proceso de medida consiste en depositar la tinta de test directamente sobre la superficie del material a verificar. Si en menos de 2 segundos la tinta se retrae y forma bolsas o gotas por separado, significa que la tensión superficial de la tinta es superior a la de la superficie del material. Se repite entonces la prueba con tinta de test de tensión superficial inferior, tantas veces como sea necesario hasta que no se produzca la retracción. El valor de tensión superficial de la superficie será un valor comprendido entre la tinta de la penúltima prueba -en que todavía se produjo retracción- y el de la última, en que ya no se retrajo la tinta. Según cual sea la diferencia de tensión superficial entre las muestras, se obtendrá una medida más o menos precisa.

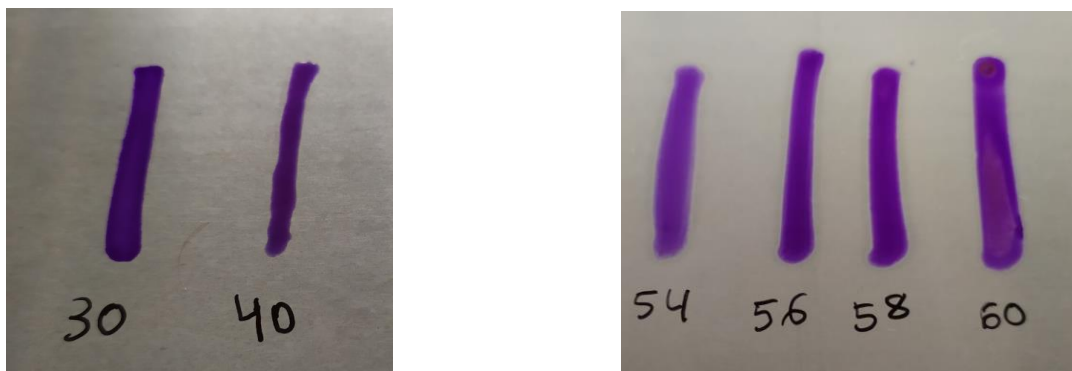


Figura 130. Tintas Dyne aplicadas en sustrato previo al desengrase (izda) y una vez desengrasado (dcha)

En la Figura 130 podemos ver que la tinta que no se retrae en el sustrato antes del desengrase es la de 30 mN/m, la de 40 presenta una retracción a los dos segundos de su aplicación. Por tanto su tensión superficial estaría en un valor comprendido entre 30 y 40 mN/m. Después del desengrase la tinta de 60 mN/m no se retrae. Al no disponerse de tintas de mayor tensión superficial se puede concluir que la tensión superficial del sustrato es superior

Prueba con nanofluidos

Una vez ajustados los parámetros de la línea se ha procedido al desengrase por aspersion en continuo de un tramo de una bobina de acero galvanizado. Para comprobar la eficacia de la adición de nanofluidos en primer lugar se ha procedido a desengrasar una parte de la bobina solamente con la disolución alcalina preparada como se ha comentado en el apartado anterior. Posteriormente se ha adicionado el nanofluido en una concentración del 1% y se ha desengrasado otro tramo de bobina. Se han caracterizado ambos tramos de bobina en términos de ángulo de contacto con el agua y tensión superficial.

Para la prueba final con nanofluidos se ha medido la eficacia del desengrase mediante la medida del ángulo de contacto con el agua y la tensión superficial. Tanto para la zona de la bobina desengrasada solamente con el sistema alcalino como para el tramo desengrasado con este sistema alcalino y la adición del nanofluido.

Medida del ángulo de contacto con el agua

Los ángulos de contacto se han determinado como en casos anteriores por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics). Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica en tres zonas diferentes de cada tramo. El registro de análisis representativos de la medición puede verse en la Figura 131. Los resultados se recogen en la Tabla 84.

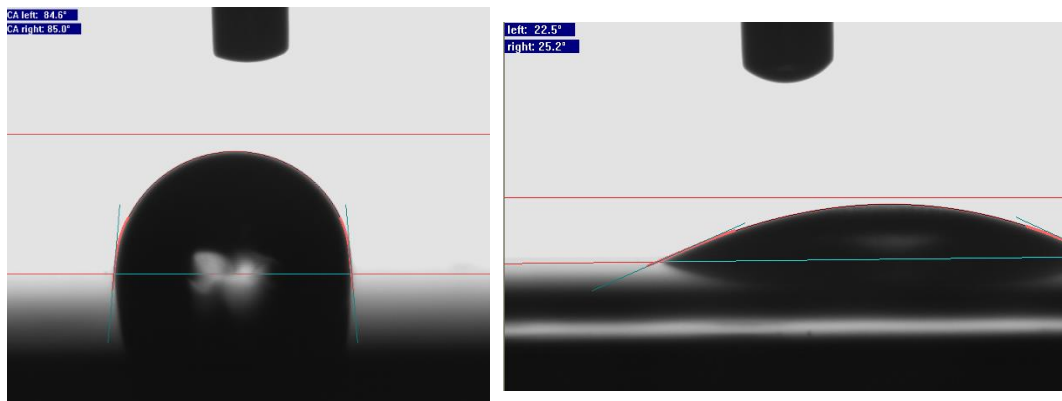


Figura 131. Ángulo de contacto con agua en muestra desengrasada por el sistema alcalino convencional (izda) y muestra desengrasada con nanofluidos.

Tabla 84. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados en continuo

Zona	Ángulo de contacto medio con agua (°)	
	Sistema alcalino	Sistema alcalino + nanofluidos
1	89.4	47.0
2	84.8	23.8
3	105.0	33.2
Media	93.1	34.7

El proceso de desengrase considerado más eficaz es el que presente valores más bajos de ángulo de contacto con el agua, lo que se traduce en una buena “mojabilidad” de la superficie. Como se puede observar en la tabla anterior, se ha comprobado que en el caso de trabajar en continuo, el proceso de desengrase con nanofluidos es más eficiente que el proceso tradicional alcalino como era de esperar.

Medida de la tensión superficial

De cara a validar los resultados obtenidos mediante la técnica del ángulo de contacto, se llevó a cabo también la medida de la energía superficial para cada uno de los casos objeto de estudio. Esta determinación se llevó a cabo de la manera descrita en los casos anteriores.

El método seleccionado para la medida de la energía superficial ha sido el método de OWRK (Owens-Wendt-Rabel y Kaelble), que es de aplicación universal para todo tipo de sustratos. Como en el caso anterior, representan la media de tres medidas para cada método. Ejemplos del registro de análisis representativos durante la medición se muestran a continuación.

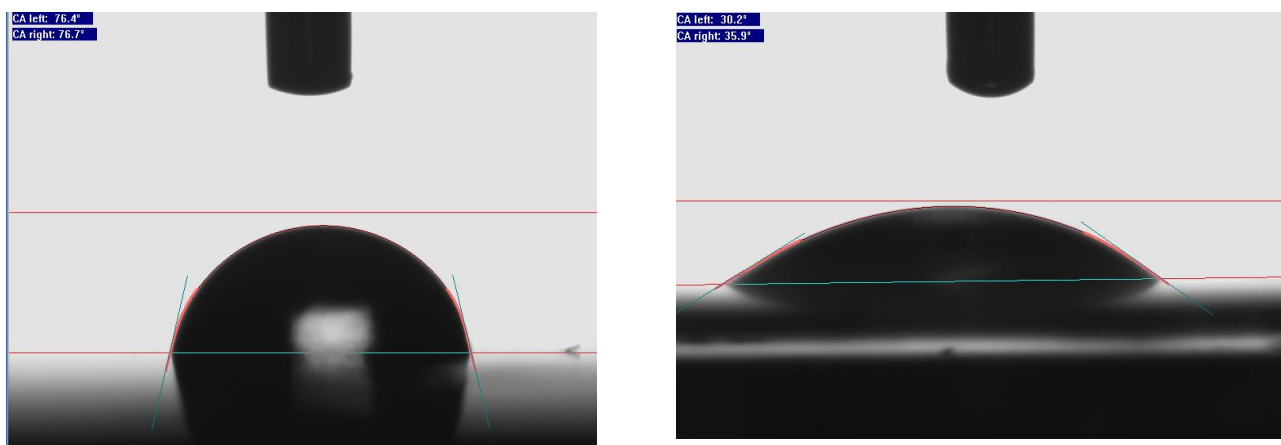


Figura 132. Ángulo de contacto formamida para muestra desengrasada por el sistema alcalino convencional (izda) y muestra desengrasada con nanofluidos.

A continuación se presentan los valores numéricos correspondientes a la energía superficial según el caso así como las gráficas correspondientes.

Tabla 85. Resultados de tensión superficial para muestras desengrasadas en continuo por aspersión

Método desengrase	Energía superficial (mN/m)	Comp. dispersiva (mN/m)	Comp. dispersiva (%)	Comp. polar (mN/m)	Comp. polar (%)
Desengrase alcalino	20.84	16.03	76.92	4.81	23.08
Desengrase alcalino + nanofluido	60.48	16.44	27.18	44.04	72.82

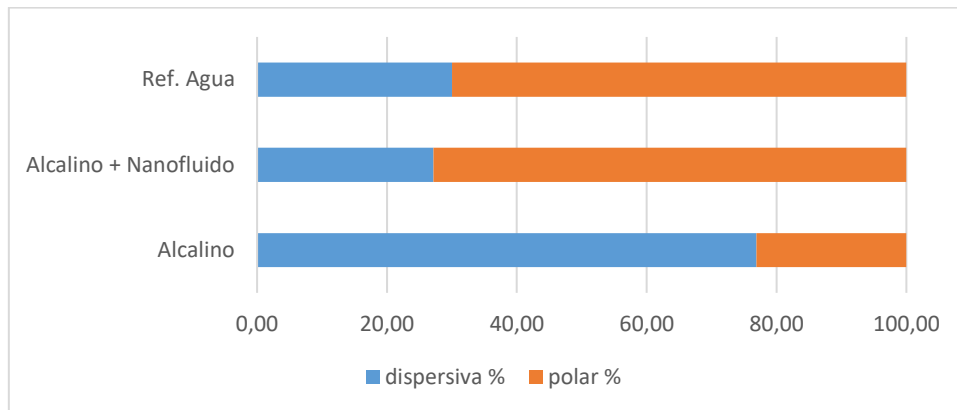


Figura 133. Descomposición de la energía superficial de una muestra desengrasada por el sistema alcalino convencional y muestra desengrasada con nanofluidos respecto a la tensión superficial del agua.

Atendiendo a las medidas de energía superficial, se considera que un método de limpieza es bueno cuanto mayor sea su valor y además, la relación entre sus componentes dispersiva y polar es lo más parecida posible a las del agua (30% parte dispersiva – 70% parte polar). Como puede observarse en la tabla anterior, los valores de energía superficial total son superiores para el método de desengrase alcalino + nanofluidos, proporcionando además una relación entre las componentes dispersiva y polar similar a la del agua. Por otro lado, dicho método de desengrase resultó ser óptimo también en términos de ángulo de contacto.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la adición del nanofluido N al 1% en un sistema de lavado alcalino comercial mejora la eficacia del desengrase alcalino por aspersion en continuo.

3.3.1.2 Escalado de la formulación de solgel. Pruebas en discontinuo.

Tras analizar en detalle los resultados previos del proyecto, en lo referente al recubrimiento funcional autolimpiable desarrollado por tecnología sol-gel, se ha verificado su potencial a diferentes escalas de laboratorio y su perfecta adaptabilidad a diversas técnicas de deposición, lo que permite contemplar de forma exitosa la extrapolación global del proceso (formulación, aplicación y curado) a nivel industrial.

Tal como ya hemos comentado con anterioridad, el carácter autolimpiable de un material es inversamente proporcional a su mojabilidad y se potencia al aumentar el ángulo de contacto de las gotas de agua sobre su superficie. La formulación desarrollada ha permitido, a nivel de laboratorio, modificar la mojabilidad superficial del sustrato de trabajo (acero galvanizado de baja rugosidad, DXD51-Z), transformando su comportamiento hidrofílico original en hidrofóbico, con un incremento del ángulo de contacto de partida de 30°.

Un efecto adicional al carácter autolimpiable del recubrimiento, que ha quedado ya recogido en la Memoria justificativa de la anualidad anterior, es la capacidad de protección que ejerce frente a la degradación superficial y a la corrosión, tal como se ha puesto claramente de manifestó en el ensayo de exposición a la intemperie. Todas estas premisas potencian el valor añadido de la capa desarrollada y fundamentan el interés de su proyección a gran escala.

Formulación Sol-gel

En la fase experimental previa, a escala de laboratorio, el volumen máximo de disolución sol-gel preparado ha sido de 76 ml aproximadamente, correspondiente a un factor de escalado de x5 en relación al volumen de la formulación de partida, Tabla 86. Este volumen se corresponde con el demandado por el equipo de recubrimiento “roll to roll” de COATEMA, utilizado en la fase final de escalado a nivel de laboratorio.

Centrándonos en la tarea que nos ocupa actualmente, para depositar el recubrimiento sol-gel en el equipo industrial de aplicación por rodillos “roll-coater” se precisa un volumen mínimo de alimentación de 2 litros, lo que significa magnificar el factor de escalado has un valor de x150. La experiencia previa nos ha demostrado que el proceso de escalado no aplica de igual manera a todos los reactivos químicos intervinientes en la formulación y no siempre la respuesta es lineal. Precisamente por esta falta de linealidad no ha sido posible el paso directo del escalado x5 al escalado x150, haciéndose necesario realizar ajustes y verificaciones intermedias para factores de escalado de x10, x50 y x100.

En la Tabla 86 a se recoge la proporción (volumen/peso) en la que participan los compuestos que integran la formulación sol-gel desarrollada, para cada uno de los factores de escalado verificados, así como el volumen total de mezcla obtenido. Al revisar los datos se aprecia que son dos los reactivos químicos que no responden al escalado lineal, el i-PrOH utilizado como disolvente y el HNO₃ que actúa como catalizador. El i-PrOH no interviene en la reacción, su único papel es actuar de medio para disolver el agente funcional PFDTClSi y facilitar su integración en la matriz silícea, siendo eliminado en el posterior tratamiento térmico de curado. Un exceso de i-PrOH ejerce un efecto negativo en la integridad de la capa depositada, ya que provoca un agrietamiento de la misma en el proceso de evaporación, motivo por el cual se minimiza su presencia. En relación al HNO₃, al actuar como catalizador de la reacción, no se consume, se conserva, por lo que es necesario ajustar su concentración de manera que se minimice el riesgo de deterioro de la capa protectora de galvanizado por una reacción con el Zn, con la consiguiente formación de Zn(NO₃)₂ y/o NH₄NO₃.

