



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

*ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ANTIADHERENTES FLUOROPOLIMÉRICOS EN SUPERFICIES
METÁLICAS ENTRE TECNOLOGÍAS LÁSER Y PIROLÍTICAS*

Guillermo Rafael Guerrero Vaca

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

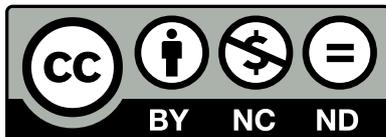
Córdoba, abril de 2013



SPICUM
servicio de publicaciones

AUTOR: Guillermo Rafael Guerrero Vaca

EDITA: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

*ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ANTIADHERENTES FLUOROPOLIMÉRICOS EN SUPERFICIES
METÁLICAS ENTRE TECNOLOGÍAS LÁSER Y PIROLÍTICAS*

Guillermo Rafael Guerrero Vaca

Programa de Doctorado: Ingeniería de Fabricación

Director: Dr. Lorenzo Sevilla Hurtado

Memoria presentada para optar al grado de Doctor

Córdoba, abril de 2013



SPICUM
servicio de publicaciones

A mi hija Julia y a mi hijo Guillermo



SPICUM
servicio de publicaciones

AGRADECIMIENTOS



SPICUM
servicio de publicaciones

AGRADECIMIENTOS

Quiero mostrar mi agradecimiento a todos aquellos compañeros de trabajo y amigos que me han ayudado y prestado su apoyo en la elaboración de esta tesis.

En particular a los profesores de la Universidad de Córdoba, Francisco Moyano y Oscar Rodríguez por la desinteresada colaboración que a lo largo de este tiempo me han mostrado.

A los técnicos de la Fundación Tekniker, Carlos Soriano y Jon Lambarri, que me han aportado ideas e interesantes visiones en el campo de las aplicaciones láser.

Al compañero de la Universidad de Granada, Miguel Ángel Rodríguez profesor titular del Departamento de Física que me ha adentrado en el interesante mundo de la mojabilidad de superficies.

A los titulados en Ingeniería Técnica Mecánica Pablo Muñoz de Verger y Javier Molina, antiguos alumnos, y actuales amigos, por su colaboración a la hora de la recogida de datos.

A mi compañero de área Eduardo Trujillo por sus oportunos consejos y opiniones.

A mi hermano Rafael por su desinteresada colaboración al aportar ideas y, sobre todo, brindar las instalaciones de la firma Técnicas y Materiales Antiadherentes para realizar los trabajos necesarios para los fines de esta tesis.

A Lorenzo Sevilla, director de esta tesis, por su dedicación en el desarrollo de la misma y por sus aportaciones en la mejora de este documento.

Córdoba, abril de 2013



SPICUM
servicio de publicaciones

ÍNDICE GENERAL



SPICUM
servicio de publicaciones

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estructura de la Memoria	4
Capítulo 2. Recubrimientos fluoropoliméricos	7
2.1 Introducción	7
2.2 Recubrimientos en superficies metálicas	7
2.3 Recubrimientos antiadherentes	9
2.4 Concepto de fluoropolímero	10
2.5 Politetrafluoroetileno (PTFE)	11
2.5.1 Cristalinidad y comportamiento a la fusión	13
2.5.2 Propiedades mecánicas	13
2.5.3 Propiedades de la superficie	14
2.5.4 Absorción y permeabilidad	14
2.5.5 Propiedades eléctricas	14
2.5.6 Estabilidad térmica	15
2.5.7 Resistencia química	15
2.5.8 Resistencia al fuego	15
2.5.9 Resistencia a la radiación	15
2.5.10 Formas de presentación del PTFE	15
2.6 Copolímero de tetrafluoretileno-TFE- y hexafluoropropileno- HFP (FEP)	16
2.6.1 Propiedades mecánicas	16
2.6.2 Propiedades eléctricas	17
2.6.3 Propiedades ópticas	17
2.6.4 Estabilidad térmica	17
2.6.5 Resistencia a la radiación	18
2.6.6 Otras propiedades	18
2.6.7 Formas del FEP	18
2.7 Copolímero de tetrafluoretileno-TFE- y perfluoro alquil vinil éter (PFA - MFA)	18
2.7.1 Propiedades físicas y mecánicas	19
2.7.2 Propiedades eléctricas	20
2.7.3 Propiedades químicas	20
2.7.4 Propiedades ópticas	20
2.7.5 Otras propiedades	20
2.7.6 Formas del PFA y del MFA	20

2.8 Composición de los recubrimientos con fluoropolímeros	21
2.8.1 Componentes de la pintura	21
2.8.2 Aglutinantes	22
2.8.2.1 Tipos de aglutinantes	22
2.8.3 Pigmentos, rellenos y extensores	23
2.8.3.1 Tipos de pigmentos	24
2.8.4 Solventes	24
2.8.5 Aditivos	25
2.9 Formulaciones líquidas	26
2.9.1 Selección de aglutinantes	27
2.9.2 Recubrimientos en base agua con materia prima en dispersión	27
2.9.3 Recubrimientos en base agua con polvo	27
2.9.4 Recubrimientos en base solvente	28
2.10 Procedimiento de aplicación de los recubrimientos líquidos	28
2.10.1 Recubrimiento con rociado por pistola convencional	28
2.10.2 Recubrimiento con pistola de alto volumen y baja presión. HVLP	28
2.10.3 Otras técnicas de aplicación de recubrimientos	29
2.11 Procedimientos de aplicación de los recubrimientos en polvo	29
2.11.1 Aplicación mediante pistola	29
2.12 Aplicaciones y usos de los recubrimientos fluoropoliméricos	30
2.12.1 Utensilios de cocina y menaje del hogar	30
2.12.2 Industria de la panificación	31
2.12.3 Industria de la fabricación de moldes metálicos	32
2.12.4 Industria textil	33
2.12.5 Industria gráfica	34
2.12.6 Industria química	34
2.12.7 Automoción y tornillería	34
2.12.8 Otros sectores	35
2.13 Resumen del capítulo	35
REFERENCIAS	36
Capítulo 3. Extracción de recubrimientos	41
3.1 Introducción	41
3.2 Sistemas de extracción	41
3.3 Extracción mecánica	42
3.4 Extracción por degradación térmica	46
3.5 Extracción por procedimientos químicos	48
3.6 Extracción mediante abrasión por chorro de agua	48
3.7 Extracción por nitrógeno líquido	49
3.8 Extracción con hielo seco o extracción criogénica	50

3.9 Extracción por ultrasonidos	53
3.10 Extracción por lecho fluidizado o lecho fluido	54
3.11 Otros procedimientos de extracción	56
3.12 Resumen del capítulo	56
REFERENCIAS	56
Capítulo 4. Remoción extracción láser	61
4.1 Introducción	61
4.2 Características de la luz láser	61
4.3 Tipos de láser	64
4.3.1 Láser de gas atómico	64
4.3.1.1 Láser de CO ₂	64
4.3.2 Láser de excímero	66
4.3.3 Láser de estado sólido	68
4.3.3.1 Láser de Nd:YAG	69
4.3.4 Láser de diodo	71
4.4 Desarrollo de aplicaciones industriales del láser	74
4.5 Mecanismos de ablación láser	75
4.6 Extracción de recubrimientos con láser. Estado del arte	78
4.6.1 Década de los ochenta	78
4.6.2 Los avances entre 1990-1999	79
4.6.2.1 Aportaciones referidas a remoción de pequeñas partículas y capas delgadas	79
4.6.2.2 Aportaciones referidas a la optimización o caracterización de los parámetros de remoción y modelos matemáticos	81
4.6.2.3 Aportaciones referidas a la extracción de pinturas, recubrimientos y afines con objetivo industrial	82
4.6.2.4 Aportaciones a través de Informes de Agencias Estatales y/o Internacionales	85
4.6.3 El periodo 2000-2005	87
4.6.3.1 Aportaciones referidas a remoción de pequeñas partículas y capas delgadas	87
4.6.3.2 Aportaciones referidas a la optimización o caracterización de los parámetros de remoción y modelos matemáticos	88
4.6.3.3 Aportaciones referidas a la extracción de pinturas, recubrimientos y afines con objetivo industrial	89
4.6.3.4 Aportaciones a través de Informes de Agencias Estatales y/o Internacionales	92
4.6.3.5 Artículos de revisión	93
4.6.4 Desde el 2006 hasta la actualidad	96
4.6.4.1 Aportaciones referidas a remoción de pequeñas partículas y capas delgadas	96
4.6.4.2 Aportaciones referidas a la optimización o caracterización de los parámetros de remoción y modelos matemáticos	97
4.6.4.3 Aportaciones referidas a la extracción de pinturas, recubrimientos y afines con objetivo industrial	98
4.6.4.4 Aportaciones a través de Informes de Agencias Estatales y/o Internacionales	102