Tabla 86. Volumen/peso de los reactivos químicos que componen la formulación sol-gel para cada uno de los factores de escalado

REACTIVOS	fe x1	fe x2	fe x5	fe x10	fe x50	fe x100	fe x150
TEOS (ml)	6	12	30	60	300	600	900
MTES (ml)	4	8	20	40	200	400	600
H ₂ O (ml)	4	8	20	40	200	400	600
PEG-6000 (g)	0,20	0,40	1,0	2,0	10	20	30
i-PrOH (ml)	2	2	5	5	10	10	15
HNO ₃ (ul)	25	25	50	50	100	100	300
PFDTClSi (ml)	0,1	0,2	0,5	1	5	10	15
V Total (ml)	~16,3	~ 30,6	~ 76,5	~ 148	~ 725	~ 1440	~ 2160

En la Figura 134 se muestran las tres disoluciones parciales que interviene en el proceso sol-gel, correspondientes a:

- Precusores, compuesta por los alcóxidos de silicio de partida, TEOS y MTES
- Agentes estructurales, correspondiente a la disolución acuosa del PEG-6000
- Agentes funcionales, formada por el i-PrOH y el compuesto fluorado PFDTClSi

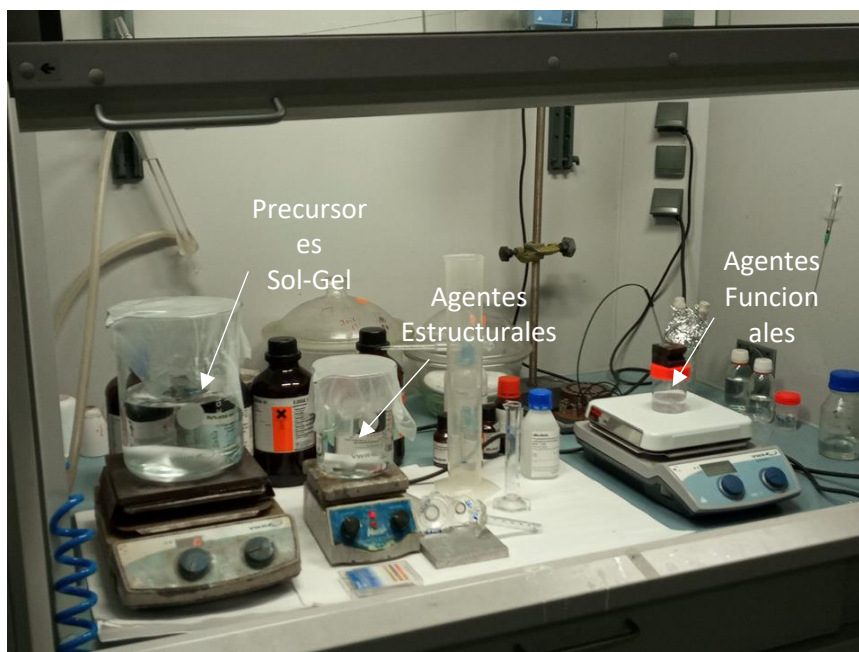


Figura 134. Mezclas parciales de precursores, agentes estructurales y agentes funcionales que intervienen en el desarrollo de la formulación sol-gel final

Una vez unificadas las tres mezclas en una única disolución, tras un tiempo de reacción de 30 minutos, en el que se mantiene una vigorosa agitación mecánica, se obtiene la formulación sol-gel final.

Durante la reacción son dos los parámetros que se utilizan como indicadores de que el proceso de escalado se ha realizado de forma correcta, la temperatura y el grado de transparencia. La reacción sol-gel se lleva a cabo en condiciones ambientales, pero en el caso particular que nos ocupa, tras la incorporación del catalizador la reacción exotérmica que se desencadena, asociada a los procesos de hidrólisis y condensación, conlleva una subida rápida de la temperatura hasta alcanzar los $55\pm 5^{\circ}\text{C}$. Por otra parte está la transparencia, donde la ausencia de turbidez está directamente vinculada a un correcto control de la cinética de reacción, concretamente a la no formación de partículas en suspensión generadas por proceso de gelificación violento y descontrolado.

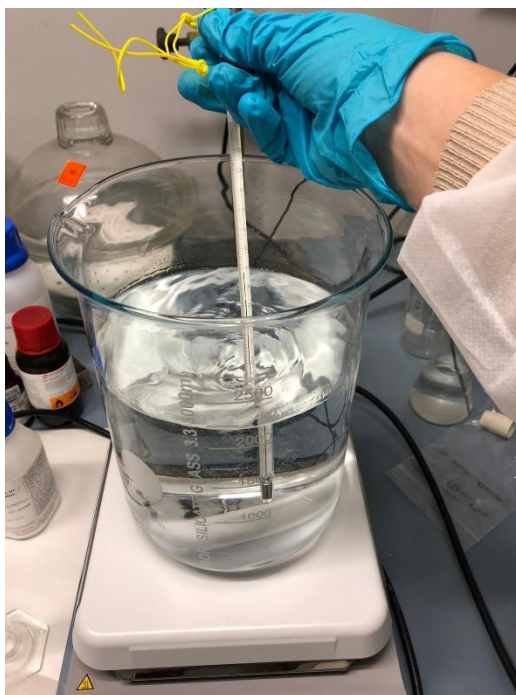


Figura 135. Aspecto de la disolución sol-gel correspondiente a un α fe x150

Al igual que en casos anteriores, para factores de escalado de menor magnitud, antes de aplicar el recubrimiento se ha llevado a cabo una caracterización de la disolución, en lo referente a su pH, densidad y viscosidad.

El pH medido es de $5,0 \pm 0,5$, valor derivado de las catálisis ácida bajo la que ha tenido lugar la reacción.

La densidad se ha determinado por gravimetría, cuantificando por triplicado la masa de 1ml de disolución sol-gel. Los valores obtenidos quedan recogidos en la Tabla 87, siendo la densidad calculada de 0,9285g/ml.

Tabla 87. Determinación gravimétrica de la densidad de la disolución sol-gel

VOLUMEN	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	
1ml	0,9274	0,9252	0,9330	$\rho = 0,9285 \text{ g/ml}$

En esta ocasión, a diferencia de ocasiones anteriores, se ha determinado la viscosidad de la disolución y se ha seguido su evolución en el tiempo, en diferentes condiciones. El objetivo de este estudio es establecer el periodo de estabilidad de la formulación sol-gel, en el que se pueda garantizar que se encuentra en condiciones óptimas de uso, todo ello derivado de la aplicación industrial a la que va destinada.

Dado los elevados volúmenes de trabajo que se manejan, pensando en el aprovechamiento y la reutilización de la disolución sobrante de un día para días sucesivos, se ha analizado el efecto que ejerce sobre la viscosidad, además del tiempo

de envejecimiento, su conservación en un envase cerrado o por el contrario abierto, en el que la mezcla se encuentre expuesta a las condiciones ambientales.

En la Tabla 88 se recogen los valores obtenidos. Para llevar a cabo las medidas se ha preparado un lote con un fe x150 y el volumen obtenido se ha repartido en dos recipientes distintos, uno de ellos se ha cerrado con una tapa y el otro se ha permanecido abierto. Ambas disoluciones se han mantenido en unas condiciones ambientales de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y una Hr de $40 \pm 5\%$. En relación a los tiempos de envejecimiento, se han empezado a contabilizar desde el momento en el que se ha producido el pico de temperatura tras la incorporación del catalizador.

Tabla 88. Viscosidad (cP) de la disolución sol-gel, fe x150, en función del tiempo de envejecimiento y de las condiciones de almacenamiento. Valores medidos a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y Hr de $40 \pm 5\%$.

MUESTRA	1h	3h	4h	6h	24h	48h	72h	96h	168h
Sol-gel fe x150 Abierto	17,8	18,2	18,6	20,0	21,7	23,3	24,6	28,2	57,4
Sol-gel fe x150 Cerrado	17,8	18,1	18,4	18,8	18,9	18,6	18,5	19,6	21,4

Analizando en detalle los valores obtenidos en la determinación de la viscosidad, en ambas condiciones de almacenaje, se puede concluir que la disolución sol-gel, siempre que se mantenga el envase cerrado, en unas condiciones ambientales suaves, se puede utilizar en las 72 horas siguientes a su preparación, con resultados reproducibles. En el caso de conservarse en un recipiente abierto, en contacto directo con la atmósfera, como puede ser el caso de la bandeja del equipo "roll-coater", su tiempo de uso se reduce notablemente, siendo 4h el periodo máximo en el que se puede garantizar que se mantienen sus propiedades y en definitiva la calidad del recubrimiento.

Un trabajo muy interesante, a abordar en un futuro proyecto, es investigar la manera de incrementar el tiempo de vida útil de la formulación, de manera que resulte un producto competitivo y cumpla los requisitos técnicos para una posible comercialización.

Ajuste del proceso de curado por NIR

El recubrimiento de sol-gel requiere de un proceso de secado/curado bien específico en el cual los disolventes y otros precursores orgánicos tienen que ser eliminados sin perjudicar el estado físico de la capa final. Los tratamientos térmicos más idóneos son los que permiten aplicar un calor por conducción desde el sustrato a fin de evitar la aparición de defectos tipo grietas. A escala laboratorio se ha empleado un sistema de calefacción de plato caliente con el cual se han aplicado varios pasos de temperatura para secar primero y curar después el recubrimiento de sol-gel. Si bien los resultados han sido muy satisfactorios, el tiempo total de dos horas necesario, es un claro factor que limita la producción de sol-gel en proceso *roll-to-roll*.

Para remediar este inconveniente, se ha trabajado a nivel de escala piloto con la tecnología de curado por *Near Infrared* (NIR). Esta técnica consiste en emplear una radiación NIR centrada en 1000nm (emisor adphos [1]) y de alta intensidad que se

transmite a través del recubrimiento (las moléculas orgánicas tienden a no absorber en esta región) permitiendo que sea absorbida y reflejada por el sustrato (Figura 136). La alta intensidad de radiación provoca el consecuente calentamiento del sustrato de forma muy rápida y, debido al elevado gradiente térmico creado, los solventes y demás precursores se expulsan del revestimiento de forma muy elevada por conducción térmica. La principal diferencia entre los mecanismos de calentamiento IR y NIR es que la mayor parte de la radiación debe atravesar el revestimiento en lugar de ser absorbida por él (caso del IR), de modo que pueda ser absorbida por el sustrato. Esto permite trabajar con revestimientos más gruesos, temperaturas más altas y tiempos de secado/curado mucho más cortos (de varios minutos a decenas de segundos [2])

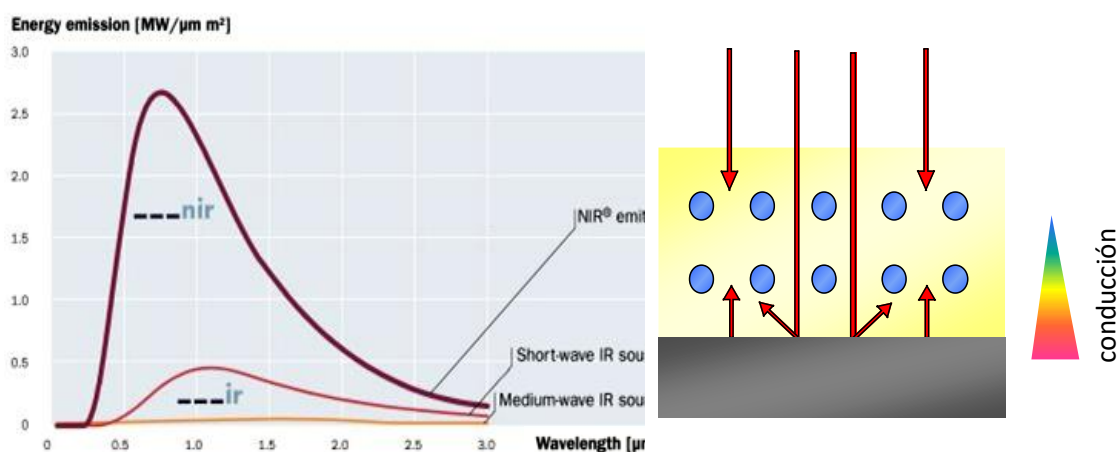


Figura 136. Energía de emisión en función de longitud de onda para emisores IR y NIR de Adphos [1], esquema de funcionamiento de radiación NIR

Los experimentos se realizaron con un equipo NIR (AdPhos, modelo 336-250_ Figura 137). Está compuesto por ocho lámparas NIR (0,8kW cada una) de 250mm x 42mm (que aportan una densidad de potencia máxima de 6,4 kW (76kW/m²). El sistema de lámparas van montadas sobre un transportador tipo GF80 que permite trabajar a velocidades de entre 0,6 y 6 m/min.

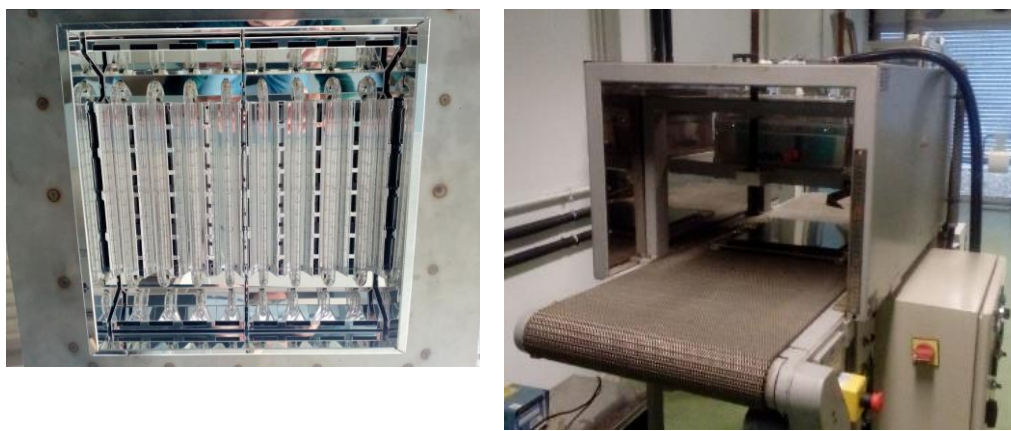


Figura 137. Sistema NIR empleado

La homogeneidad del secado/curado es un factor primordial para el recubrimiento de sol-gel a fin de evitar al máximo tensiones internas de la capa lo cual podría provocar la aparición de defectos tipo grietas. Para ello, se ha inicialmente estudiado la influencia de la disposición de las lámparas (longitudinal o transversal al sentido roll-to-roll) sobre la homogeneidad del tratamiento térmico.

Para ello se colocaron unas tiras de temperaturas irreversibles (precisión de +/- 3°C) sobre unas muestras del acero galvanizado (Figura 138) y se fijó una distancia de 5,5cm entre las muestras y el sistema de lámparas. La potencia de calentamiento aplicada ha sido del 95% y la velocidad de cinta transportadora de 3,1m/min (pos1) y de 2,1m/min (pos2). La Figura 138 recoge, en cada posición de lámparas NIR las temperaturas alcanzadas. Se puede observar que la posición2 permite obtener una homogeneidad mucho mejor habiendo diferencias de solamente 14°C mientras que la posición1 ofrece diferencias de al menos 25°C.

Esto se podría explicar por una heterogeneidad de potencia a lo largo de las lámparas. En el caso de la posición1, las tiras de temperaturas pasan por todas las lámparas pero en una misma zona en cada una de las lámparas. Mientras que, en la posición2, las tiras de temperaturas pasan por todo el largo de las lámparas.

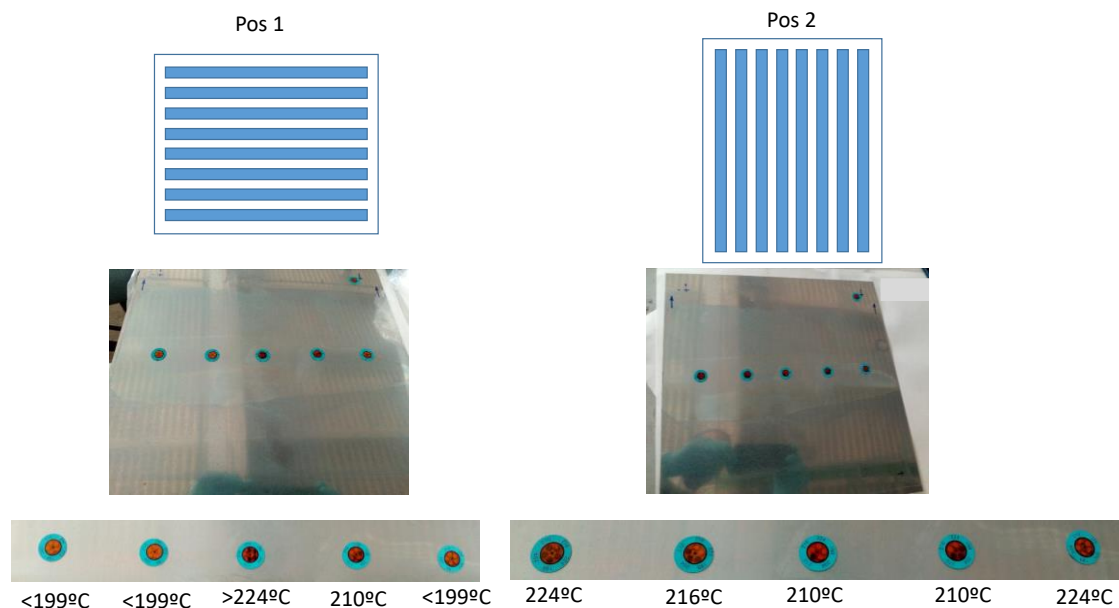


Figura 138. Influencia de la orientación de las lámparas sobre la homogeneidad de temperatura. Distancia muestra/cinta transportadora de 5,5cm, velocidades de 3,1 m/min (pos1) y 2,1m/min (pos2) y potencia NIR del 95%

La Figura 139 muestra, en la posición2, la homogeneidad de temperaturas registradas a las condiciones de proceso siguientes: Distancia muestra/cinta transportadora de 5,5cm, velocidad de 4 m/min y potencia NIR del 95%. Como se puede apreciar, se consigue una excelente homogeneidad

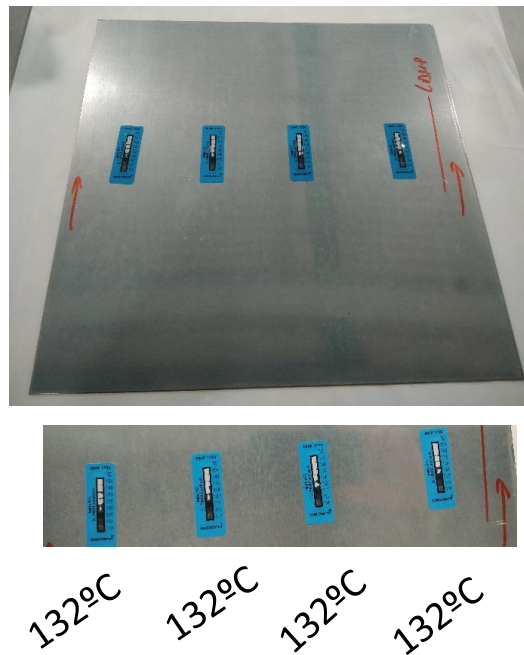


Figura 139. Homogeneidad de temperatura en curado NIR_ Posición 2. Distancia muestra/cinta transportadora de 5,5cm, velocidad de 4 m/min y potencia NIR del 95%.

Aplicación de la disolución de sol-gel en discontinuo y curado NIR

La aplicación de la disolución sol-gel en discontinuo se ha realizado en el aplicador por rodillos de la línea piloto de recubrimientos. Se trabajó en la optimización de los parámetros de aplicación teniendo en cuenta las características especiales de esta disolución así como la necesidad de conocer los ajustes necesarios del equipo para su posterior aplicación en continuo.

Este equipo de aplicación por rodillos o “roll-coater”, consiste en un sistema de cuatro rodillos, según se muestra en la figura siguiente siendo el líquido recogido por el rodillo 2 (inmersión) el cual lo transfiere al rodillo 1 (aplicador). Mediante parámetros modificables de distancia (presión) entre rodillos, sentido de giro y velocidad de los mismos se aplica la cantidad deseada de recubrimiento sobre la muestra que está desplazada mediante presión del rodillo 3 (transporte). Los sentidos de giro normalmente utilizados son los que aparecen en el esquema para una aplicación en reverse (aplicación de la pintura en sentido contrario al desplazamiento de la muestra). Si cambiamos de sentido el rodillo de transporte conseguiremos una aplicación en “directo” empleada generalmente para conseguir espesores más gruesos.

El rodillo de aplicación elegido ha sido de etileno/propileno (EPDM), dado que ese material ofrece una buena resistencia química a disoluciones conteniendo agua, ácidos y bases. La dureza del recubrimiento EPDM ha sido de 50 ShoreA.

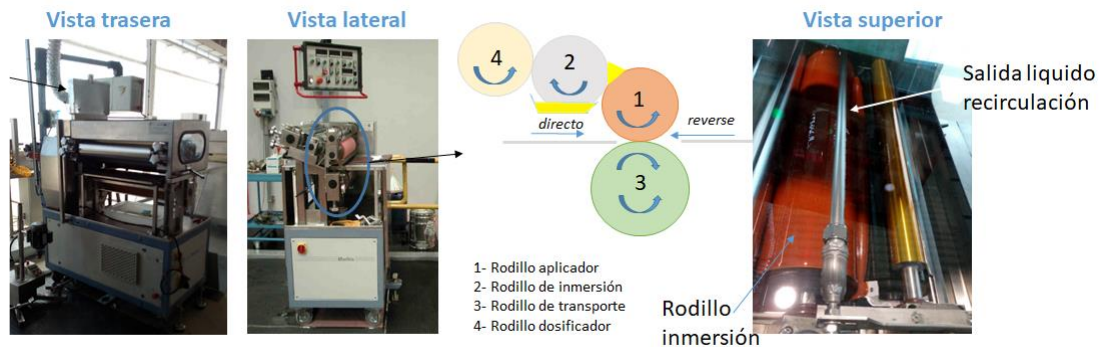


Figura 140. Sistema Roll-coater.

La aplicación del recubrimiento de sol-gel en discontinuo se ha realizado teniendo en cuenta el posterior escalado a una bobina de acero galvanizado, y la consecuente necesidad de igualar las velocidades de transporte en la 'roll-coater' y del curado NIR.

Las muestras de tamaño 30cm x 30cm x 0,3mm han sido inicialmente desengrasadas según el proceso alcalino convencional descrito en la parte de la memoria referente a los ensayos de desengrase. Se empleó una disolución de sol-gel recién preparada, introduciendo un volumen de aproximadamente 1,5L en la bandeja de la 'roll-coater' prevista para ese uso. Inicialmente, se optó por trabajar a una velocidad de proceso de transporte de 3m/min, lo que supondría un tiempo de permanencia de 5s en el horno de curado. A esta velocidad de transporte, la temperatura alcanzada (95% de potencia) en chapa ha sido de 150°C, lo cual es insuficiente para el curado del recubrimiento de sol-gel.

A continuación, se ha decidido reducir la velocidad de transporte hasta 0,3m/min y, empleando una potencia NIR del 90%, se ha conseguido una temperatura de curado de 250°C. La Figura 141 muestra el resultado obtenido y se puede observar un aspecto superficial uniforme del recubrimiento de sol-gel sin aparición de grietas lo que muestra que el espesor crítico de sol-gel no ha sido alcanzado y que el proceso de curado NIR es compatible para curar este tipo de recubrimiento. Los parámetros de proceso a nivel de 'roll-coater' han sido unas velocidades del rodillo de inmersión de 2,6m/min, del rodillo de aplicación de 45m/min, del rodillo de transporte de 0,3m/min y distancias entre rodillos inmersión/aplicador de -0,2mm y entre rodillos de aplicador/transporte de +0,2mm.

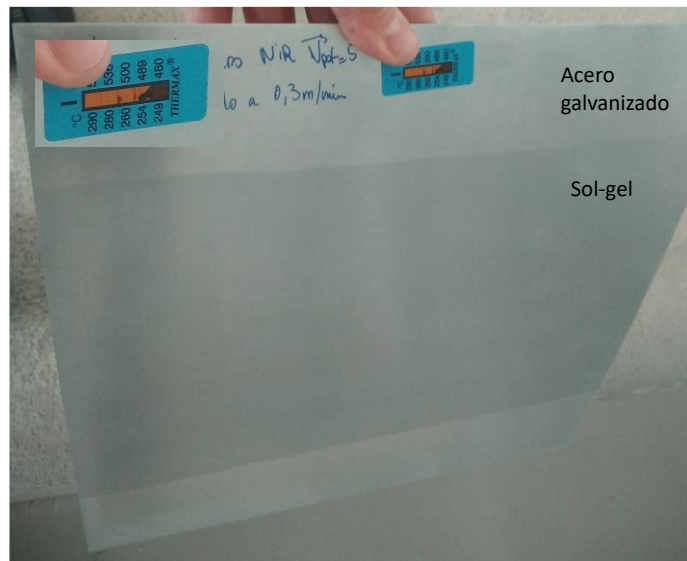


Figura 141. Proceso de escalado del recubrimiento de sol-gel_ muestras de 30cm x 30cm.

El espesor de sol-gel se ha determinado mediante uso del medidor de espesor por inducción magnética (Fischer, Deltascope) después de la etapa de curado por NIR. Se han obtenido valores uniformes a lo ancho de la muestra de $0,4\mu\text{m} \pm 0,1\mu\text{m}$.

Se ha evaluado el ángulo de contacto con el agua para el recubrimiento sol-gel depositado en discontinuo. Al igual que en las tareas anteriores, los ángulos de contacto se han determinado por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics). Se ha medido el ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica realizándose tres réplicas. Los resultados que se recogen a continuación representan la media de estos tres valores. Por encima de 90° se considera una superficie hidrofóbica siendo éste el objetivo buscado con este recubrimiento.

Tabla 89. Ángulo de contacto con el agua para sustratos tratados con sol-gel en discontinuo

ZONA	WCA ($^\circ$)
1	94.6
2	91.4
3	96.2
Media	94.1

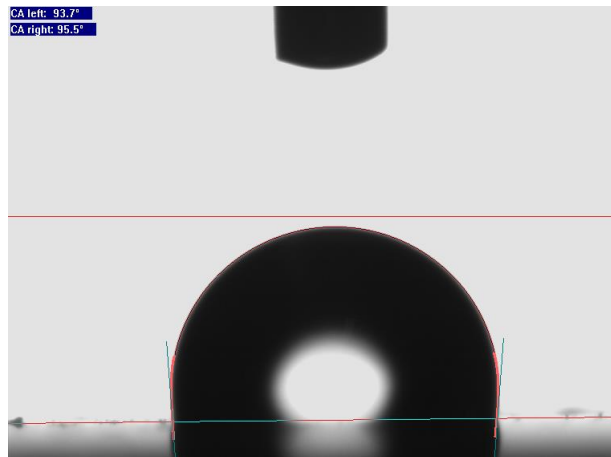


Figura 142. Ángulo de contacto con agua en muestra recubierta por sol-gel en discontinuo

En este punto señalar que el ángulo obtenido de 94.1° , aunque correspondiente a un WCA de una superficie hidrofóbica, es ligeramente inferior al obtenido en los recubrimientos sol-gel depositados a nivel de laboratorio, por *spin-coating* y por *roll to roll*, donde los ángulos de contacto medidos rondaban los 109° . Aunque es necesario realizar posteriores estudios de verificación, esta diferencia se puede justificar en base a los diferentes espesores de recubrimiento depositados en uno y otro caso ($1,2\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$ frente a $0,4\mu\text{m} \pm 0,1\mu\text{m}$).

3.3.1.3 Aplicación del sistema de pinturas en discontinuo

Una vez desarrollado el recubrimiento de solgel, que es el que más esfuerzo ha requerido ya que se ha desarrollado la formulación desde cero, se ha trabajado en el desarrollo de sistemas de pinturas fosforescentes. En este caso se ha partido de pinturas comerciales, lo que ha simplificado sustancialmente el proceso.

En base a lo concluido en la tarea 2.1 se ha trabajado con la configuración del sistema A empleando pigmentos fosforescentes con un diámetro de $5\text{-}10\mu\text{m}$. Para los distintos ensayos, se emplearon la pintura blanca base agua y el barniz protector base agua de la empresa soluciones luminiscentes s.l.

- Sistema A: Acero galvanizado/pintura blanca/barniz + pigmentos luminiscentes/barniz protector

En cuanto a las concentraciones en pigmentos fosforescentes, se ha trabajado con valores del 33% y 45% siguiendo los resultados obtenidos en la tarea 2.2. En todas las capas aplicadas se ha buscado reproducir los espesores que se habían optimizado a escala laboratorio, a saber de unos $25\text{-}30\mu\text{m}$ para el reflector blanco, $20\mu\text{m}$ para el barniz/pigmentos y $5\text{-}10\mu\text{m}$ para la capa externa de barniz protector. Al disponer solamente de un equipo aplicador por rodillos las diferentes capas que componen el sistema de pintura se han tenido que aplicar en días sucesivos, ya que cada vez que se aplica una capa hay que limpiar completamente el equipo, sistema de rodillos y bandeja, antes de poder aplicar otra capa. Las etapas de secado se han realizado mediante uso de un horno de convección de 10m de largo que consta de cuatro zonas de

calentamiento en serie de programación independiente lo que permite un tratamiento térmico en movimiento.

Las muestras de tamaño 35cm x 40cm x 1,0mm han sido inicialmente desengrasadas según el proceso alcalino convencional descrito en la parte de la memoria referente a los ensayos de desengrase. Se empleó las disoluciones de pintura recién preparadas, introduciendo un volumen de aproximadamente 1L en la bandeja de la 'roll-coater' prevista para ese uso. Se optó por trabajar a una velocidad de proceso de transporte de 2,5m/min, lo que supondría un tiempo de permanencia en el túnel de secado de 4min. La temperatura de programación de los hornos ha sido de 100°C con una recirculación del aire del 60%. La salida del aire de recirculación se fijó por debajo de la muestra en el primer horno a fin de evitar producir defectos en el recubrimiento húmedo y de cada lado de la muestra en el resto del túnel de convección.

Los parámetros de proceso a nivel de 'roll-coater', según la capa del sistema de pintura, han sido unas velocidades del rodillo de inmersión de 3m/min, del rodillo de aplicación comprendidas en un rango de 40-45m/min, del rodillo de transporte de 2,5m/min y distancias entre rodillos inmersión/aplicador en un rango de -0,2/-0,5mm y entre rodillos de aplicador/transporte de +0,9mm. La Figura 143 ilustra una de las capas del sistema de pintura después del proceso de aplicación y después del proceso de secado por convección. El aspecto superficial, después de la etapa de secado, es uniforme y sin aparición de defectos tipo grietas o burbujas mostrando unos procesos de aplicación y de curado correctos.



Figura 143. Sistema de pintura. Muestras antes y después del secado en el túnel de convección.

La Tabla 90 recoge los espesores secos de los sistemas con concentraciones del 33% y 45%. Se puede observar un ligero incremento del espesor de la capa correspondiente al aumentar la carga en pigmentos fosforescentes.

Tabla 90. Espesores de los sistemas de pinturas

	Concentración pigmentos (%)	pintura blanca	+ barniz/pigmentos	+ barniz protector
		Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor Total (μm)
Sistema A (pintura blanca/barniz+pigmentos /barniz protector)	33	27,7 \pm 2,8	46,5 \pm 4,8	49,9 \pm 4,8
	45	28,4 \pm 3,0	50,7 \pm 4,2	54,5 \pm 5,8

A continuación se realizó ensayos de corte por enrejado siguiendo la norma UNE-EN ISO 2409. La Figura 144 visualmente el resultado tras realizar el corte por enrejado y tirar con cinta adhesiva y la

Tabla 70 recoge el grado de adherencia teniendo en cuenta la norma (escala de 0 a 5, siendo 0 la máxima adherencia y 5 la mínima). Aunque los ensayos de corte por enrejado revelan una adherencia media del sistema de pintura, los posteriores procesos de doblado (Figura 145) y conformado de doble onda (elemento demostrativo_ T3.2) no han revelado agrietamiento u otro tipo de defectos.