4.7 Síntesis del el estado del arte de los procesos ablativos sobre recubrimientos poliméricos	110
4.7.1 Propiedades mecánicas de sustratos con recubrimientos poliméricos sometidos a ablación-extracción láser	113
4.8 Resumen del capítulo	118
REFERENCIAS	119
Capítulo 5. Descripción de los experimentos	133
5.1 Introducción	133
5.2 Justificación de los experimentos	133
5.3 Programa de ensayos	135
5.3.1 Ensayos de caracterización. Identificación EC n°	135
5.3.2 Procedimientos de aplicación-remoción de fluoropolimeros. Identificación PR n°	136
5.3.3 Ensayos sobre características de los sustratos o fluoropolimeros en varias fases del ciclo. Identificación del sustrato: ES n°. Identificación de los fluoropolimeros: EFP n°	136
5.3.4 Procedimientos para elaborar las probetas. Identificación PT n°	137
5.3.5 Síntesis del programa de ensayo	138
5.4 Caracterización de los sustratos y recubrimientos. Identificación EC	138
5.5 Sustrato de aluminio. Composición. Ensayo EC1	139
5.6 Sustrato de aluminio. Caracterización estructural en estado de suministro. Condición H34. Ensayo EC 2	142
5.7 Sustrato de aluminio. Caracterización estructural con estructura de grano recristalizada .Condición O. Ensayo EC 3	144
5.8 Sustrato de aluminio. Caracterización de las partículas constituyentes. Ensayo EC 4	153
5.9 Espectrometría de infrarrojos. Ensayo EC 5	159
5.10 Caracterización por microscopia electrónica de barrido. Ensayo EC 6	161
5.11 Microdureza de los recubrimientos. Ensayo EC 7	163
5.12 Ensayo de dureza lápiz. Ensayo EC 8	166
5.13 Ensayo de adhesión. Corte por enrejado. Ensayo EC 9	167
5.14 Determinación de color. Ensayo EC 10	169
5.15 Aplicación y polimerizado de los recubrimientos con PTFE y FEP. Procedimientos PR 1 y PR 3	170
5.16 Simulación del secado, polimerizado y despolimerizado de los recubrimientos con PTFE y FEP. Procedimientos PR 2, PR 4 y PR7	174
5.17 Remoción de los recubrimientos.	178
5.18 Remoción o despolimerizado por láser. Procedimiento PR 5	178
5.18.1 Determinación de los parámetros de remoción láser: tasa de remoción y fluencia	182
5.18.2 Evaluación de los datos de remoción o despolimerizado por láser	183
5.19 Remoción o despolimerizado por pirólisis. Procedimiento PR 6	185
5.19.1 Determinación de los parámetros de remoción pirolítica: tasa de remoción y fluencia	187
5.19.2 Evaluación de los datos de remoción pirolítica: tasa de remoción y fluencia	188
5.20 Preparación de probetas	188
5.21 Procedimientos de probetas. Ensayo de tracción. Ensayo de flexión por choque. Procedimientos PT 1, PT 2	189
5.22 Procedimientos de probetas. Dureza Vickers. Procedimiento PT 3	193
5.23 Procedimientos de probetas. Muestras metalográficas. Procedimiento PT 4	194

5.24 Otros ensayos	196
5.25 Rugosidad. Ensayo ES 1, EFP 1	197
5.26 Espesor de Chapa. Ensayo ES 2	198
5.27 Espesor del recubrimiento. Ensayo EFP 3 y Ensayo EFP 4	199
5.28 Ángulo de contacto: estático, avance y retroceso. Ensayo EFP 5	199
5.29 Resumen del capítulo	200
REFERENCIAS	201
Capitulo 6. Resultados y discusión de los experimentos	205
6.1 Introducción	205
6.2 Identificación de los ensayos	205
6.3 Datos del ensayo de rugosidad de la chapa. Rugosidad de la chapa chorreada. Identificación: ES 1.XR/XD.PL.P/L.PTFE/FEP	209
6.4 Discusión de los datos del ensayo de rugosidad de chapa	213
6.5 Datos del ensayo de espesor de la chapa. Identificación: ES 2.XR/XD. PL	215
6.6 Discusión del ensayo de espesor de la chapa	216
6.7 Datos del ensayo de rugosidad de los recubrimientos. Identificación: EFP 1.XR.PL.P/L.PTFE/FEP	217
6.8 Discusión del ensayo de rugosidad de los recubrimientos	220
6.9 Datos del ensayo sobre el espesor de los recubrimientos Identificación: EFP 2.XR.PL.PTFE/FEP	221
6.10 Discusión del ensayo sobre el espesor de los recubrimientos	223
6.11 Datos del ensayo sobre el ángulo de contacto: estático, avance, retroceso. Identificación: EFP 3.XR.PL.PTFE/FEP	223
6.12 Discusión sobre el ensayo de los datos del ángulo de contacto: estático, avance, retroceso	225
6.13 Datos del ensayo de alargamiento porcentual de rotura. Identificación: ES 3.XR/XD.PB.P/L.PTFE/FEP	228
6.14 Discusión sobre el ensayo de alargamiento porcentual de rotura	230
6.15 Datos de ensayo de límite elástico convencional. Identificación: ES 4. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP	231
6.16 Discusión sobre el ensayo de límite elástico convencional	233
6.17 Datos de ensayo de resistencia a tracción. Identificación: ES 5.XR/XD .PB.P/L.PTFE/FEP	234
6.18 Discusión sobre los datos de ensayo de resistencia a tracción	238
6.19 Datos de ensayo de energía absorbida. Identificación: ES 6.XR/XD.PB.P/L	238
6.20 Discusión sobre los datos de ensayo de energía absorbida	241
6.21 Datos del ensayo de Dureza Vickers. Identificación: ES 7.0R/XD.PB.P/L.PTFE/FEP	242
6.22 Discusión sobre los datos del ensayo de Dureza Vickers	249
6.23 Datos del ensayo de tamaño de grano. Identificación: ES 8. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP	250
6.24 Discusión sobre los datos del ensayo de tamaño de grano. Identificación: ES 8. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP	251
6.25 Datos del ensayo de tamaño y distribución de partículas. Identificación: ES 9. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP	252
6.26 Discusión de los datos del ensayo de tamaño y distribución de partículas. Identificación: ES 9. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP	254
6.27 Resumen del capítulo	255
REFERENCIAS	255
Capitulo 7. Conclusiones	257
7.1 Introducción	257

Índice General

7.2 Conclusiones generales	257
7.3 Conclusiones particulares	259
7.4 Líneas de desarrollo futuro	264
Índice de Figuras	267
Índice de Tablas	275
Anexo nº 1. Hojas de registro de ensayos de caracterización	279
Anexo nº 2. Hojas de registro de fases comunes de remoción y mecanizado	311
Anexo nº 3. Hojas de registro de ensayos analizados	333
Anexo nº 4. Criterios de asignación de incertidumbre	363

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

En la actualidad sectores industriales como la industria automovilística, aeronáutica, de las máquinas-herramientas, biomédicos, de envasado y alimentación, entre otros, dependen de forma crítica de los recubrimientos superficiales para alcanzar altas prestaciones en multitud de productos frente a fenómenos de corrosión, fricción, desgaste, adherencia, propiedades ópticas, biocompatibilidad, reactividad química, textura externa, etc.

Los procesos de aplicación de estos recubrimientos se realizan por diversos métodos. Así, a modo de ejemplo, se pueden llevar a cabo con procedimientos químicos, por inmersión en caliente, por deposición física en fase vapor (PVD), por deposición química de fase vapor (CVD), por proyección térmica, por medio de pinturas, esmaltes vítreos, etc., e incluso por recubrimientos obtenidos por sol-gel, entre otros.

La gama de productos que se aplican como revestimientos es también extraordinariamente amplia y entre ellos se podría destacar una gran variedad de metales puros, de aleaciones metálicas, de compuestos duros, de materiales cerámicos, de polímeros, etc.

Un caso de particular interés industrial es el de los recubrimientos antiadherentes, que son revestimientos de origen polimérico o cerámico, utilizados para evitar o, al menos, disminuir, la adhesión de otros elementos a la superficie sobre los que estos se aplican. Los materiales más usualmente revestidos con aplicaciones antiadherentes son los metales. Existe, no obstante, un número importante de recubrimientos que pueden ser aplicados en productos cerámicos y en algunos polímeros. La aplicación común de estos recubrimientos oscila en espesores que se encuentran entre las 10 a 200 μm .