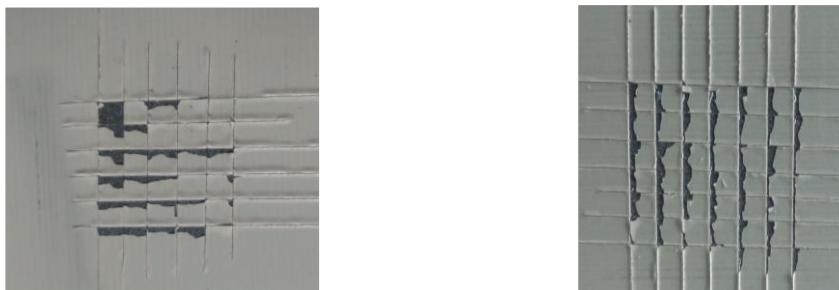


Figura 144. Ensayos de corte por enrejado sobre los sistemas a 33% y 45%

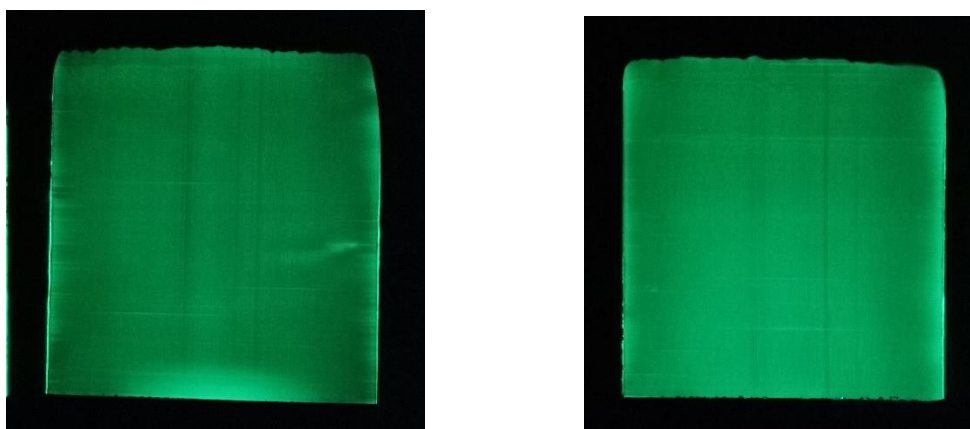
Tabla 91. Grado de adherencia de los sistemas 'A', 'B' y 'C' siguiendo la norma UNE-EN-ISO 2409_ 0 = máxima adherencia y 5 = mínima adherencia

	Concentración en pigmento fosforescente (%)	
	33	45
Sistema 'A'	3	2

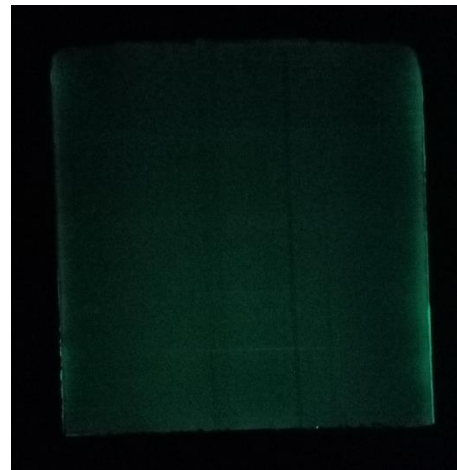
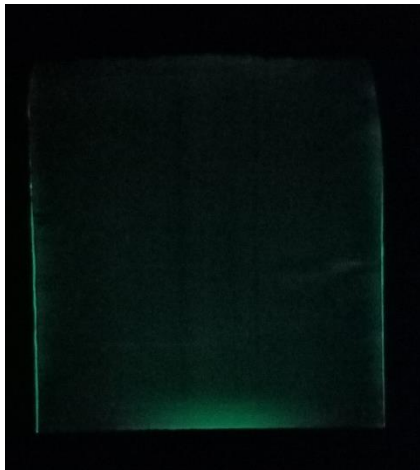


Figura 145. Ensayos doblado sobre los sistemas a 33% (Izda) y 45% (dcha)

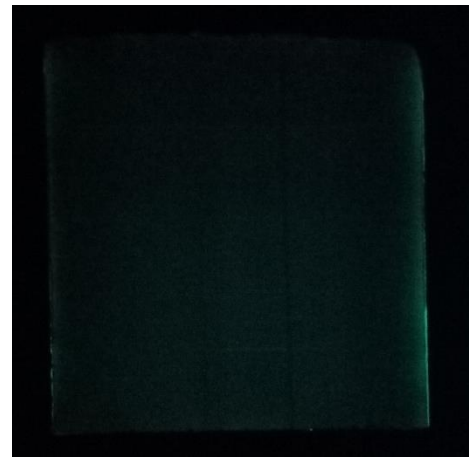
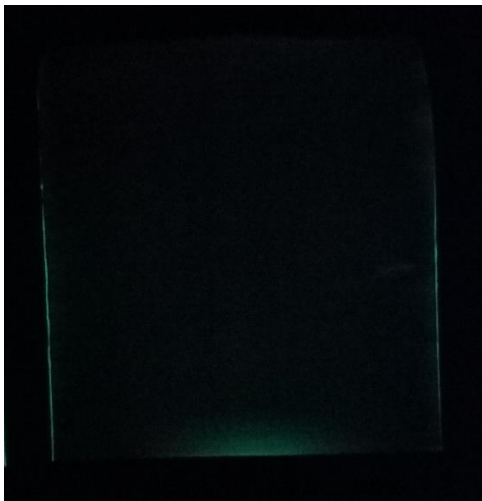
Por otro lado, se ha estudiado el poder luminiscente de los tres sistemas ubicando las muestras en un entorno real. Para ello, se iluminó con luz natural durante 4 horas los paneles de 33% y 45%. A continuación, se realizó una foto a diferentes intervalos de tiempo en una sala con oscuridad total. La Figura 146 ilustra los resultados obtenidos considerando las muestras de tamaño de 35cm x 40cm mostrando que los dos paneles se comportan de la misma manera aunque el de 45% ofrece una luminancia ligeramente más duradera.



t=0



t = 10 min



t = 20 min

Figura 146. Ensayos de luminancia. Sistemas 'A' con 33% (izda) y 45% (dcha)

3.3.1.4 Prueba en continuo a escala planta piloto

En base a los resultados obtenidos en modo discontinuo para el recubrimiento sol-gel, se ha realizado una prueba final sobre una bobina de acero galvanizado de 35cm de ancho y de 0,3mm de espesor. Esta prueba implica el uso del equipo LPR, una línea de 31 metros de longitud que reproduce las etapas de desengrase por aspersión, aplicación de pintura y secado final por convección.

La primera tarea consiste en enhebrar manualmente la bobina a lo largo de los 31m desde la desbobinadora hasta la bobinadora (Figura 147).

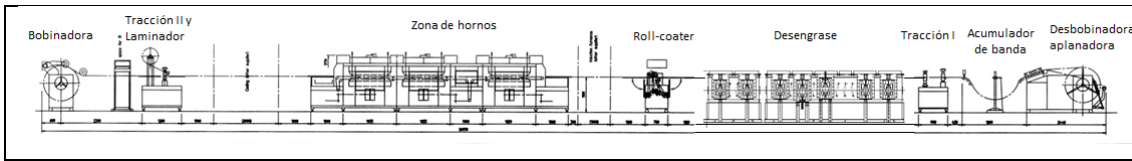


Figura 147. Esquema de la LPR

Esta primera etapa es muy minuciosa y crítica dado que si la bobina no está bien posicionada o bien enhebrada, el proceso de recubrimiento en continuo no se hará de forma correcta. Inicialmente, mediante uso del puente grúa se levanta e introduce la bobina en el soporte de la desbobinadora y se abre el usillo de expansión hasta fijar la bobina. Se tiene que comprobar el correcto centrado y verticalidad de la misma. Para la etapa de enhebrado, se abren todos los sistemas de doble rodillos que constan a lo largo de la LPR (aplanadora, sistema de tracción, desengrase) de forma que la banda pueda pasar sin resistencia a través de los módulos. Al llegar a la bobinadora, se centra la banda evaluando a ojo que haya una misma tensión de cada lado de la banda y se fija al rodillo de la bobinadora. A continuación, se pone en movimiento la banda solamente con la desbobinadora y bobinadora para evaluar el nivel del centrado. Si el bobinado no se hace de forma correcta se tiene que desplazar lateralmente en la bobinadora la primera vuelta de la banda. A continuación, se ponen en funcionamiento los sistemas de tracción I y II, primero a velocidad lenta, y se regulan las presiones neumáticas (lados operador/motor) hasta conseguir que la banda no presente desvíos laterales. Finalmente, se vuelve a repetir ese último paso habiendo cerrado todos los dispositivos neumáticos a lo largo de la línea.

La velocidad de trabajo de la línea ha sido de 0,3m/min siguiendo los resultados obtenidos en modo discontinuo. La bobina, protegida por un aceite, ha sido desengrasada antes del proceso de aplicación del sol-gel mediante uso de la planta de desengrase. Un tramo de la bobina ha sufrido el tratamiento alcalino convencional y otro tramo el tratamiento alcalino con la adición de los nanofluidos. Las concentraciones y condiciones de proceso están descritas en el apartado dedicado al desengrase.

En cuanto a la aplicación por 'roll-coater' se han fijado las mismas condiciones de proceso que en modo discontinuo en cuanto a velocidades de giro de los rodillos y presiones entre rodillo. El curado NIR se ha realizado a la potencia del 90%. La Figura 148 ilustra la bobina procesada a su llegada a la bobinadora. Se observa un aspecto uniforme sin aparición de grietas a lo ancho de la banda.



Figura 148. Bobina de acero galvanizado con recubrimiento de sol-gel_ zonas bobinadora y unidad tracción II

El espesor de sol-gel se ha determinado mediante uso del medidor de espesor por inducción magnética (Fischer, Deltascope) después de la etapa de curado por NIR. Se han obtenido valores uniformes a lo ancho de la banda de $0,7\mu\text{m} \pm 0,1\mu\text{m}$ a principio de la banda recubierta y de $1,5\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$ después de 90min de proceso. Este cambio de espesor podría provenir de un aumento de la viscosidad del sol-gel a nivel de la 'roll-coater'. Aunque el estudio de cambio de viscosidad de esta formulación de sol-gel en función del tiempo ha mostrado una satisfactoria estabilidad durante al menos 4 horas en condiciones de exposición ambiental (ver apartado 'formulación del sol-gel'), el hecho de que exista una mayor agitación de la disolución por el sistema de rodillos y que haya una mayor superficie expuesta a evaporación hace posible el aumento de viscosidad y por tanto el incremento de espesor.

Este cambio de espesor se podrá solucionar mediante tres posibles vías. La primera, más inmediata, mediante la modificación de los parámetros de aplicación, apretando por ejemplo los rodillos de inmersión y de aplicación o/y reduciendo la velocidad de giro del rodillo aplicador. Otra vía se podría centrar en aislar de forma más eficaz el recipiente de sol-gel a fin de evitar al máximo las evaporaciones, ya que en condiciones estancas la disolución se mantiene estable 72 horas, tal como queda recogido en la Tabla 13. La vía más complicada sería reajustar la formulación del sol-gel durante el proceso. Aunque se puedan controlar fácilmente los cambios de viscosidad, conocer con exactitud la proporción de cada precursor a añadir resulta muy complicado de determinar.

En todo caso se ha demostrado 1) la viabilidad de escalar una disolución de sol-gel desde un volumen de laboratorio (15ml) hasta el volumen necesario para realizar los ensayos en planta piloto (2L) y 2) la viabilidad técnica de aplicar la disolución de sol-gel mediante un equipo industrial de 'roll-coater' combinándolo además con un proceso de curado rápido como es el NIR.

Se ha evaluado el ángulo de contacto con el agua para el recubrimiento sol-gel depositado en continuo. Al igual que en las tareas anteriores, los ángulos de contacto se han determinado por medio de un sistema óptico de medición de ángulos de contacto y análisis de contorno (goniómetro OCA-20 de la casa DataPhysics). Se ha medido el

ángulo en el momento inicial de contacto con la superficie metálica realizándose tres réplicas. Los resultados que se recogen a continuación representan la media de estos tres valores. Se puede comprobar que la superficie del recubrimiento de sol-gel obtenido tiene propiedades hidrofóbicas ya que el ángulo de contacto con el agua supera los 90°.

Tabla 92. Medidas de ángulo de contacto con el agua del recubrimiento sol-gel

ZONA	WCA (°)
1	104.3
2	104.5
3	101.8
Media	103.5

Estos valores son totalmente concordantes con los obtenidos para factores de escalado inferiores, a escala de laboratorio, estando todos ellos comprendidos en el intervalo $107 \pm 4^\circ$, y ponen de manifiesto, tal como apuntábamos anteriormente, que existe una correlación entre el espesor del recubrimiento y el WCA obtenido.

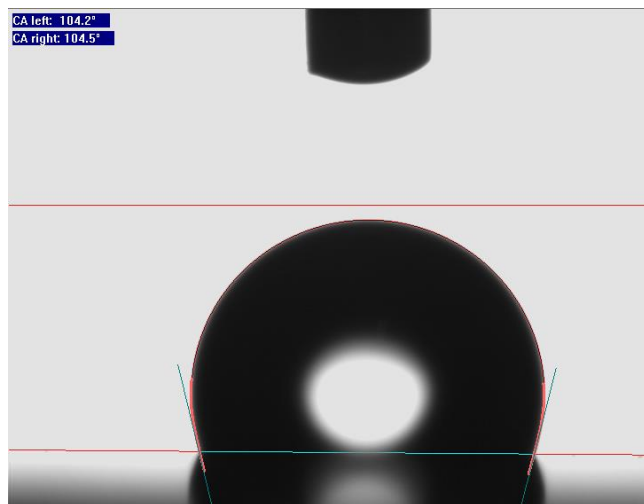


Figura 149. Ángulo de contacto con agua en muestra recubierta por sol-gel en continuo

A continuación se realizó ensayos de corte por enrejado siguiendo la norma UNE-EN ISO 2409. La Figura 150 muestra visualmente el resultado tras realizar el corte por enrejado y tirar con cinta adhesiva, obteniéndose un resultado óptimo (grado 0) en ambas muestras. La escala de la norma va de 0 a 5, siendo 0 la máxima adherencia y 5 la mínima.

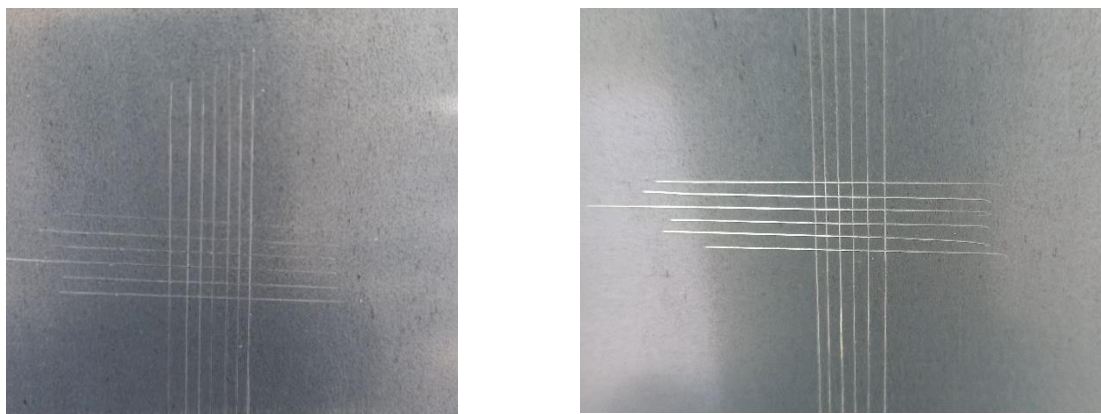


Figura 150. Ensayo de adherencia sobre recubrimiento solgel en muestra con desengrase convencional (izda) y con nanofluidos (dcha)

Por otro lado, se realizó un ensayo de doblado para ambas condiciones de desengrase + sol-gel. En ambas muestras el resultado es satisfactorio como se puede observar en las figuras siguientes donde no se aprecian defectos ni grietas en la zona de curvatura.

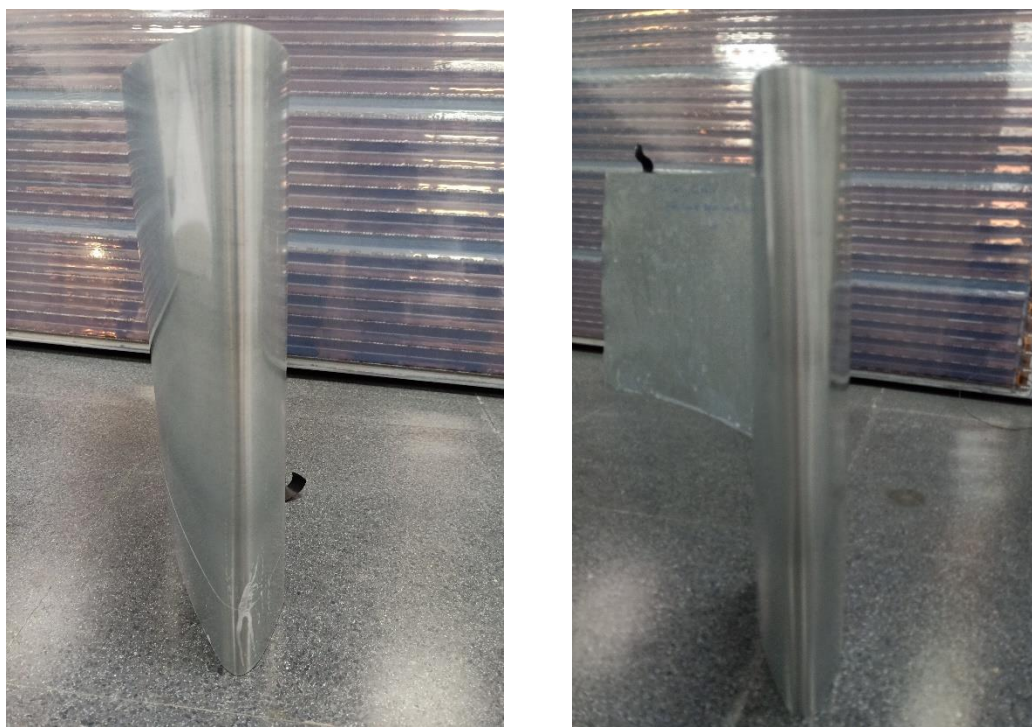


Figura 151. Ensayo de doblado sobre recubrimiento solgel en muestra con desengrase convencional (izda) y con nanofluidos (dcha)

En cuanto a la aplicación en continuo del sistema de pintura desarrollado en el proyecto, indicar que la configuración actual de la línea piloto de recubrimientos no ha permitido realizar esta prueba.

En la configuración actual de la planta piloto de recubrimientos, solamente se dispone de una 'roll-coater' y un sistema de curado por convección. El desarrollo propuesto y

validado en discontinuo cuenta con 3 capas, por lo que sería preciso hacer pasar la bobina en continuo tres veces por toda la línea para conseguir su aplicación. Esto es especialmente problemático en lo que se refiere a la unidad de desengrase. Cuando se planteó el proyecto este equipo no estaba instalado todavía y se pensaba desplazarlo una vez desengrasada la bobina para poder aplicar el resto de capas de pintura sin que interfiriera en el proceso. Una vez instalado el equipo se ha descartado esta posibilidad debido a su elevado peso y dimensiones. Con la configuración actual, el paso por la etapa de desengrase es obligatorio, por lo que habría que volver a pasar la bobina recubierta tanto con la primera capa como con la segunda por este equipo, lo que dañaría considerablemente los recubrimientos ya aplicados.

Por tanto, para poder validar en continuo el recubrimiento planteado se tendría que disponer en línea de tres 'roll-coater' seguidas, cada una de un sistema de curado por convección. Esto supone una limitación a la hora de desarrollar recubrimientos multicapa, planteándose en el futuro el estudio de nuevas configuraciones de la línea LPR para hacerla aun más flexible.

No obstante, se considera que la prueba en continuo realizada con el recubrimiento sol-gel ha sido suficiente para validar técnicamente el proceso de aplicación de recubrimientos en continuo. Esta prueba ha permitido replicar en planta piloto el proceso de operación industrial, siendo como se indicó previamente un proceso de elevada complejidad (posicionamiento inicial de la bobina, control de los parámetros de operación de los distintos módulos, velocidad de bobinado/desbobinado, parámetros de las unidades de tiro, alineación de la bobina en cada una de las etapas, etc.).

3.3.2 Demostradores

Este apartado recoge la realización de unos demostradores a partir de las muestras obtenidas por proceso de recubrimiento a escala planta piloto en modos discontinuos o continuos. En el caso del sol-gel, se ha puesto a la intemperie unos prototipos (30cm x 30cm y 35cm x 150cm) a fin de simular una fachada de un edificio. En el caso del sistema de pintura fosforescente, los prototipos (35cm x 40cm) expuestos a la intemperie han tenido por objetivo reproducir a pequeña escala elementos de seguridad vial o estructuras decorativas para fachada. Los ensayos medioambientales han sido mantenidos durante ocho semanas a fin de estudiar posibles degradaciones.

Para el recubrimiento de sol-gel, a la semana ocho se observa una clara diferencia, en cuanto al estado de corrosión, entre las zonas recubiertas con sol-gel y las zonas desnudas (Figura 153). A parte del aspecto brillante que se conserva gracias a la capa de sol-gel, no se observan óxidos de zinc lo cual sería signo de corrosión. Sin embargo, en las partes no tratadas el aspecto ha cambiado a mate y aparecen zonas blancas de óxido de zinc ($Zn(OH)_2$).

Aunque el recubrimiento de sol-gel es bastante delgado, su carácter hidrofóbico hace que el agua resbale sobre la superficie y no crear las condiciones idóneas para iniciar un proceso de corrosión.

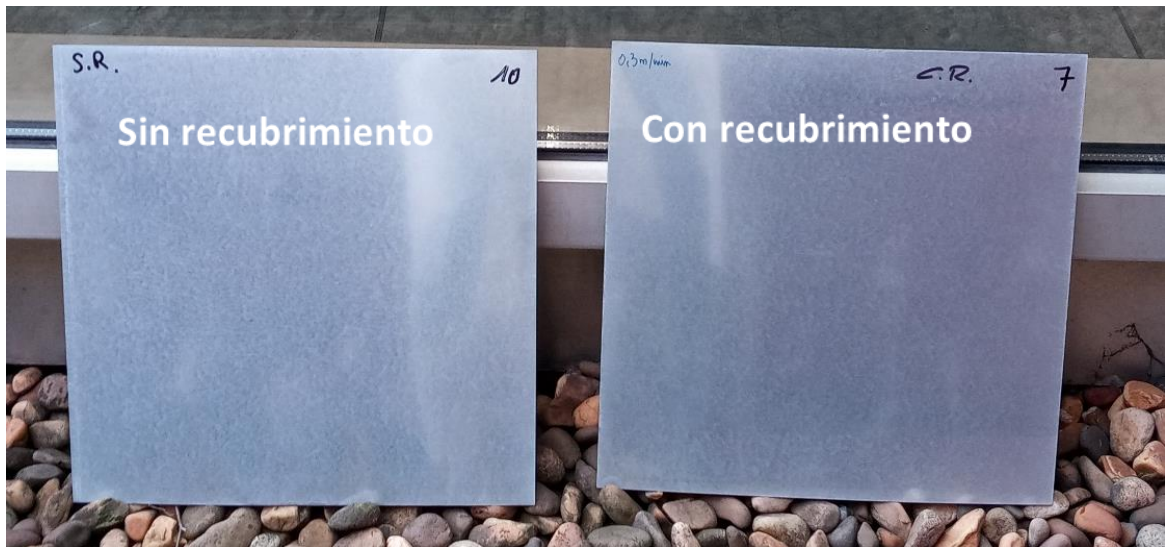


Figura 152. Demostradores acero galvanizado/sol-gel_ ensayos medioambientales semana cero

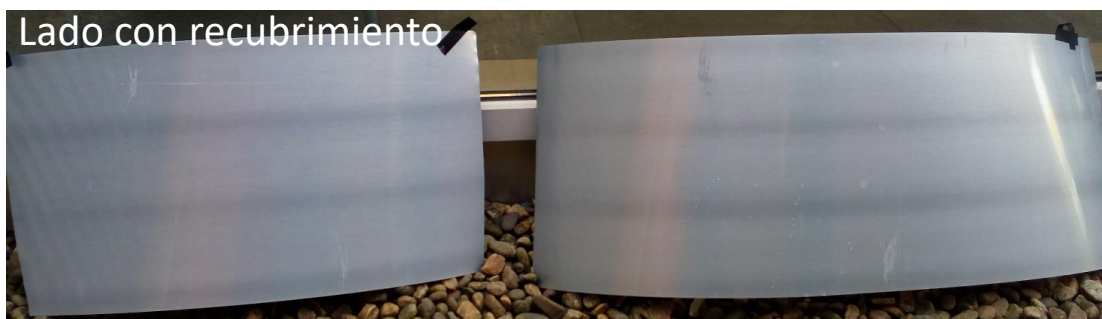
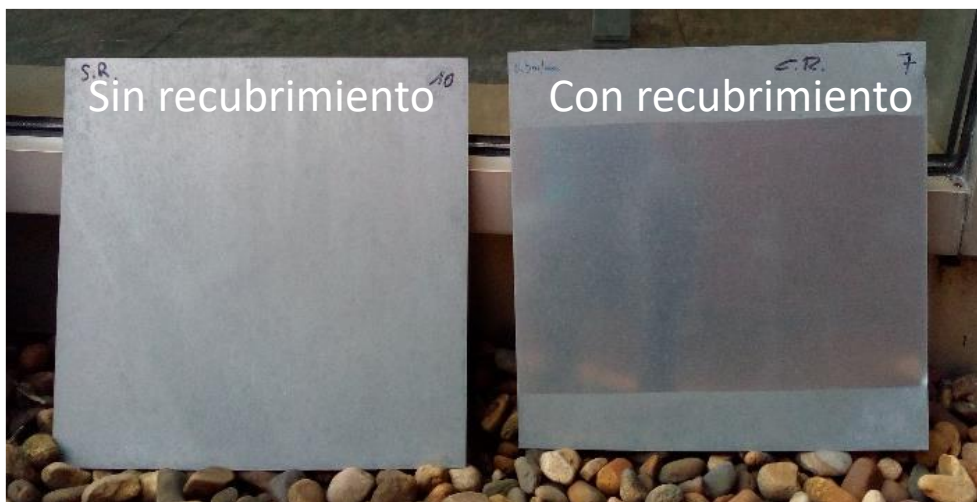


Figura 153. Demostradores acero galvanizado/sol-gel_ ensayos medioambientales semana 8

En cuanto al sistema de pintura fosforescente, si bien se observa cierta degradación del acero galvanizado, el lado pintado no ha sufrido ningún cambio después de siete semanas de exposición (Figura 154). A continuación, se ha procedido a conformar dos de las cuatro muestras a fin de simular un elemento tipo bionda de carretera. Este proceso se ha realizado tras las siete semanas a fin de tener en cuenta un posible almacenamiento a la intemperie del producto antes de realizar el conformado.

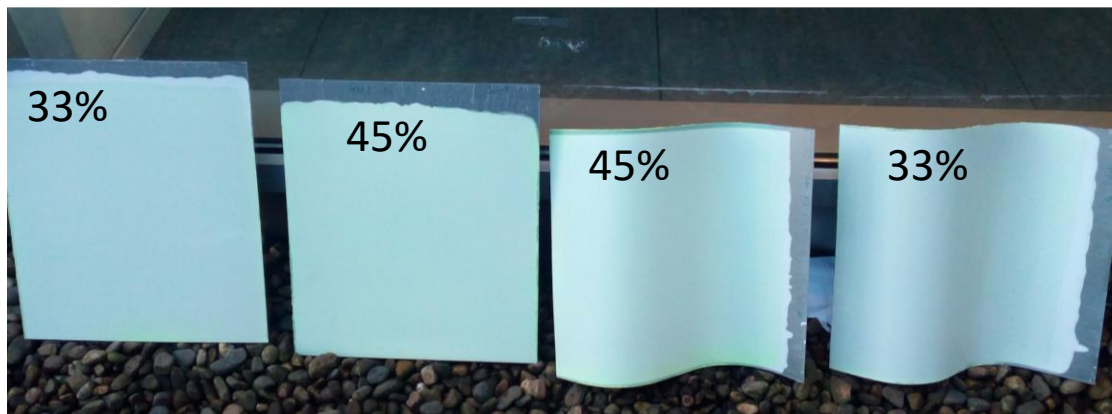
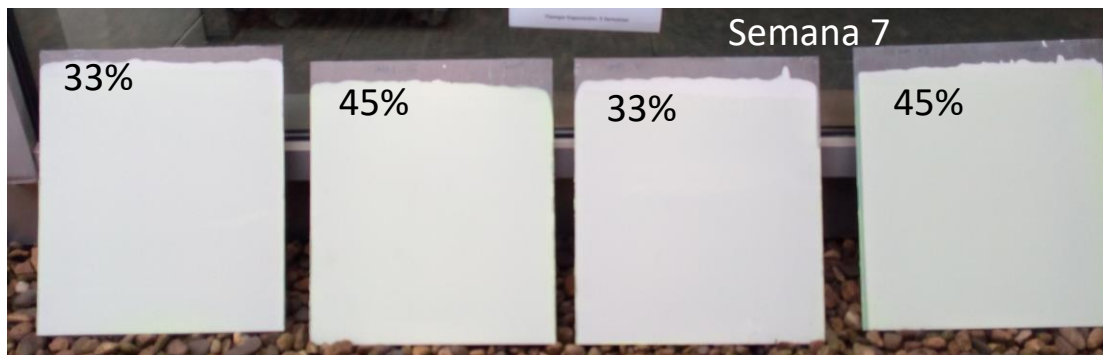
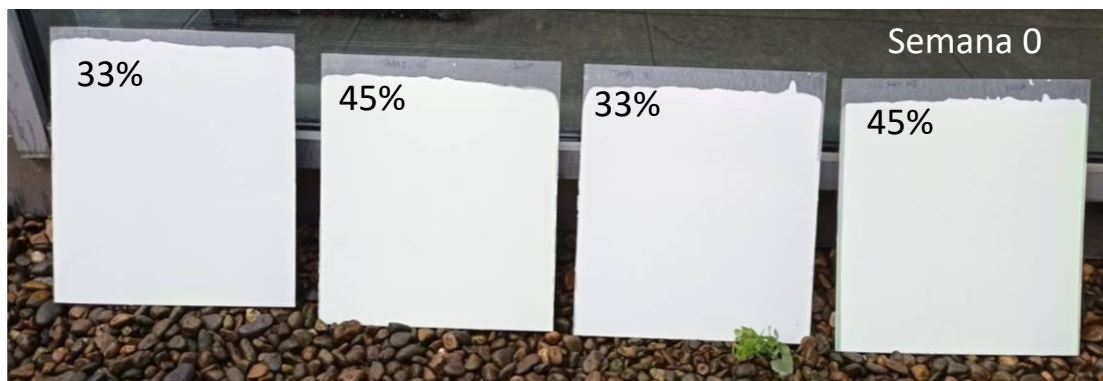


Figura 154. Demostrador acero galvanizado/sistema pintura fosforescente_ Semanas 0 y 7 y proceso de conformado (semana 8)

Como lo ilustra las Figura 155 y Figura 156 , se observa una muy buena adherencia del sistema de pintura tras el proceso de conformado al no aparecer ni grieta ni despegue de recubrimiento.



Figura 155. Muestras con sistema de pintura después del conformado

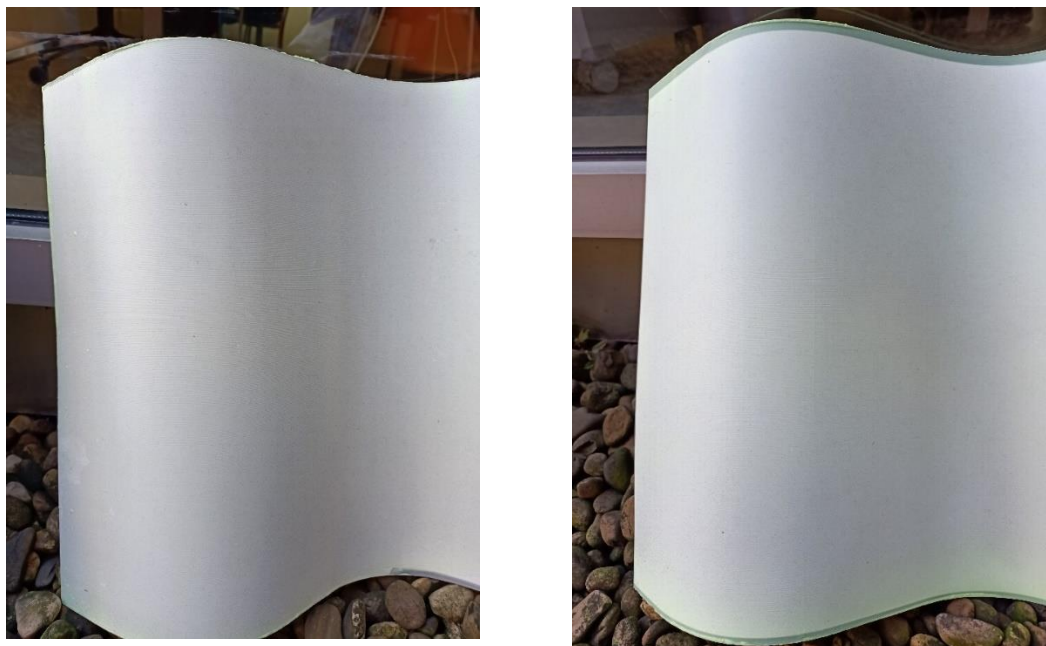


Figura 156. Detalle del plegado, sistema con 33% (izda) y 45% (dcha)

Como en el caso del sistema de pintura el espesor es muy superior al del sol-gel, se ha decidido realizar un ensayo complementario al de climatoría de envejecimiento acelerado a fin de poder observar posibles degradaciones entre las dos concentraciones de pigmentos fosforescentes considerados (33% y 45%). Para ello, se han colocado varias muestras en una cámara de envejecimiento QUV (Marca Q-Lab). El ensayo se ha realizado siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 1674-3 "Pinturas y barnices. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 3 Lámparas

fluorescentes UV". Se han ensayado las muestras siguiendo el ciclo 1 del método A de dicha norma. En la tabla siguiente se recogen las condiciones de ensayo utilizadas.