Disminuir la adhesión o evitarla, aumentar la desmoldeabilidad e incluso mejorar la resistencia a la fricción son los objetivos de mayor interés de este tipo de recubrimientos.

Por otra parte, la utilización de masas, pastas, grasas, aceites, alimentos y todo tipo de fluidos e incluso materiales sólidos como polímeros inyectados, extrusionados, laminados, etc., en la industria, exige que se lleve a cabo un desplazamiento a través de

los equipos que los procesan. En muchas ocasiones el contacto de estos productos con las superficies de estos equipos produce suciedad, adherencia, corrosión, agarre o elevado rozamiento, lo que puede llegar a inmovilizar la producción o que la entorpezcan de forma severa. La adecuada aplicación de los recubrimientos antiadherentes consigue, en definitiva, minimizar estos inconvenientes y mejorar los procesos productivos.

Los recubrimientos de sustratos metálicos, particularmente con fluoropolímeros, son extensamente utilizados desde hace más de seis décadas debido a sus excelentes propiedades de antiadherencia, desmoldeo e inercia química.

Los recubrimientos fluorados son la forma más eficiente de prevenir la adhesión ya que el flúor es el elemento químico más electronegativo, con baja afinidad por captar electrones de otros elementos. Cuando el flúor se une a una superficie, la energía superficial de ésta decrece, siendo menos afin a líquidos de mayor tensión superficial (como el agua o el aceite).

Determinados tipos de formulaciones con fluoropolímeros han sido desarrolladas por distintas compañías internacionales como DuPont, Whitford o Daikin, entre otras, para ser aplicadas sobre sustratos metálicos, cerámicos, etc. Estos recubrimientos poseen una determinada vida útil, tras la cual deben ser extraídos o removidos para ser sustituidos por nuevos recubrimientos. Para ello, los procesos de remoción que se aplican en la industria, de forma más usual, son fundamentalmente de carácter pirolítico. Sin embargo este procedimiento no está exento de dificultades ocasionadas por las elevadas temperaturas a alcanzar y por los niveles de emisión de contaminantes que se producen.

La remoción de revestimientos (pinturas, barnices, óxidos, etc.), utilizando un haz láser es un proceso que tiene, a priori, importantes ventajas en comparación con las técnicas convencionales de limpieza por medio de abrasivos, medios químicos, pirolíticos u otros. La principal ventaja es la posibilidad de eliminar la capa superficial sin dañar el sustrato o, al menos, minimizando el daño. Otro de los beneficios, y ciertamente no de menor importancia, es la no utilización de disolventes, productos químicos o la eliminación de la producción de gases contaminantes que son difíciles de eliminar y que presentan limitaciones en su uso por las legislaciones en materia medioambiental en prácticamente todos los países desarrollados y particularmente en EE. UU, Japón y Europa.

Sin embargo, hay que destacar que, a pesar de los beneficios anteriores, la remoción con láser de las superficies recubiertas, sólo puede dar resultados de buena calidad si el proceso se controla adecuadamente. La variación del coeficiente de absorción de los distintos recubrimientos ante la luz láser produce que los parámetros deban ser adaptados a las propiedades del recubrimiento. De este modo la densidad de energía, el tiempo de aplicación, la profundidad de penetración, la velocidad del haz y su tamaño, la frecuencia y duración del pulso, entre otros parámetros, deben ser acondicionados al tipo de recubrimiento al que se aplica.

1.2 Objetivos

En esta memoria de Tesis Doctoral se plantea como objetivo principal el desarrollo de un análisis comparativo de la remoción mediante láser de dos tipos de recubrimiento fluoropoliméricos, uno del tipo FEP, etileno propileno fluorado, y otro del tipo PTFE, politetrafluoretileno, frente a los procesos tradicionales por pirólisis. Estos recubrimientos serán aplicados sobre placas de aluminio de la serie 5000, de uso habitual en soportes y piezas del ámbito del envasado y alimentación. Se pretenderá, de esta forma, identificar las diferencias en las propiedades mecánicas de los sustratos tras diversos ciclos de aplicación y polimerizado de los fluoropolímeros y, por último, despolimerizado o remoción por cada una de las vías propuestas. Tal y como se mostrará más adelante, se ha determinado que el número de ciclos que se aplicaran será de tres. Es decir, se aplicará los distintos recubrimientos ricos en los fluoropolímeros indicados tres veces y tres veces serán extraídos, por láser y por vía pirolítica en cada caso.

Un objetivo adicional será estudiar la aplicabilidad de la técnica de remoción láser, identificando para ello los hitos necesarios en un ámbito industrial.

Inicialmente se caracterizarán los sustratos metálicos y los fluoropolímeros aplicados a través de una selección de ensayos que permitan determinar sus propiedades más relevantes para los fines considerados. Además se identificará la viabilidad técnica de la remoción láser de recubrimientos con fluoropolímeros antiadherentes sobre sustratos metálicos y se intentará determinar las diferencias con respecto a los procedimientos pirolíticos.

También dentro de los objetivos generales se encuentra evaluar las propiedades mecánicas de los sustratos antes y después de los procesos de remoción. Igualmente se analizarán todos los aspectos de relevancia que tengan influencia en la selección de una u otra vía de remoción.

Así mismo y de forma paralela a los anteriores se pretenderá desarrollar una serie de objetivos parciales que se identifican a continuación:

- Determinar los principios tecnológicos de mayor relevancia en los recubrimientos superficiales.
- Determinar y caracterizar los fluoropolímeros con cualidades de antiadherencia.
- Caracterizar las propiedades de los recubrimientos antiadherentes con fluoropolímeros.
- Desarrollar las características de los procesos de extracción de recubrimientos superficiales.

- Caracterizar los láseres de uso industrial que se aplican en la extracción de recubrimientos.
- Seleccionar una tecnología láser para la remoción de los citados fluoropolímeros.
- Establecer y realizar un programa de ensayos para el estudio de propiedades mecánicas de piezas recubiertas con fluoropolímeros y removidas por vía láser o por vía pirolítica.

Como desarrollo final a los objetivos descritos se propondrán las conclusiones generales y particulares sobre los ensayos de caracterización de los fluoropolímeros y sustratos y sobre los estudios comparativos de los fluoropolímeros y de las vías de remoción utilizadas desde el punto de vista de la afección mecánica a los sustratos, así como de la variabilidad de las propiedades tras los diversos ciclos de aplicación y remoción de los revestimientos.

1.3 Estructura de la Memoria

Como se ha dicho esta memoria pretende abordar un estudio comparativo entre dos procesos de remoción de recubrimientos antiadherentes fluoropoliméricos sobre superficies metálicas, más concretamente sobre aleaciones de aluminio de la serie 5000 de uso común en los soportes y moldes de la industria de la alimentación, además de estudiar la influencia de los procesos de remoción en sustratos y fluoropolímeros a lo largo del ciclo completo de aplicación-remoción. Los capítulos que se desarrollan en este documento tienen como objetivo profundizar sobre los principios y aplicaciones de los fluoropolímeros, los sistemas de extracción, el láser como sistema de extracción, las experiencias de láser de remoción a lo largo del tiempo y el desarrollo de los ensayos sobre los fluoropolímeros y sustratos. De forma más detallada en cada uno de los capítulos de la Memoria de Tesis Doctoral, se abordarán los siguientes aspectos:

- En el capítulo segundo se procederá a la identificación de los recubrimientos antiadherentes, estudiando las propiedades de mayor relevancia de este tipo de materiales. A continuación se desarrollará un estudio con mayor profundidad sobre los recubrimientos fluoropoliméricos que son los de interés particular en esta investigación.
- En el tercer capítulo se realizará una visión general y crítica sobre los procedimientos de remoción de recubrimientos de superficies metálicas. Centrándose de forma particular en las experiencias sobre extracción de fluoropolímeros.
- En el capítulo cuarto se reservará un estudio del láser como fuente tecnológica, identificándose los principios y características de los láseres de uso industrial.

También se abordará la experiencia en la remoción de recubrimientos superficiales mediante láser. Se estudiará las más importantes experiencias y resultados desde un ámbito crítico.