Tabla 93. Condiciones de ensayo

Periodo de exposición	Tipo de lámpara	Radiación	Temperatura (°C)	Tiempo de ensayo
4 h seco	UVA-340	0.83 W/m ² /nm	60 ± 3	300
4 h condensacion	---	---	40 ± 3	

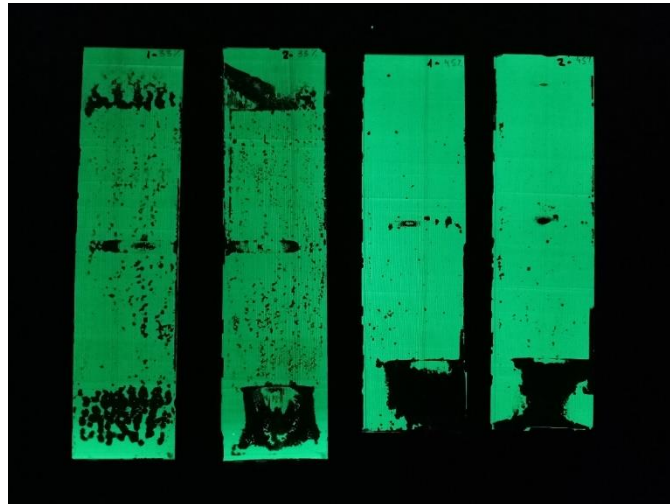
La Figura 157 muestra el estado de las muestras sometidas al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado mostrando una falta de recubrimiento en alguna de las zonas sometidas al ensayo.



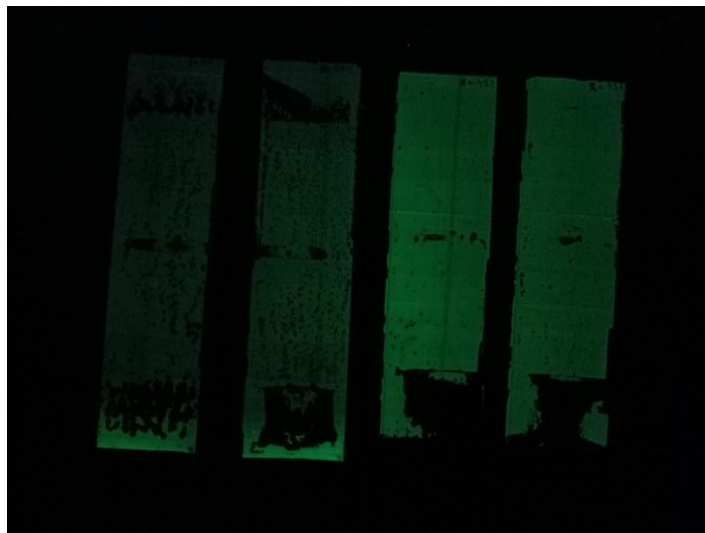
Figura 157. Sistemas de pintura tras el ensayo acelerado de envejecimiento QUV

Una vez realizado el envejecimiento de las muestras se ha determinado su poder luminiscente. Para ello, se iluminaron los paneles de 33% y 45% con luz natural durante

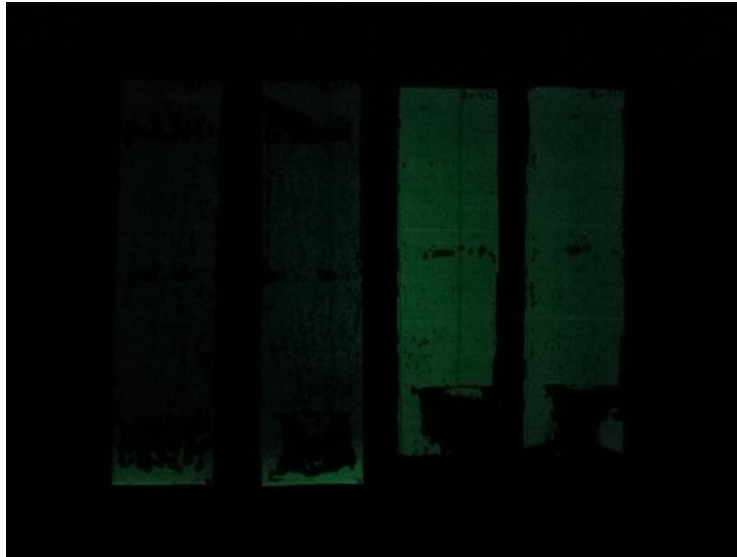
4 horas. A continuación, se realizó una foto a diferentes intervalos de tiempo en una sala con oscuridad total. Los resultados se pueden observar en la Figura 158. Se puede apreciar como la durabilidad de luminancia es mayor en el caso de los paneles de 45% y su intensidad es muy parecida respecto a los paneles que no han sufrido el ensayo de envejecimiento QUV. Por otro lado se puede observar como la falta de recubrimiento comentado anteriormente corresponde al recubrimiento fosforescente y que esos desperfectos son muchos más acusados en el caso de los paneles del 33%, haciendo pensar a un posible fallo durante el proceso de curado.



t = 0



t = 10 min



t = 20 min

Figura 158. Ensayos de luminancia después de envejecimiento UV. Sistemas 'A' con 33% (izda) y 45% (dcha)

A continuación se realizó un ensayo de doblado para evaluar el nivel de adherencia de los sistemas de pintura sometidos al ensayo de envejecimiento QUV. Como se puede observar en la Figura 159, no se aprecia agrietamiento u otro tipo de defecto, lo que muestra el correcto comportamiento en cuanto a adherencia de los dos sistemas de pintura.

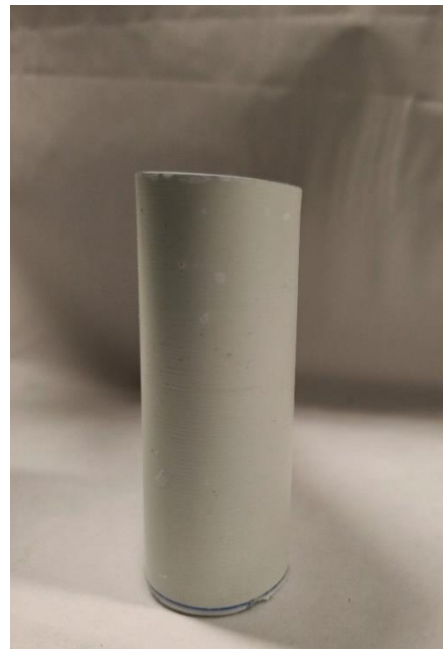


Figura 159. Ensayo de doblado sobre sistema A de pintura envejecido mediante ensayo acelerado QUV con 33% y 45% de partículas fosforescentes

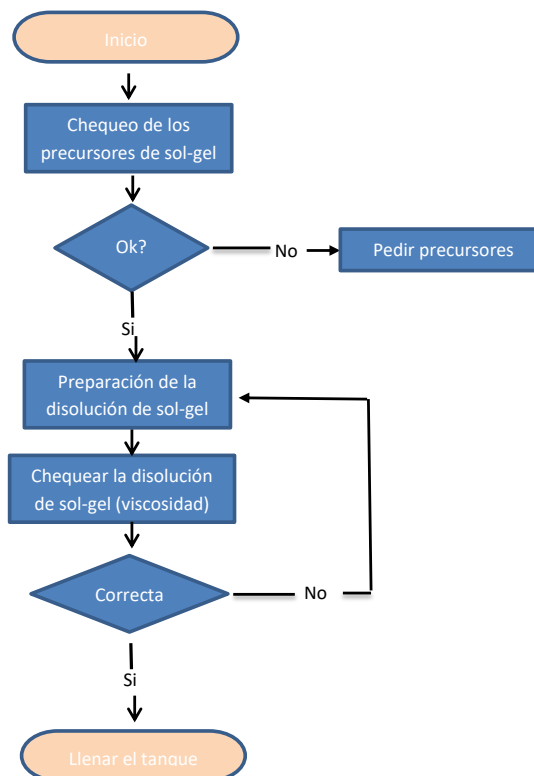
3.3.3 Validación económica

3.3.3.1 Análisis AMEF del proceso de aplicación por rodillo

Dado que la presente tarea está enfocada en un escalado a nivel de planta piloto con tamaños de muestras de un orden similar a un nivel pre-industrial es importante poder aportar datos sobre el control de los procesos de aplicación de los recubrimientos así como sobre las medidas correctivas de mejoras de dichos procesos. Para ello, se ha realizado un análisis de fallos y mejora de proceso (AMEF) para identificar y tomar medidas a fin de minimizar los riesgos de fallos.

En el ámbito del presente proyecto hemos realizado un procedimiento AMEF para el proceso de aplicación por rodillos de las disoluciones desarrolladas (sol-gel protector y recubrimiento fosforescente). El AMEF de proceso sirve como herramienta predictiva para detectar posibles fallas en las etapas de producción, aumentando las probabilidades de anticiparse a los efectos que puedan llegar a tener en el usuario o en etapas posteriores de cada proceso.

El primer paso, antes de realizar el AMEF de proceso, ha sido representar gráficamente los pasos de proceso a través de un diagrama de flujo. La Figura 160 representa los procesos de elaboración de la disolución de sol-gel protector y de pintura fosforescente y la Figura 161 recoge el proceso de aplicación por rodillos.



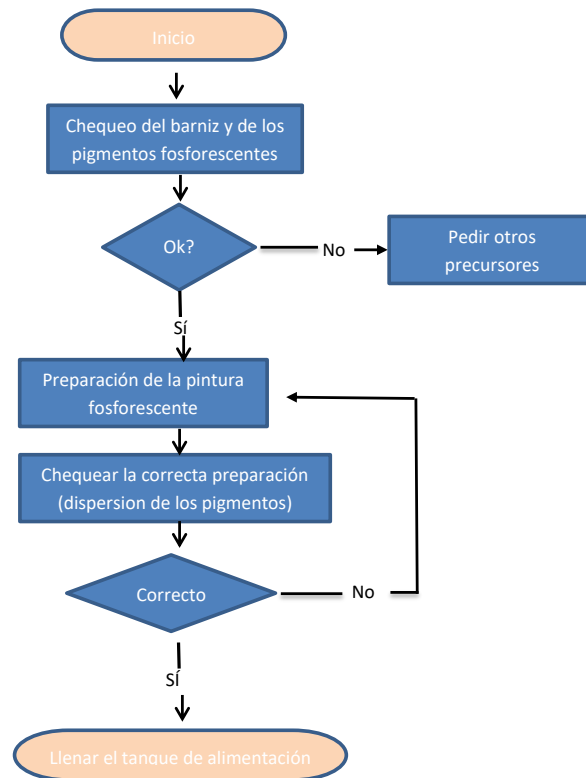


Figura 160. Diagramas de flujo de los procesos de elaboración de la disolución de sol-gel y de la pintura fosforescente.

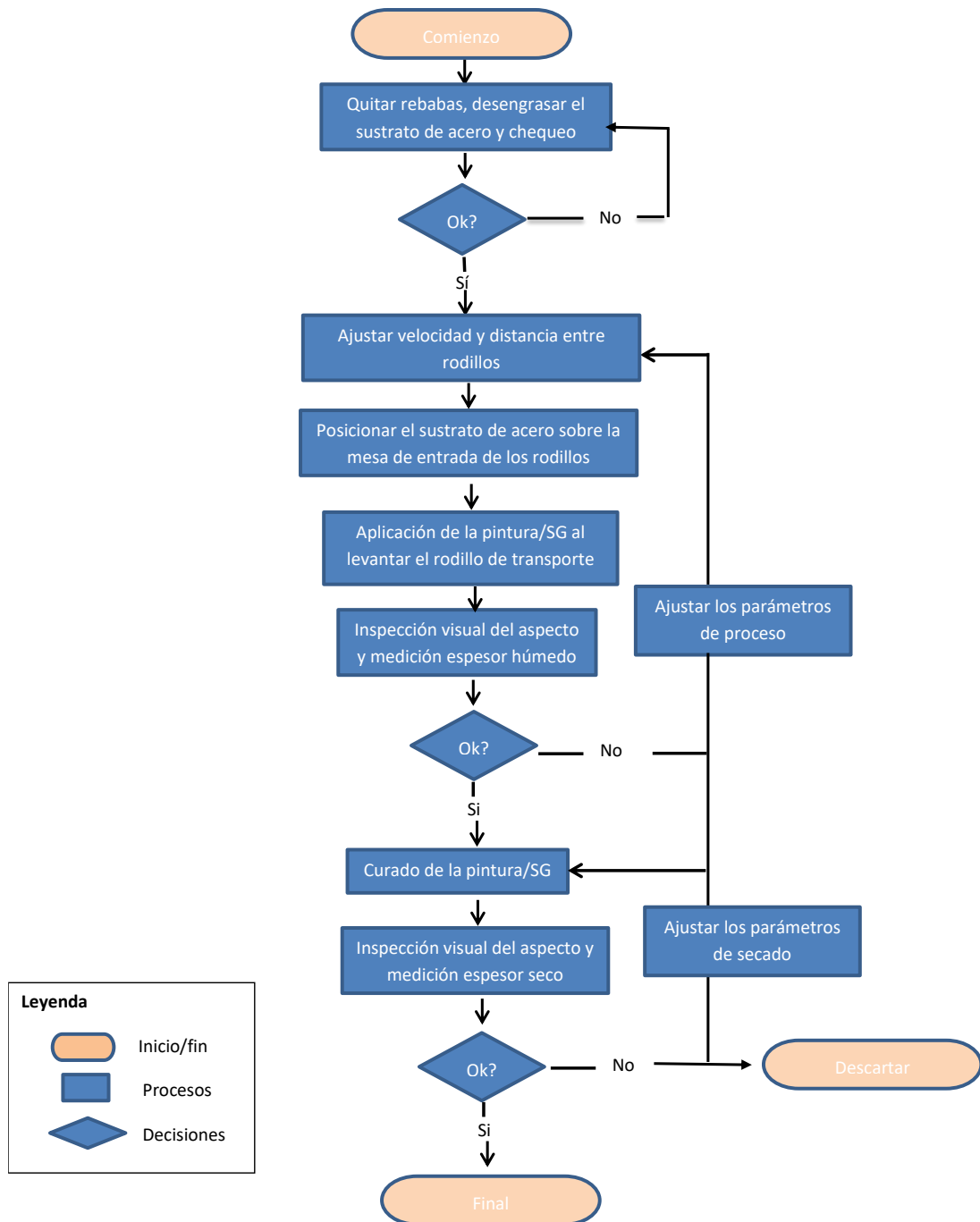


Figura 161. Diagrama de flujo del proceso de aplicación por rodillos

A partir de los diferentes diagramas de flujo se ha realizado el análisis del modo y efecto de fallas del proceso (PFMEA). Este abarca desde la entrada de la materia prima hasta la salida de producto de acuerdo a los pasos indicados en el “diagrama de flujo del proceso”. Los modos de falla identificados en PFMEA deberán ser considerados en el ‘*plan de control*’ haciendo un especial hincapié a las fallas potenciales con mayor número prioritario de riesgo (RPN). Un RPN > 100 debe tener una acción recomendada para reducir o eliminar el riesgo de que una falla ocurra.