- En el siguiente capítulo, en el quinto, se describirán los ensayos de caracterización que desarrollados sobre los dos tipos de aplicaciones fluoropoliméricas que se han realizado sobre los sustratos metálicos. Se describirá con detalle las pruebas para caracterizar los recubrimientos y sustratos.
- El sexto capítulo mostrará los resultados de los diversos ensayos realizados en las placas y fluoropolímeros objetivo de esta memoria, describiendo ampliamente la metodología seguida para la obtención de los resultados y la discusión sobre los mismos.
- Finalmente el capítulo nº 7 se dedicará a comentar las conclusiones generales y particulares obtenidas sobre los diferentes tipos de ensayos realizados. Se abordará, de igual modo una serie de propuestas de nuevas vías de desarrollo que nacen de los resultados y experiencias de este trabajo.

Se incluirán cuatro tipos de anexos en el documento.

- En el primero de ellos se mostraran algunos de los registros generados a lo largo de los trabajos de toma de datos que ha exigido esta Tesis Doctoral. En este caso se trata de registros sobre las propiedades de los sustratos o fluoropolímeros, es decir, caracterización.
- En el anexo nº 2 se incluirán algunos registros relativos a los que en el presente trabajo se denominaran "procedimientos". Se trata, en este caso, de nuevas hojas de registro que identifican los pasos a seguir para aplicar los recubrimientos, realizar las probetas, extraer los recubrimientos, etc.
- En el anexo tercero se abordará un nuevo tipo de hojas de registro dedicada a trasladar los datos que corresponden a la asignación de las magnitudes de los ensayos sobre los sustratos y recubrimientos que hemos estudiado a lo largo del tiempo en el ciclo completo de aplicación-remoción.
- En el anexo cuarto y último se incluirán un esquema de las hojas generadas en el software "Excel" de Microsoft para la determinación de la incertidumbre de la medida de alguno de los ensayos realizados.

CAPITULO 2

RECUBRIMIENTOS FLUOROPOLIMÉRICOS



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 2. Recubrimientos fluoropoliméricos

2.1 Introducción

En este capítulo se abordarán, de forma general, los recubrimientos superficiales para, a continuación, estudiar de forma particularizada los recubrimientos antiadherentes. Dentro de ellos se centrará, a su vez, en aquellos de relevancia en esta memoria como son los fluoropolímeros.

Seguidamente se estudiará la composición de las formulaciones de este tipo de recubrimientos fluoropoliméricos y de las técnicas de aplicación de los citados recubrimientos más comunes en la industria.

Finalmente se describirán las aplicaciones industriales más características de estos fluoropolímeros, identificando algún tipo de piezas y sectores en los que es común su utilización.

2.2 Recubrimientos en superficies metálicas

La industria de los recubrimientos superficiales incluye un abanico de procesos cuya finalidad va desde la mejora de las propiedades superficiales hasta el conformado de una superficie. La clasificación de los materiales y las técnicas que se aplican cubren una extensa gama de propiedades. Hoy día existen multitud de recubrimientos que permiten potenciar o mejorar determinadas cualidades como la resistencia a la corrosión, la resistencia química, la conductividad eléctrica, la resistencia a la fricción, producir barreras térmicas, desarrollar aplicaciones ópticas, aplicaciones electrónicas, aplicaciones antiadherentes y aplicaciones para mejorar el embellecimiento, entre otras.

En una aproximación inicial se podría decir que los recubrimientos sobre superficies metálicas pueden estar clasificados, atendiendo a las técnicas de aplicación y algunas de sus utilidades, como siguen [Puértolas et al, 2010]:

- Recubrimientos químicos y por inmersión en caliente
 - Deposición electroquímica para decoración, resistencia a la corrosión, mejora de la soldabilidad, conductividad eléctrica, etc.: metales base cobre, zinc

(electrocincado, galvanizado), níquel, cromo, cadmio, plata, aluminio (anodizado) oro, plata o multicapas de distintos materiales, etc.

- Deposición química (electroless): similares aplicaciones que la deposición electroquímica pero más uniforme, más dura y más cara.
 - Recubrimientos por conversión: anodizado, fosfatado, cromatado, etc.
 - Recubrimientos por inmersión en caliente: galvanizado, aluminizado, estaño, etc.
 - Metalizados de plásticos: cobre, latón, níquel, cromo, etc., fundamentalmente ABS
- Deposición física en fase vapor (PVD)
- Recubrimientos duros y ultraduros: TiC, TiN, TiAlN, etc.
 - Recubrimientos tribológicos (fricción): MoS₂, metales blandos, etc.
 - Recubrimientos ópticos, electrónicos, etc.: SiO₂, Al₂O₃
- Deposición química de fase vapor (CVD)
- Recubrimientos multicapas para la mejora de la resistencia a la corrosión, desgaste, reducción de fricción: TiC, TiN, Cr₇C₃, Al₂O₃, diamante, etc.
- Proyección térmica
- Recubrimientos con altas tasas de deposición para protección a la corrosión, desgaste, barrera térmica, recargue, aplicaciones eléctricas, etc.: metales puros, aleaciones metálicas, compuestos duros, cerámicas, polímeros, etc.
- Pinturas
- Protección de la superficie de agentes atmosféricos, productos químicos, daños mecánicos u otras propiedades especiales. Líquidas y en polvo.
- Esmaltes vítreos
- Aplicación sobre acero, fundiciones, aluminio y metales nobles. Objetivo protección atmosférica y/o química, embellecimiento, a la temperatura, a la abrasión, etc.
- Recubrimientos obtenidos por sol-gel
- Protección corrosión, alta temperatura, abrasión, aplicaciones ópticas, electrónicas, antiadherentes, etc. Material: sílice, sílice porosa, sílice-alúmina, SiO₂, ZrO₂, SiO₂-TiO₂

Todo este abanico de técnicas que se han indicado cubre una extensa gama de aplicaciones y dan respuesta a exigentes requerimientos de calidad en gran diversidad de sectores industriales.

Los recubrimientos a los que hacen mención esta Tesis Doctoral se aplican fundamentalmente en forma de pintura, tanto en forma líquida como en polvo. La memoria se centrará a continuación en la descripción de los recubrimientos antiadherentes y entre estos en aquellos que tienen mayor relación con esta memoria.

2.3 Recubrimientos antiadherentes

Conceptualmente un recubrimiento antiadherente es aquel que impide, en cierto grado, la adhesión de un sólido o un líquido sobre la superficie en el que está aplicado.

Habitualmente los recubrimientos antiadherentes son aquellos que son caracterizados por tener tasas muy bajas de tensión superficial, también llamada energía superficial, se representa por " γ ". Esta energía superficial es la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Los valores considerados como recubrimientos antiadherentes deben tener una energía superficial, γ menor de 26 mN/m (26 mJ/m²), y ángulos de contacto con el agua superior a 90 ° y con el hexadecano a 45 °, este es el caso del politetrafluoretileno, PTFE, del etileno propileno fluorado, FEP, y del perfluoro propil vinil éter o perfluoroalcóxido, PFA, también algunos elastómeros y algunos productos cerámicos bajo ciertas condiciones. Estos recubrimientos son considerados hidrofóbicos y oleofóbicos en un nivel relativamente elevado.

En la Figura 2.1 se puede apreciar la respuesta de un recubrimiento considerado antiadherente cuando es mojado por agua. Se puede ver que un recubrimiento altamente antiadherente permite muy poca deformación en la gota pues su energía interna es superior a la energía superficial, siendo el caso A. El ángulo de contacto es superior a 90 °. En el caso B se tiene una superficie muy poco antiadherente o fácilmente mojable, con elevada energía superficial. Ahora la gota se desarrolla sobre la superficie y el ángulo de contacto es inferior a 90 °.

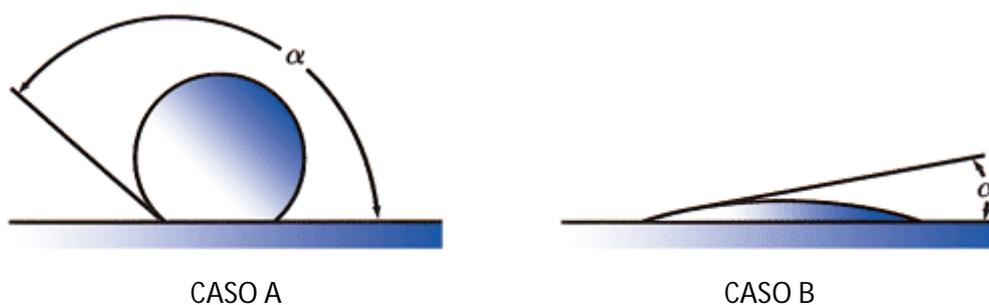


Figura 2.1 Caso A .Superficie hidrófoba. Caso B superficie hidrófila

Existe una gama importante de recubrimientos considerados antiadherentes aunque esta memoria se centrará en aquellos que posean estas cualidades en un alto grado.

En este caso el grupo de productos que se utilizan en la industria queda más limitado, concretamente en una serie de productos dentro de dos grandes grupos: elastómeros y fluoropolímeros.

Particularmente esta memoria se fijará en el último grupo de materiales como son los fluoropolímeros.

El comienzo de la aplicación de antiadherentes con fluoropolímeros se inicia en 1951 con Osdal Le Verne [Le Verne, 1951] que desarrolló una patente para la firma Dupont con la que se proponía un procedimiento de adhesión a componentes metálicos con fluoropolímero, en concreto con PTFE. La aplicación al mundo de los utensilios de cocina, fundamentalmente sartenes, llegó después en 1953, también por la firma Dupont [Mckeen, 2006]. Un poco más adelante, en Francia, Marc Gregoire formó una compañía en 1956 para producir sartenes con antiadherente, ésta se llamó Tefal® [Tefal, 2012]. En 1960 estos productos obtuvieron de la agencia de regulación alimentaria de EE. UU, conocida como FDA, la regulación para contacto alimentario. Muchos otros avances y desarrollos fueron incorporándose con posterioridad, como el uso de otros fluoropolímeros como el PFA y el FEP a las formulaciones de los recubrimientos.

2.4 Concepto de fluoropolímero

Tradicionalmente un fluoropolímero o fluoroplástico es conocido como un polímero que está constituido por carbón (C) y flúor (F). En ocasiones son llamados perfluoropolímeros para distinguirlos de los que son parcialmente fluorados como los fluoroelastómeros que también contienen flúor en su estructura química. De este modo la fluorosilicona o el polímero de fluoroacrilato no son fluoropolímeros.

Los fluoropolímeros se encuentran entre los polímeros químicamente más inertes y conservan su estabilidad en casi todos los entornos químicos. Estas propiedades de alto rendimiento son el resultado directo de su estructura química única, que es muy diferente a la estructura de los polímeros tradicionales.

Estos recubrimientos se suelen formular en soluciones acuosas o en base solvente y también en polvo. Son aplicados en procesos de multicapas y polimerizan mediante acción térmica en temperaturas que oscilan entre los 300 a 450 °C. Los espesores de los recubrimientos oscilan entre las 10 a 200 μ.

Entre las cualidades de estos recubrimientos se pueden destacar [Drobny, 2005]:

- Muy baja energía superficial

- Muy bajo coeficiente de fricción
- Muy alta inercia a cualquier agente químico
- Inercia biológica
- Alta resistencia a la abrasión
- Estable hasta temperaturas desde -270 °C a 300 °C
- Permiten el contacto de alimentos
- Muy baja conductividad eléctrica
- No se altera por la acción de la luz

En los siguientes apartados se describirán los fluoropolímeros de mayor uso y relevancia industrial desde el punto de vista de sus aplicaciones antiadherentes como son: PTFE, FEP, PFA y MFA.

2.5 Politetrafluoroetileno (PTFE)

El PTFE fue inventado por Plunkett en 1938 y la multinacional Dupont [Dupont, 2012 (a)] lo registró con el nombre de Teflon® cuando comenzó a comercializarlo y producirlo a gran escala en 1950. Hoy día sigue siendo muy habitual denominar a esta familia de productos con el nombre de Teflón, si bien existen otra importante cantidad de suministradores distintos a Dupont.

El PTFE es un polímero similar al polietileno, en el que los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos flúor. La fórmula química del monómero, tetrafluoretileno, TFE, es $CF_2=CF_2$. La fórmula del polímero se muestra en la Figura 2.2.

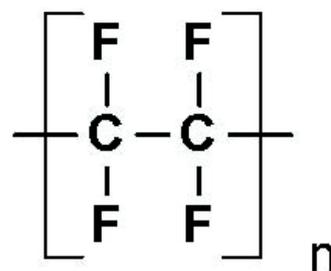


Figura 2.2. Monómero de tetrafluoretileno

La polimerización cientos de veces de este monómero produce el polímero conocido como politetrafluoretileno, PTFE (Figura 2.3).

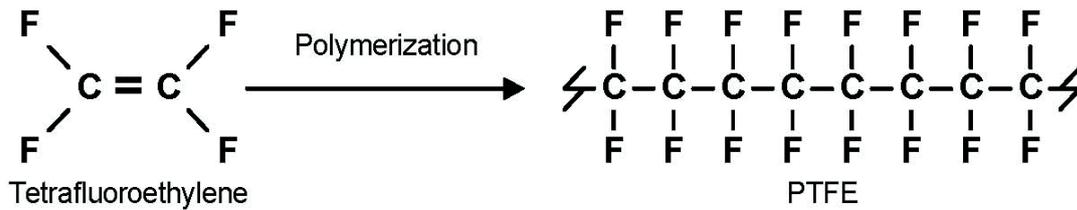


Figura 2.3. Formación del PTFE

La estructura del polímero se aprecia en la imagen tridimensional del mismo (Figura 2.4):

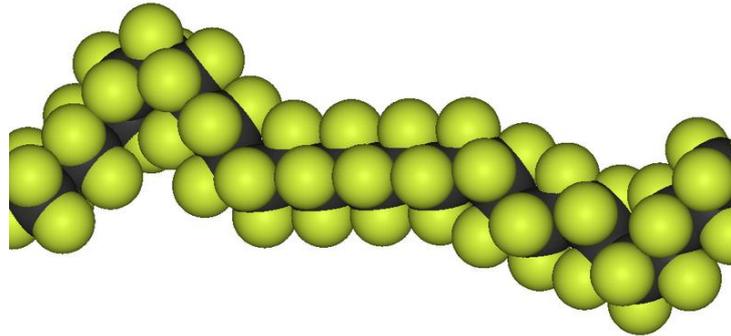


Figura 2.4. Estructura lineal del PTFE

La estructura atómica de los enlaces covalentes de C-C y C-F extremadamente fuertes les confieren las excelentes cualidades de estos materiales. La estructura lineal del polímero, conjuntamente con la disposición de los átomos de flúor protegidos por los átomos de carbono, producen su inercia y estabilidad química.

El PTFE no se disuelve en ningún solvente, el flúor es el responsable de su bajísima energía superficial y su bajo coeficiente de fricción. De igual modo la molécula es considerada inerte desde el punto de vista eléctrico o sin polaridad.

La molécula de PTFE tiene un alto peso molecular y un elevado punto de fusión entre 320 °C a 342 °C. Su estructura alineada le confiere una alta cristalinidad y ello se traduce en un alto punto de fusión, como se ha dicho. Por otro lado, su alta viscosidad a la temperatura de fusión, impide la formación de un film o una superficie continua para la unión y su comportamiento es más parecido a la sinterización de los metales, es decir, por contacto puntual, entre moléculas, [McKeen, 2006].

El PTFE no puede ser procesado por los procedimientos de fabricación usuales de los termoplásticos debido a su elevada viscosidad, del orden de seis veces más que estos polímeros [Drobny, 2005].

Se pasará a comentar con detalle algunas de las propiedades de mayor importancia del PTFE desde el punto de vista de las aplicaciones de esta memoria.

2.5.1 Cristalinidad y comportamiento a la fusión

La cristalinidad del PTFE alcanza el 90% después de la sinterización probablemente debido al alto peso molecular del polímero. En cualquier caso es bien conocido que si después de la polimerización se produce un enfriamiento rápido el nivel de cristalinidad disminuye de forma severa. A la temperatura de 19 °C se produce una transición debido a que se realiza suavemente un efecto de “desenrollar” la disposición helicoidal de las moléculas del polímero. Esta transición afecta muy ligeramente a la densidad del polímero en estado cristalino. En estado amorfo no se aprecia dicha disminución. A partir de la temperatura de fusión que se alcanza a los 327 °C el polímero incrementa su volumen el 30 %. Las transiciones del polímero a varias temperaturas se muestran a continuación en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Transición de la estructura en el PTFE [Drobny, 2005]

<i>Temperatura °C</i>	<i>Orden</i>	<i>Región afectada</i>	<i>Tipo de ordenamiento</i>
19	Primero	Cristalino	Desplazamiento angular
30	Primero	Cristalino	Cristal desordenado
90	Primero	Cristalino	
-90	Segundo	Amorfo	Disposición rotacional alrededor del enlace C-C
-30	Segundo	Amorfo	
130	Segundo	Amorfo	

2.5.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente son similares a las de un polietileno de media densidad.