El valor RPN se ha calculado asignando un valor de severidad (S) de acuerdo al impacto de la falla, la ocurrencia (O) de acuerdo a la frecuencia con que se presenta la falla y la detección (D) de acuerdo a la habilidad de prevenir o detectar la falla. La Tabla 94 reporta la escala cualitativa de Stamatis [3] seguida en el presente informe. Con los valores de severidad, ocurrencia y detección se ha obtenido el valor del RPN usando la ecuación $RPN = S * O * D$.

Tabla 94. Escala cualitativa de Stamatis

Valor	Severidad	Ocurrencia	Detección
1	Ninguna	Muy remota	Extremadamente alta
2	Muy menor	Remota	Muy alta
3	Menor	Muy menor	Alta
4	Muy bajo	Menor	Moderadamente alta
5	Bajo	Baja	Moderada
6	Moderado	Mediana	Baja
7	Alto	Moderadamente alta	Muy baja
8	Muy alto	Alta	Remota
9	Peligroso con aviso	Muy alta	Muy remota
10	Peligroso sin aviso	Extremadamente alta	Casi imposible

La Tabla 95 recoge los análisis realizados. Para cada función de proceso se han establecido y analizado posibles fallas. A partir de allí, se han ideado posibles acciones preventivas y/o correctivas para poder reducir el número RPN.

Tabla 95. PFMEA del proceso de aplicación por rodillos

Proceso: <u>Aplicación por rodillo (LPR)</u>											
Responsable: <u>P. Sanchez</u>											
Equipo: <u>Marta Prado (MP), Mónica Suarez (MS), P. Sanchez (PS)</u>											
Funciones del proceso	Falla potencial	Efecto potencial de la falla	Severidad	Causas potenciales de la falla	Ocurrencia	Control actual del proceso	Detección	RPN	Acciones recomendadas preventiva/correctiva por falla	Responsable	
										Quien	Cuando
Preparación de los sustratos de acero	Cantos con rebabas	Deterioro del rodillo aplicador	6	No se cantearon bien los bordes	3	Se comprueban los cantos a mano	3	54	Cantear con máquina	MS	Cuando sea necesario
	Mala planicidad	Fallo en recubrimiento	7	Parámetros erróneos en la aplanadora	4	Control visual	3	84	Volver a aplanar la muestra	MS	Cuando sea necesario
Desengrase de los sustratos de acero	Mal desengrase	Fallo en recubrimiento	8	Deterioro del baño de desengrase	3	Visual: rotura de la película de agua	3	72	Renovar el baño de desengrase con mayor frecuencia	MS	Antes de cada nueva prueba
Aplicación por rodillo	Heterogeneidad de la pintura	Mala calidad del producto final	7	Rodillo aplicador/inmersión y/o aplicador/transporte no paralelos	4	Chequeo con aspecto visual	3	84	Volver a hacer el 'cero' entre rodillos.	MP/PS	Antes de cada nueva prueba
					3	Medición espesor en húmedo	3	63	Cambiar los relojes comparadores de aguja por unos digitales.	MP/PS	

				Relación incorrecta de velocidades entre aplicador y transporte					Modificar la relación de velocidad		Cuando ocurre
				Aumento de la viscosidad de la pintura durante el proceso	6		3	126	Sistematizar un control de viscosidad durante la aplicación	MS	06/2020
				Velocidad del sustrato no constante. (en discontinuo)	3		3	63	Reducir dimensiones del sustrato para reducir peso de la muestra.	MS	Cuando ocurre
Aplicación por rodillo	Espesor demasiado bajo	Producto final no cumple con las especificaciones	8	Distancia aplicador/inmersión demasiado pequeño	4			64	Abrir la distancia entre rodillos	MP/PS	Cuando ocurre
				Relación incorrecta de velocidades entre aplicador y transporte	3	Chequeo con aspecto visual	2	48	Modificar la relación de velocidad	MP/PS	Cuando ocurre
				Problema de formulación de la pintura (baja viscosidad)	2	Medición espesor en seco		32	Chequear la viscosidad antes de empezar	MS	Antes de cada prueba
			Severidad	Causas potenciales	Ocurrencia		Detección	RPN			Responsable

Funciones del proceso	Falla potencial	Efecto potencial de la falla		de la falla		Control actual del proceso			Acciones recomendadas preventiva/correctiva por falla	Quien	Quando
Aplicación por rodillo	Espesor demasiado alto	Falta de adherencia	8	Distancia aplicador/inmersión demasiado grande	4	Medición espesor en seco Test de adherencia	2	64	Cerrar la distancia entre rodillos	MP/PS	Cuando ocurre
				Relación incorrecta de velocidades entre aplicador y transporte	4			64	Modificar la relación de velocidad	MP/PS	Cuando ocurre
				Velocidad inmersión demasiado rápida	2			32	Disminuir velocidad rodillo inmersión	MP/PS	Cuando ocurre
				Aumento de la viscosidad de la pintura durante el proceso	6			96	Sistematizar un control de viscosidad durante la aplicación	MS	06/2020
				Modo de aplicación incorrecto	3			48	Cambiar el modo de aplicación (directo / reverse)	MP/PS	Cuando ocurre
Aplicación por rodillo	Falta de adherencia	Muy mala calidad del producto final	8	Proceso desengrase incorrecto	3	Chequeo con aspecto visual Test de adherencia	2	48	Renovar el desengrase con mayor frecuencia	MS	Antes de cada nueva prueba
				Aplicación incorrecta_ espesor muy alto	5			80	Modificar parámetros de aplicación	MP/PS	Cuando ocurre

				Proceso secado /curado incorrecto	3			48	Modificar parámetros de secado/curado	MP/PS	Cuando ocurre
Aplicación por rodillo	Piel de naranja	Aspecto final del producto no acorde	5	Aplicación incorrecta_ espesor muy bajo	3	Chequeo con aspecto visual	2	30	Modificar los parámetros de aplicación	MP/PS	Cuando ocurre
				Pintura demasiado viscosa	4			40	Sistematizar la medición de la viscosidad durante el proceso	MS	06/2020
Aplicación por rodillo	Cráteres	Mala calidad del producto final	8	Superficie sustrato contaminada	4			72	Renovar el desengrase con mayor frecuencia	MS	Antes de cada prueba
				Pintura mal agitada	3	Chequeo con aspecto visual	2	48	Implantar un sistema de agitación de la pintura	MS	06/2020
				Proceso de secado/curado incorrecto.	3			48	Modificar los parámetros de secado/curado	MP/PS	Cuando ocurre
Aplicación por rodillo	Burbujas.	Mala calidad del producto final	8	Aire atrapado dentro de la pintura	5			80	Modificar el sistema de agitación	MS	06/2020
				Proceso de secado/curado incorrecto.	4	Chequeo con aspecto visual	2	64	Modificar los parámetros de secado/curado	MP/PS	Cuando ocurre
Funciones del proceso	Falla potencial	Efecto potencial de la falla	Severidad	Causas potenciales de la falla	Ocurrencia	Control actual del proceso	Detección	RPN	Acciones recomendadas preventiva/correctiva por falla	Responsable	
										Quien	Cuando

Etapa de secado/curado	Pintura sin secar/ sin polimerizar	Muy mala calidad del producto final	8	Condiciones de secado/curado incorrectas.	3	Chequeo manual	2	48	Modificar los parámetros de secado/curado	MP/PS	Cuando ocurre
				Sobre espesor de pintura	5			80	Modificar los parámetros de aplicación	MP/PS	Cuando ocurre
				Formulación de la pintura incorrecta	4			64	Renovar los precursores con mayor frecuencia/ mejorar las condiciones de almacenaje	MS	Cada año/ 06_2020
Etapa de secado/curado	Defecto superficiales	Mala calidad del producto final	7	Recirculación del aire incorrecta	3	Chequeo con aspecto visual	2	42	Aumentar la frecuencia de limpieza y mantenimiento del horno	MS	Cada 6 meses
				Condiciones de secado/curado incorrectas.	3			42	Modificar los parámetros de secado/curado	MP/PS	Cuando ocurre

El proceso PFMEA muestra que el modo de aplicación elegido (por rodillo) para la fabricación de acero galvanizado recubierto por sol-gel o por pintura fosforescente garantiza que los prototipos fabricados cumplan con las especificaciones deseadas y que las debilidades del proceso no den lugar a problemas de seguridad (no se ha identificado valores de seguridad por encima de 8). Para cada posible causa de falla se ha definido una actuación bien preventiva, bien correctiva con el fin de poder disminuir el valor final de RPN y conseguir que el proceso de aplicación por rodillo sea más robusto y fiable.

Finalmente, para las posibles causas de falla con RPN muy próximas o superiores a 100, se ha implantado medidas con mayor atención. En particular, los fallos por causa de no controlar la viscosidad durante el proceso de aplicación pueden resultar importantes. Para remediarlos se ha implementado un sistema de control de la viscosidad no solamente antes de empezar la prueba sino también a lo largo del experimento. Para ello, se utiliza un instrumento denominado 'copa Ford nº4' con el cual se realiza un control de la viscosidad directamente en el tanque de la pintura y que permite un reajuste mucho más eficaz y preciso de la viscosidad.

3.3.3.2 Análisis del coste de fabricación a escala LPR y estimación a nivel industrial

Los prototipos finales se han realizado en un tamaño suficientemente grande y utilizando un proceso por rodillos (en discontinuo y en bobina) perfectamente implantado a nivel industrial. Se ha estudiado los aspectos económicos ligados tanto a los productos como a los procesos de aplicación y de curado desarrollando un modelo de coste (€/m²) basándose en costes de materiales, costes de fabricación, estimación de capacidad de planta y costes de operaciones.

Este análisis de coste se realizó en la etapa de escalado de los procesos de recubrimiento sobre el acero galvanizado para confirmar la viabilidad de estos recubrimientos. No es factible realizar el cálculo de coste antes, ya que no se han confirmado las técnicas y materiales de procesamiento.

a) Capacidad de planta

Teniendo en cuenta los ensayos técnicos obtenidos a nivel de planta piloto, se ha realizado una estimación de la capacidad productiva de la línea piloto de recubrimiento (LPR) y se ha tratado de dar una valoración de producción a nivel industrial.

A nivel de planta piloto las velocidades de procesado se fijan en función del tiempo de secado/curado necesario y valores de 0,3m/min para el recubrimiento de sol-gel (ligado a la longitud del sistema de curado por NIR de 0,25m) y de 2,5m/min para el sistema de pintura han sido utilizadas.

A partir de ello, se ha establecido una producción durante seis horas diarias lo que, considerando un ancho de banda de 0,35m, permite establecer la producción diaria de 38m² y 315m² para los recubrimientos de sol-gel y pintura, respectivamente. Si se considera el sistema de pintura, que consta de tres capas (reflector blanco, barniz/pigmentos y barniz protector) y la posibilidad de aplicar solamente una capa en un mismo día, se reduce la producción diaria a 105m².

En un escenario anual, extrapolando esos datos de producción diaria y considerando cuatro días de producción semanal y 50 semanas de trabajo, se podrían producir 7600m² y 21000m² respectivamente para el recubrimiento de sol-gel y el sistema de pintura.

Para el escenario industrial, se ha considerado la posibilidad de incrementar de forma significativa la longitud del sistema de lámparas de curado NIR (se ha fijado 5m de lámparas) en el caso del recubrimiento de sol-gel y de disponer de tres aplicadores de pinturas y tres zonas de hornos de convección en línea en el caso del sistema de pintura. Por otro lado, se ha considerado una producción diaria de 12h (dos turnos). En estas condiciones, se estima una producción diaria de 1512m² (6m/min de línea) para el recubrimiento de sol-gel y de 2520m² (10m/min de línea) para el sistema completo de pintura.

Extrapolando esta producción diaria a anual y considerando cinco días de producción a la semana y 50 semanas de trabajo, se podrían producir 378.000m² y 630.000m² respectivamente para el recubrimiento de sol-gel y el sistema de pintura.

b) Costes de proceso

El análisis de costes se ha abordado con base en los métodos descritos por Anderson *et al.* [iv], donde los costes se dividen en dos categorías: costes variables que están estrechamente relacionados con el volumen de producción y costes fijos que dependen más de la planta en sí (coste de inversión de capital).

En cuanto a los costes fijos, el cálculo de los costes de inversión de capital (en metro cuadrado producido) a lo largo de la vida útil de la planta se ha realizado según la ecuación (1), teniendo en cuenta el coste total de planta, el Factor de Recuperación de Capital (FCR), unas operaciones y mantenimientos por un valor del 4% del coste total de la planta, añadiendo un 5% adicional para cubrir los costes diversos de la planta (por ejemplo, servicios del emplazamiento, suministros, etc.). Los valores de producción anual se han determinado en el apartado anterior y se ha considerado una vida útil de la planta de 10 años.

$$C_{Inversión} = \frac{\text{Coste total planta} \times FCR + \text{Operaciones \& Mantenimientos}}{\text{Producción anual} \times \text{Tiempo de vida de la planta}} \quad (1)$$

El FRC se define en la ecuación (2), donde D es la tasa de descuento (considerando interés e inflación) y n es la vida útil de la planta en años.

$$FRC = \frac{D(1 + D)^n}{(1 + D)^n - 1} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta una tasa de descuento recomendada del 3,5% (para proyectos de hasta 30 años) y unos 10 años de vida útil de planta, se determina un FRC de 0,12.

El cálculo del coste total de la planta se define en la ecuación (3) donde la suma de los costes de los equipos principales se multiplica por el factor de Lang [v]. Los factores de Lang se utilizan ampliamente como método para estimar el coste total de la instalación a partir del coste de los principales componentes técnicos. El enfoque del factor de Lang tiene en cuenta los costes del emplazamiento, la construcción de la planta, los materiales, la instalación, la ingeniería, la formación y otros costes [vi]. En el caso presente, el factor de Lang ha sido de 3,1, siendo el valor establecido en relación con un procesamiento de sólidos [v].

Coste total planta

$$= \text{Factor de Lang} \times \sum \text{Costes de equipos principales} \quad (3)$$

Considerando los cuatro escenarios productivos (recubrimiento de sol-gel a escalas planta piloto (LPR) e industrial y sistema de pintura a escalas planta piloto e industrial) y la capacidad de planta en cada caso (ver apartado anterior), se han determinado los costes de inversión (€/m²), los cuales se recogen en la Tabla 96.

Tabla 96. Costes de inversión de los cuatro escenarios productivos

Escenario productivo	Capacidad planta (m ² /año)	Coste inversión (€/m ²)
Sol-gel _ escala LPR	7600	4,05
Sol-gel _ escala industrial	378000	0,11
Sistema pintura_ escala LPR	21000	1,47
Sistema pintura_ escala industrial	630000	0,07

c) Costes de los recubrimientos y energéticos

Los costes de los recubrimientos se han basado en los presupuestos de los proveedores de productos químicos para diferentes volúmenes de compra. Para la escala planta piloto se han escogido los costes para volúmenes pequeños (< 5L) y se han trabajado con las cantidades más grandes (>100L o kg) para la escala industrial. La Figura 162 y Figura 163 recogen la evolución de los costes de los principales precursores del recubrimiento de sol-gel y del sistema de pintura en función del volumen de compra. Se puede apreciar que cantidades de 100L/100kg son necesarias para poder obtener costes viables para una producción industrial.