La Tabla 2.2 muestra las propiedades más características del PTFE.

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas del PTFE [Drobny, 2005]

<i>Propiedad</i>	<i>Norma</i>	<i>Valor</i>
Resistencia a tracción[MPa]	ASTM D638	20-35
Alargamiento a la rotura[%]	ASTM D638	300-550
Modulo elástico[MPa]	ASTM D638	550
Resistencia a flexión[MPa]	ASTM D790	No hay rotura
Modulo de flexión a 23 °C[MPa]	ASTM D790	340-620
Ensayo de Impacto[J/m]	ASTM D256	188
Resistencia a compresión[MPa]	ASTM D638	34,5

En general las propiedades dependen de la técnica de procesado como son la temperatura de sinterización y el tiempo, la cristalinidad y el enfriamiento. Otras propiedades como son la flexibilidad a bajas temperaturas, el coeficiente de fricción y la

estabilidad a altas temperaturas son relativamente independientes del modo de fabricación.

2.5.3 Propiedades de la superficie

La superficie es suave y deslizante y posee una muy baja tensión superficial del orden de $\gamma = 18 \text{ mN/m}$. Únicamente pueden ser mojados por líquidos con tensiones superficiales inferiores al valor citado.

Los valores de tensión superficial de algunos polímeros se recogen en la Tabla 2.3

Tabla 2.3 Tensión superficial " γ " de diversos polímeros [Uhrbrand, 2009]

Polímero	Designación	γ (mN/m)
PTFE	Politetrafluoretileno	18
PVDF	Polivinilo de fluor	25
E-CTFE	Etileno cloro tetrafluoretileno	31
FEP	Etileno propileno fluoradp	16
PFA	Perfluoro propil vinil éter	17
ETFE	Etileno tetrafluoretileno	25
PE	Poliétileno	31

2.5.4 Absorción y permeabilidad

Debido a la alta inercia química la mayoría de los productos químicos y solventes no reaccionan con el PTFE. Los gases y vapores se difunden a través del mismo de forma más lenta que en otros polímeros. El mayor grado de cristalinidad influye de forma negativa pues disminuye la tasa de permeabilidad. La permeabilidad aumenta con la temperatura. En cualquier caso la "hinchazón" de las resinas y recubrimientos de PTFE es muy baja por fenómenos de permeabilidad [Drobny, 2005].

2.5.5 Propiedades eléctricas

La constante dieléctrica, que se puede definir como el cociente entre la capacidad de un condensador en un material dieléctrico y el vacío ($k=1$), es de 2.1 y no varía entre -40 a 250 °C con frecuencias de 5 Hz a 10 GHz. El factor de disipación está relacionado con la frecuencia, temperatura, cristalinidad y el contenido de poros de la pieza fabricada. A ciertas temperaturas y bajo ciertas condiciones se produce resonancia y disminuye el factor de disipación eléctrico [Mckeen, 2006].

2.5.6 Estabilidad térmica

El PTFE es excepcionalmente estable tanto en aire como en atmósferas inertes sin degradación ni descomposición hasta 440°C. Por ello se puede utilizar de forma continua hasta los 260 °C reteniendo sus propiedades mecánicas hasta un 50% tras 20 000 horas.

2.5.7 Resistencia química

Posee la mayor resistencia química de todos los polímeros conocidos, es resistente a los ácidos inorgánicos conocidos como el ácido nítrico, ácido sulfúrico y el agua regia. Es atacado por algunos metales alcalinos fundidos como el sodio y por el flúor en condiciones extremas de temperatura y presión. Es insoluble en todos los solventes conocidos [Drobny, 2000].

2.5.8 Resistencia al fuego

Es el mayor retardante al fuego conocido entre los polímeros. El índice de oxígeno límite es del 96%. Es decir prácticamente sólo produce combustión en atmósferas puras de oxígeno. Se utiliza como aditivo en algunos termoplásticos para inhibir la producción de llama [Mckeen, 2006].

2.5.9 Resistencia a la radiación

El PTFE se degrada rápidamente con la exposición a los rayos gamma y al bombardeo de electrones de alta energía

2.5.10 Formas de presentación del PTFE

El PTFE se comercializa en distintas formas que le confieren distintas propiedades y aplicaciones [Drobny, 2000].

- *Resina granular.* Con tamaños de 10 a 700 μm y densidad aparente de 200 a 700 g/l . Se oferta presinterizada y con cargas como fibra de vidrio, metales y grafito.
- *Resinas de polvo fino.* Se trata de una dispersión coloidal de partículas de PTFE del orden de 0,5 μm . Esta dispersión es coagulada dentro de los finos polvos. Se utiliza para realizar la pasta para extrusión.
- *Dispersiones acuosas.* Se utilizan para algunos procesos de polimerización con polvos finos del orden de 0,2 μm . La dispersión coloidal es estabilizada por la adición de no ionicos y aniónicos surfactantes que presentan una concentración en sólidos del orden del 60-65%. Estas dispersiones son utilizadas para recubrimientos de metales, impregnación de fibras, producción de láminas y filamentos.

- *Micropolvos de PTFE*. Son preparados por radiación de electrones de alta energía o por polimerización controlada. Son utilizados para aditivos de plásticos, recubrimientos, elastómeros, etc.

2.6 Copolímero de tetrafluoretileno-TFE- y hexafluoropropileno- HFP (FEP)

El etileno propileno fluorado o FEP es un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno. Se diferencia del PTFE y de las resinas del mismo en que es procesable por fusión mediante moldeo, por inyección convencional y técnicas de extrusión. De nuevo el FEP fue inventado por Dupont y se conoce como Teflon® FEP [Dupont, 2012(b)]. También es conocido por otros nombres comerciales como Neoflon® FEP de Daikin [Daikin, 2012(a)] o Dyneon® FEP de Dyneon/3M [Dyneon, 2012].

El FEP posee una composición muy similar a la del PTFE, politetrafluoroetileno, y al MFA ó PFA, resina de polímero perfluoroalcóxido. FEP y PFA comparten con el PTFE las cualidades de baja fricción y su inercia química, pero son más fácilmente procesables. FEP es más suave que el PTFE. El FEP al modificar su estructura con respecto al PTFE e introducir HFP, provoca una bajada de la temperatura de fusión de 327 a 260 °C. Es muy transparente y resistente a la luz solar. La cristalinidad es inferior a la del PTFE entre el 70% para el polímero virgen y del 30 al 50% para los productos moldeados dependiendo de la técnica de fabricación [Drobny, 2005]

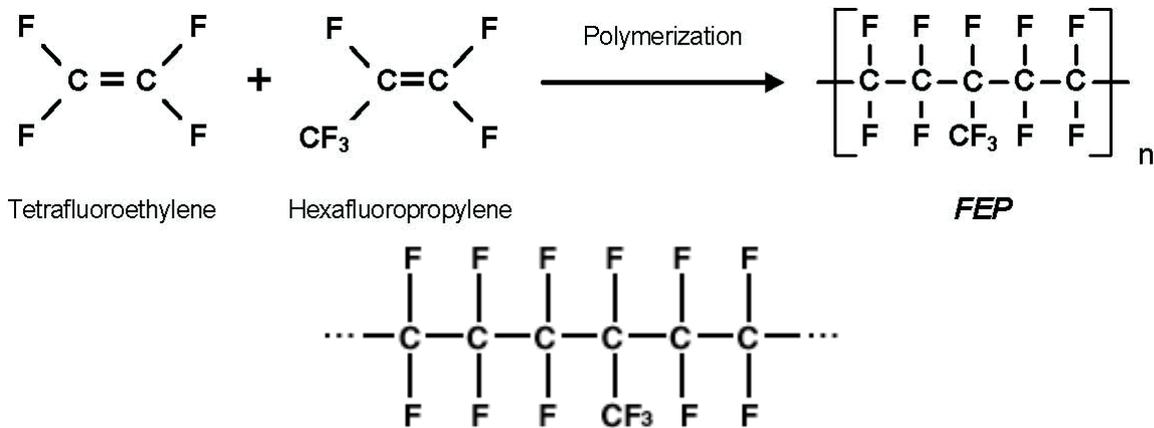


Figura 2.5. Estructura del FEP

La temperatura de servicio es inferior a la del PTFE y alcanza los 204 °C. La fricción disminuye con el incremento de la carga y el coeficiente de fricción estático es inferior que el coeficiente de fricción dinámico.