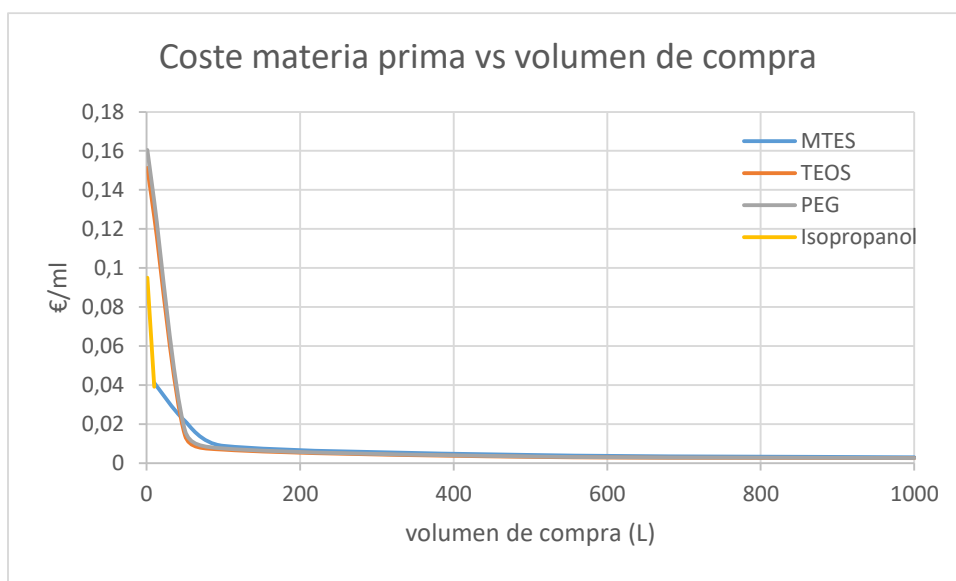


Figura 162. Coste de precursores de sol-gel en función del volumen de compra

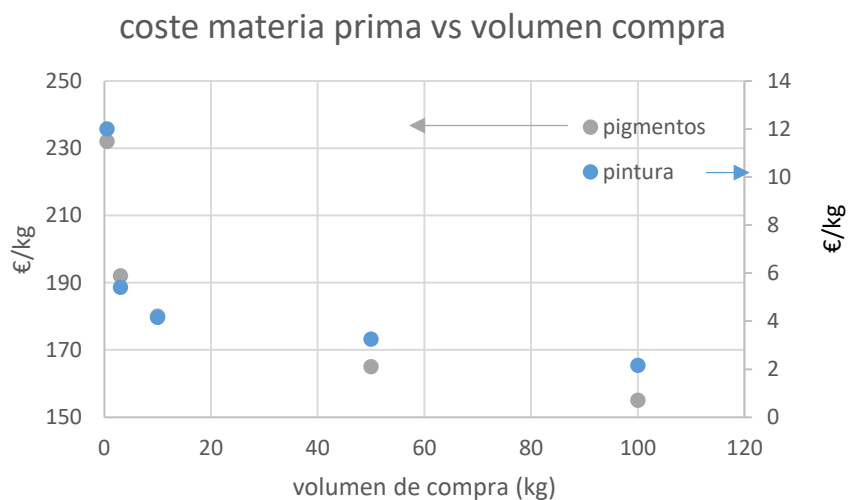


Figura 163. Coste de precursores del sistema de pintura en función del volumen de compra

Los cálculos de coste de recubrimientos (€/m^2) se han realizado considerando los volúmenes húmedos aplicados por metros cuadrados (determinados por ensayos gravimétricos), las densidades determinadas para cada recubrimiento (Tabla 97), las proporciones de cada precursor y las pérdidas de disoluciones principalmente ligadas a la bandeja donde se depositan (se ha supuesto un volumen de 1,5L/día). A partir de allí, los costes de recubrimientos han sido calculado tanto a nivel planta piloto como a escala industrial (Tabla 98). Para el sistema de pintura se ha considerado la incorporación de un 33% o de un 45% de pigmentos fosforescentes.

Tabla 97. Densidades de los recubrimientos

Recubrimientos	Densidad (g/ml)
Sol-gel	0,93
Pintura blanca	1,4
Barniz + pigmentos 33%	1,3
Barniz + pigmentos 45%	1,4
Barniz protector	1,1

Tabla 98. Coste de los recubrimientos (€/m^2) en función de la escala

Recubrimiento /escala	€/m^2
Sol-gel /planta piloto	3,41
Sol-gel/industrial	0,01
Sistema pintura 33%/planta piloto	4,89
Sistema pintura 45%/planta piloto	6,62
Sistema pintura 33%/industrial	1,89
Sistema pintura 45%/industrial	2,64

En cuanto al gasto energético ligado al curado, se han considerado los procesos de NIR para el sol-gel y de convección para el sistema de pintura. A nivel planta piloto la longitud de horno NIR es de 0,25m y se ha estimado una longitud de 5m para escala industrial. El horno de convección de planta piloto es de 8m y se ha estimado una longitud de 48m para el proceso industrial. Considerando costes eléctricos diurnos y el planteamiento recogido en el apartado de 'capacidad de planta', se han determinado costes energéticos de 0,12€/m² y 0,21€/m² para el sol-gel en planta piloto e industrial y de 0,09€/m² y 0,24€/m² para el sistema de pintura en planta piloto e industrial.

d) Costes de personal

Para realizar las pruebas a nivel planta piloto se ha considerado la necesidad de dos técnicos de I+D y dos auxiliares mientras se ha estimado necesarios un supervisor, tres operadores y una persona de mantenimiento para cada turno a nivel industrial.

Teniendo en cuenta los costes/hora de cada categoría profesional así como la producción diaria, se han obtenido unos costes de personal de 12,25€/m² y 0,83€/m² para el sol-gel en planta piloto e industrial y de 13,30€/m² y 0,48€/m² para el sistema de pintura en planta piloto e industrial.

e) Costes totales

Considerando los costes expuestos en los apartados anteriores se puede establecer unos costes totales para la producción del recubrimiento de sol-gel y del sistema de pintura tanto a nivel planta piloto como a nivel industrial. Los resultados, recogidos en la Figura 164, muestran que el sol-gel tiene una mayor viabilidad industrial, siendo su coste cerca de 1 €/m². Por otro lado, los costes del sistema de pintura suben alrededor de 3€/m² debido a un importante coste de la materia prima, en particular de los pigmentos fosforescentes considerados en el estudio, lo cual dificulta su uso para una implantación industrial de esas características.

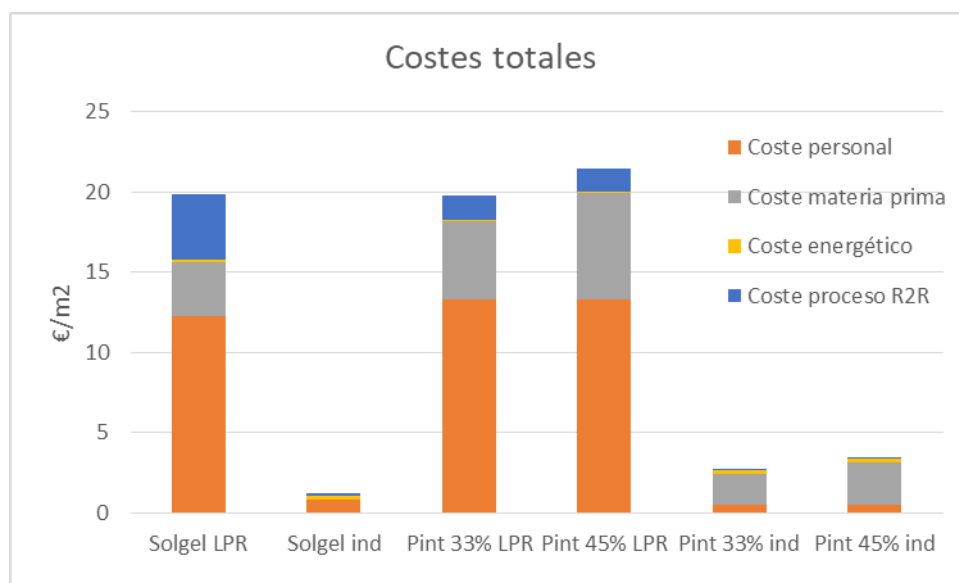


Figura 164. Costes totales

3.3.3.3 Viabilidad económica del empleo de nanofluidos

Para conseguir una buena adherencia del recubrimiento aplicado en continuo sobre el sustrato metálico se necesita que la superficie metálica esté perfectamente limpia. El objetivo de la etapa de preparación de la superficie es la eliminación de los contaminantes del sustrato que evitaría la unión metalúrgica óptima del revestimiento.

El principal contaminante que nos podemos encontrar son los materiales carbonosos, donde se incluyen los aceites que se aplican a la banda de acero durante el proceso de reducción en frío para facilitar el laminado. La oxidación superficial es otro tipo de contaminante a eliminar. La superficie de cada banda de acero procesada tiene uno o ambos de estos contaminantes que deben ser eliminados en un proceso previo a la aplicación de la pintura.

Los procesos de desengrase alcalinos han sido ampliamente utilizados para el acondicionamiento de sustratos metálicos previo a la aplicación de pinturas. El proceso de pretratamiento consta de una etapa de desengrase alcalino cuya finalidad es eliminar los contaminantes orgánicos. Para ello se emplean soluciones alcalinas con detergentes y saponificantes cuya función consiste en eliminar los residuos de aceite y grasas presentes en la banda así como residuos hidro-solubles y suciedad inorgánica. Esta operación se suele realizar mediante un chorro a presión entre 60 y 70°C de temperatura. Para el caso de acero laminado en frío esta etapa se combina con un cepillado para eliminar mecánicamente la contaminación inorgánica como óxidos. A continuación se produce el lavado de la banda con agua recirculada para eliminar los restos del baño de desengrase presentes en la banda.

Los baños de desengrase alcalinos son mezclas de varias sales inorgánicas con pequeñas cantidades de inhibidores y surfactantes que promueven diferentes mecanismos de limpieza. La eficacia de este proceso se puede incrementar mediante la adición de cepillos para eliminar suciedad superficial mecánicamente suelta. Como alternativa al desengrase convencional, se pueden utilizar nanofluidos para incrementar la eficiencia de la limpieza. Debido a su mayor área específica superficial se espera una mayor eficacia en los procesos del lavado

Para realizar el estudio de viabilidad económica de un proceso de desengrase mediante nanofluidos se han planteado las siguientes hipótesis:

- Volumen depósito: 500.000 L
- Caudal de desengrase 100.000 L/h
- Renovación del baño 5.000 L/h

Se ha supuesto una jornada laboral de 8 horas diarias 5 días a la semana y se ha realizado una comparación para una planta de este tipo del gasto medio anual con un proceso alcalino estándar y el gasto medio anual con un proceso con nanofluidos.

Tabla 99. Estimación de costes anuales de la etapa desengrase

	€/ kg	Sistema alcalino tradicional		Sistema con nanofluidos	
		Kg/año	€/año	Kg/año	€/año
Bonderite C-AK 62101	5.28	211.600	1.117.248	105.800	558.624
Bonderite C-AD HI 202	5.36	21.160	113.417	10.580	56.708
Nanofluido N	10.55	--	--	10.580	111.597
TOTAL			1.230.665		726.930

Para una planta que trabaje con un sistema alcalino estándar el gasto medio anual en productos de desengrase será de 1.230.665 €. Para una planta que trabaje con el sistema alcalino a mitad de concentración y nanofluidos el coste medio mensual será de 726.930 €. Era de esperar ya que se ha reducido a la mitad la cantidad de agentes detergentes y tensoactivos con la adición de un 1% de nanofluido.

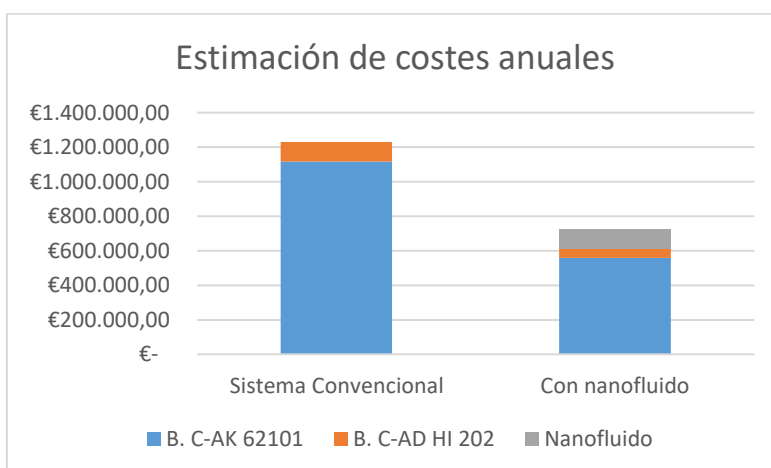


Figura 165. Comparativa de la estimación de costes anuales empleando un sistema convencional vs nanofluido

Son precios orientativos, pero se verifica que el empleo de nanofluidos permite un ahorro mensual superior al 40% en productos de desengrase.

Al ser un material con un porcentaje mayoritario en agua no se prevé que se necesiten costes de operación y mantenimiento adicionales a los necesarios en plantas con desengrase alcalino convencional.

4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Respecto al proceso de desengrase se puede concluir que:

- Se ha desarrollado una metodología para la evaluación del grado de limpieza de una superficie metálica basada principalmente en la medida del ángulo de contacto de la
- Para la prueba industrial se ha seleccionado el nanofluido *N* con bajo coste y disponibilidad, que cumple con los requisitos establecidos para el desengrase.
- La adición del nanofluido *N* al 1% en un sistema de lavado alcalino comercial al 1% mejora la eficacia del desengrase alcalino por aspersion en continuo para sustratos de acero desnudo y acero galvanizado.
- Se ha demostrado la viabilidad económica del empleo de nanofluidos como aditivo en un baño de desengrase alcalino convencional

Respecto al recubrimiento sol-gel se puede concluir que:

- Se ha demostrado la viabilidad de escalar una disolución de sol-gel desde un volumen de laboratorio (15ml) hasta un volumen necesario para realizar ensayos en planta piloto (2L)
- Se ha demostrado la viabilidad técnica de aplicar la disolución sol-gel mediante un equipo industrial de '*roll-coater*' tanto en modo discontinuo (muestras de 30cm x 30cm) como sobre una bobina en modo continuo.
- Se ha logrado además el reto de curar el recubrimiento sol-gel mediante uso de un proceso de curado rápido como es el NIR.
- Se ha conseguido funcionalizar la superficie del acero galvanizado, dotándola de propiedades hidrofóbicas y por lo tanto autolimpiables.
- Adicionalmente se ha demostrado la propiedad anticorrosiva del recubrimiento sol-gel desarrollado.
- En cuanto a nivel económico, el recubrimiento sol-gel propuesto es viable con un proceso industrial siendo la estimación de coste del mismo entorno a 1€/m².

Respecto al recubrimiento de pintura se puede concluir que:

- Se ha demostrado la viabilidad técnica de aplicar el sistema de pintura mediante un equipo industrial de '*roll-coater*' en modo discontinuo (muestras de 35cm x 40cm) combinándolo con un sistema de secado por convección ampliamente empleado a nivel industrial.
- Se ha logrado un correcto comportamiento en cuanto a adherencia, luminancia y degradación tras ensayos climático real y envejecimiento acelerado QUV.
- En cuanto a nivel económico, los costes del sistema de pintura suben alrededor de 3€/m² debido a un importante coste de la materia prima, en particular de los pigmentos fosforescentes considerados en el estudio, lo cual dificulta su uso para una implantación industrial de esas características.

[¹] Adphos, “NIR technology,” 2013. <http://www.adphosna.com/nirtechnology.html>. [Accessed: 15-Oct-2013]

[²] Trystan Watson, Ultrafast near infrared sintering of TiO₂ layers on metal substrates for dye-sensitized solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2010)

[³] Stamatis, D. H. ‘Failure Mode and Effect Analysis: FMEA from Theory to Execution’ (2nd ed.). Milwaukee: American Quality Press, 2009

[⁴] Anderson, J, ‘Determining manufacturing costs’ *Chem. Eng. Prog.*, vol. 105, no. 1, 2009, 27–31.

[⁵] Sert LR. ‘Sharpen your cost estimating skills.’ *Cost Eng*, vol 45, 2003, 22–30.

[⁶] Lang HJ. ‘Engineering approach to preliminary cost estimates.’ *Chem Eng*, vol 54, 1947, 130–3.