2.6.1 Propiedades mecánicas

Los datos de las propiedades mecánicas han sido extraídos de diversas fuentes [Mckeen, 2006] [Drobny, 2005] [Sheirs, 2001] y son muy similares a las del PTFE con la excepción de

que el uso en servicio continuo es hasta sólo 204 °C. No existe un cambio de volumen a la temperatura ambiente porque no ocurre cambio de transición a 19°C.

El coeficiente de fricción estático es menor que el coeficiente de fricción dinámico

El FEP tiende a producir deslizamiento y, en ocasiones, se puede disminuir este efecto mediante el uso de cargas como la fibra de vidrio y el grafito. Estas cargas elegidas adecuadamente mejoran la resistencia y la rigidez de la resina.

El FEP posee muy baja energía superficial y es difícil de mojar. Solo con algunas soluciones de sodio se muestra el mojado.

El FEP tiene una alta amortiguación de las vibraciones y frecuencias ultrasónicas.

Algunas propiedades mecánicas se muestran en la Tabla 2.4 que se adjunta.

Tabla 2.4 Propiedades mecánicas del FEP [McKeen, 2006]

<i>Propiedad</i>	<i>Norma</i>	<i>Valor</i>
Resistencia a tracción[MPa]	ASTM D638	20-28
Alargamiento a la rotura[%]	ASTM D638	300
Modulo elástico[MPa]	ASTM D638	345
Resistencia a flexión[MPa]	ASTM D790	No hay rotura
Modulo de flexión a 23°C[MPa]	ASTM D790	655
Coefficiente de fricción	ASTM D621	0,2

2.6.2 Propiedades eléctricas

Sus propiedades eléctricas son prácticamente idénticas a las del PTFE. La constante dieléctrica del FEP no varía para frecuencias de hasta 100 MHz. Para altas frecuencias se produce un pico que es más importante que en el PTFE [Sheirs, 2001].

2.6.3 Propiedades ópticas

Los *films* de FEP transmiten más rayos ultravioleta e infrarrojos que el cristal de vidrio. Son considerados más transparentes.

2.6.4 Estabilidad térmica

La degradación térmica del FEP se produce a la temperatura de 380 °C. Resulta un valor relativamente bajo comparado con PTFE. Esto es debido a la cadena de HFP, hexafluoropropileno, que se elimina inicialmente y que produce la descomprensión del resto de molécula formado por monómeros de TFE [Sheirs, 2001].

2.6.5 Resistencia a la radiación

Las radiaciones ionizantes causan degradación al FEP. En aire el orden de magnitud es similar al PTFE y en ausencia del mismo es inferior que el PTFE.

2.6.6 Otras propiedades

Productos realizados con FEP son resistentes a los efectos del clima y a la de la radiación UV. Se ha demostrado que no existe una significativa reducción en la transmisión de la luz ni en su tensión de rotura después de 15 años en Florida [Sheirs, 2001].

2.6.7 Formas del FEP

Las resinas comerciales de FEP están disponibles en pellets, polvos y en dispersiones acuosas con un 54 a 55% de sólidos. Se fabrican una gran cantidad de grados de resinas sólidas y dispersiones adaptadas para una gran diversidad de aplicaciones.

2.7 Copolímero de tetrafluoretileno-TFE- y perfluoro alquil vinil éter (PFA - MFA)

El copolímero de tetrafluoroetileno, TFE y PPVE, perfluoro propil vinil éter, es denominado PFA, también perfluoroalcóxido [Mckeen, 2006]. El copolímero de TFE y PMVE, perfluoro metil vinil éter, es denominado MFA.

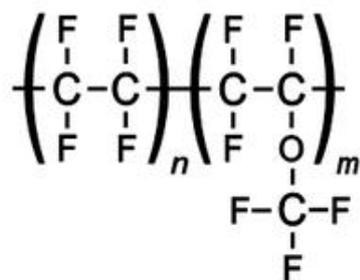


Figura 2.5. Estructura del MFA

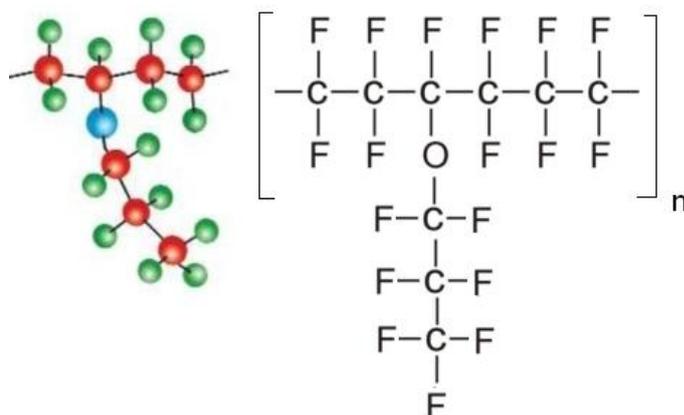


Figura 2.6 Estructura del PFA

Ambos se diferencian en la longitud de la cadena anexada al oxígeno de la cadena principal, en un caso un grupo perfluoropropilo, PFA y en otro caso un grupo perfluorometilo, MFA.

El PFA y MFA poseen la cualidad de poder ser procesados con procedimientos similares al resto de termoplásticos y se puede obtener film sin ninguna porosidad. En ciertas aplicaciones como la protección ante la corrosión y la antiadherencia aventajan al PTFE [Pozzoli et al, 1997]. Estos polímeros son semicristalinos y el grado depende de la velocidad de enfriamiento y de la forma de fabricación.

La producción de PFA se realiza en grandes corporaciones industriales y, entre otros, son conocidos los nombres comerciales de Teflon® PFA [Dupont, 2012(c)], Neoflon® PFA de Daikin [Daikin, 2012(b)] y Hyflon® PFA & MFA® de Solvay Plastic [Solvay, 2012(a)].

Las propiedades generales del MFA y PFA comparadas con el FEP se muestran en la Tabla 2.5

Tabla 2.5 Propiedades generales de PFA, MFA frente al FEP [Drobny, 2005]

<i>Propiedades</i>	<i>Norma ASTM</i>	<i>Unidad</i>	<i>PFA</i>	<i>MFA</i>	<i>FEP</i>
Peso específico	D792	g/cm ²	2,12-2,17	2,12-2,17	2,12-2,17
Temperatura de fusión	D2116	°C	300-310	280-290	260-270
Coefficiente térmico de expansión lineal	E831	1/K x 10 ⁻⁵	12-20	12-20	12-20
Calor específico		kJ/kg/K	1,0	1,1	1,2
Conductividad térmica	D696	W/K.m	0,19	0,19	0,19
Índice de oxígeno	D2863	%	>95	>95	>95
Dureza Shore D	D2240		55-60	55-60	55-60
Coefficiente de fricción (sobre acero)			0,2	0,2	0,3
Absorción de agua	D570	%	< 0,03	<0,03	<0,03

2.7.1 Propiedades físicas y mecánicas

Los grados comerciales de PFA tienen un punto de fusión entre 300 a 315 °C y el grado de cristalización típico es del 60% [Hintzer et al, 1997]. En general las propiedades mecánicas del PFA son similares en el rango entre -200 a 250 °C al PTFE. En el entorno a los 200 °C las propiedades mecánicas del PFA son superiores a las del FEP. Las propiedades mecánicas del PFA y del MFA a temperatura ambiente son prácticamente idénticas diferenciándose casi en exclusiva en el punto de fusión.

En contraste con el PTFE el PFA no produce poros o huecos.

La mayor diferencia entre el PFA y el PTFE es la menor resistencia a la deformación bajo carga del PFA.

Con respecto al FEP tiene mejor comportamiento a la fatiga de flexión. De igual forma las piezas inyectadas se sueldan mejor que el FEP [Drobny, 2005].

2.7.2 Propiedades eléctricas

Tanto el PFA como el MFA poseen mejores propiedades eléctricas que la mayoría de los plásticos. En comparación con los polímeros parcialmente fluorados sus propiedades quedan afectadas de forma significativa en temperaturas cercanas a la fusión.

La constante dieléctrica es de 2,04 en una amplia gama de temperaturas y frecuencias desde 100 Hz hasta 1 GHz [Drobny, 2005].

2.7.3 Propiedades químicas

Poseen una alta inercia química a altas temperaturas. Son resistentes a los ácidos fuertes, a las bases y a los óxidos inorgánicos y a sus mezclas habituales en la industria química. El sodio elemental y otros metales alcalinos reaccionan con el PFA y el MFA.

La absorción de agua y otros solventes es muy baja. La absorción depende de la temperatura, del grado de cristalinidad y de la presión. En todo caso estas resinas poseen mucha menor permeabilidad que el PTFE. La permeabilidad del PFA ocurre por vía intermolecular [Hintzer et al, 1997]

2.7.4 Propiedades ópticas

Los film de PFA muestran una alta transmitancia en el rango del UV visible y en el del infrarrojo. Esta propiedad depende del grado de cristalinidad y la morfología del cristal. Por ejemplo en una lámina de 25 μm el PFA transmite más del 90 % de la luz en el espectro visible [Pozolli et all, 1997].

2.7.5 Otras propiedades

La resistencia al fuego de estos fluoropolímeros es alta. Estos materiales son auto extinguidos y son similares al PTFE.

La resistencia a la radiación como en otros fluoropolímeros es baja. La radiación produce una disminución de la resistencia mecánica y de la deformación.

2.7.6 Formas del PFA y del MFA

Se disponen estos materiales en pellet, polvos y en dispersiones acuosas con concentraciones de sólidos del 60 %.

2.8 Composición de los recubrimientos con fluoropolímeros

Aunque existen pocos tipos de fluoropolímeros hay cientos de formulaciones para recubrimientos con los mismos. A continuación se describirán los elementos que forman parte y sus aplicaciones de los recubrimientos con fluoropolímeros.

2.8.1 Componentes de la pintura

Generalmente los componentes de la pintura incluyen [McKeen, 2006]:

- Aglutinantes
- Solventes (excepto para los recubrimientos en polvo)
- Pigmentos y rellenos
- Aditivos

Los aglutinantes son un material polimérico que es sólido o líquido y forma la película de la pintura y están encargados de retener los pigmentos una vez se ha formado la película. En un recubrimiento con fluoropolímeros el aglutinante es la resina fluoropolimérica y, en su caso, algún otro polímero.

Los solventes o a veces disolventes son sustancias encargadas de la disolución del aglutinante en caso de que este sea sólido; y fluidificarlo en caso de un aglutinante líquido.

Si el recubrimiento se realiza con polvo fino el aglutinante es un líquido llamado solvente o "*carrier*", es decir "portador". Algunos aglutinantes encontrados en productos de uso común son materiales acrílicos, alquídicos, epoxi o uretanos. Los aglutinantes son disueltos, dispersados o suspendidos en el solvente.

Muchos otros términos que son utilizados en la pintura industrial deberían ser aclarados antes de proseguir con la composición de los recubrimientos. De este modo, encontramos términos como "medios", "vehículos" y "portadores". Generalmente se acepta que el vehículo es la parte líquida de la pintura y suelen estar compuestos de solventes, resinas y aceites. El concepto de portador se refiere habitualmente al solvente. El medio es la fase continua en que los pigmentos se dispersan.

Los pigmentos y rellenos son pequeñas partículas añadidas a la pintura para el color, para modificar propiedades físicas como la dureza o la resistencia a la abrasión, la resistencia a la corrosión, la viscosidad, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, y otras propiedades. [Swaraj, 1996].

Los aditivos son productos químicos añadidos a la pintura, habitualmente en pequeñas cantidades, para obtener efectos específicos o para resolver problemas específicos. Estos incluyen:

- Surfactantes que ayudan a estabilizar la dispersión.
- Agentes de viscosidad
- Antiespumantes
- Modificadores de la superficie
- Estabilizadores
- Agentes humectantes
- Catalizadores

Se estudian con más detalle los componentes de las pinturas con fluoropolímeros.

2.8.2 Aglutinantes

Los aglutinantes en los fluoropolímeros incluyen todos los materiales necesarios para producir la película final en el recubrimiento seco y curado. Los fluoropolímeros suelen formar parte de los aglutinantes con algunos otros polímeros.

La estructura de los polímeros en los aglutinantes afecta a las propiedades de los recubrimientos. Una de las funciones de estos polímeros es la de producir adhesión al sustrato [Lambourne et al, 1999].

La característica antiadherente de los fluoropolímeros es bien conocida y debe establecerse un procedimiento para evitar este hecho.

Para producir un buen enlace, las moléculas del aglutinante deben mojar la superficie y cubrirla completamente desplazando el aire u otra sustancia en la interfase. La viscosidad y la tensión superficial son importantes y cuando el aglutinante moja la superficie este debe anclarse con suficiente fuerza.

2.8.2.1 Tipos de aglutinantes

Algunos de los aglutinantes de mayor interés se recojen en la obra *Fluorinated coating and finishes handbook* [McKeen, 2006] y se describen a continuación.

La poliamida/imida (PAI) es uno de los más importantes aglutinantes. Es muy utilizado en los "*primers*", primera capa, de los recubrimientos utilizados en los utensilios para contacto alimentario. Es una resina termoestable que se adhiere fuertemente a los sustratos metálicos. Entre alguno de los productores de esta resina está las compañías Solvay con el nombre de Torlon® [Solvay, 2012 (b)] o Bayer con el nombre de Resishterm® [Bayer, 2012].

La polietersulfona (PES) es un termoplástico muy resistente a las altas temperaturas. Permite colorear de color claro a los *primers* y recubrimientos de una sola capa. Es

comercializada entre otros por BASF como Ultrason ® [BASF, 2012] y Sumitomo Chemical, como Sumikaexcel [Sumitomo, 2012].

Ponifenilsulfido (PPS) es un termoplástico de altas características. Tiene muy baja absorción de agua y es resistente e insoluble a los solventes orgánicos. Tiene una buena adhesión a la mayor parte de los metales y posee un color habitualmente oscuro. El punto de fusión es relativamente bajo a 285 °C.

Poliamida (PI) es de estructura similar a la poliamida/imida y sus propiedades son de igual modo similares a excepción de una mayor estabilidad térmica. Es más caro y su aplicación a productos con contacto alimentario está limitada.

Poliéter éter cetona (PEEK) es un termoplástico con altas características. Posee una alta dureza, rigidez y una buena resistencia química. También resulta ser muy poco inflamable y no emite humos. Como inconveniente resulta muy caro.

Polieterimida (PEI) es otro polímero para aplicaciones de alta temperatura pero tiene poco impacto en las aplicaciones comerciales. Las características son similares al PEEK, con menos resistencia a la temperatura, menos caro e inferior resistencia al impacto.

Los aglutinantes ácidos son unos de los primeros utilizados en los fluoropolímeros. Se ha utilizado frecuentemente una mezcla de ácido fosfórico y crómico con una dispersión de PTFE, esto es llamado "*acid primer*".

Los aglutinantes acrílicos y entre ellos el más común el polimetilmetacrilato (PMMA) es un termoplástico amorfo, transparente y sin color. Tiene muy buen comportamiento a la abrasión, resistencia UV y excelentes aptitudes ópticas aunque pobre resistencia a altas temperaturas y a los solventes.

Los aglutinantes fenólicos son resinas termoestables con una alta resistencia química y al calor.

Las resinas epoxi son muy bien conocidas por su adhesividad, resistencia térmica y propiedades físicas. Algunas pueden ser procesadas hasta los 316 °C, pueden ser utilizadas de forma continua hasta los 149 °C y de forma intermitente hasta los 206 °C.

2.8.3 Pigmentos, rellenos y extensores

Estos productos son generalmente insolubles en el solvente y son finas partículas que se añaden a la formulación.

Los pigmentos suelen añadirse a los fluoropolímeros para adquirir color y brillo. Los colorantes que son soluciones que dan color no se suelen utilizar en los fluoropolímeros.

Los rellenos suelen utilizarse para reducir costes o mejorar alguna característica como la permeabilidad, la resistencia a la abrasión, conductividad, etc.

En cualquier caso la diferencia entre pigmento y relleno, en ocasiones, no es demasiado clara.

2.8.3.1 Tipos de pigmentos

Los pigmentos utilizados en los fluoropolímeros deben ser térmicamente estables y son inorgánicos. Los más característicos se describen a continuación [McKeen, 2006].

El negro de carbón es un pigmento muy común que tiende a descomponerse a altas temperaturas de horneado. Puede ser estabilizado un poco con ácido fosfórico.

Los pigmentos inorgánicos son muy habituales y están disponibles en muchos colores. Tenemos el óxido de hierro, óxido de cromo, dióxido de titanio, cobalto y mica. Con estos pigmentos se pueden obtener colores rojos, verdes, blancos, azules, amarillos, entre otros.

También tienen gran interés los pigmentos complejos que son desarrollados originariamente para los productos cerámicos. Estos productos son óxidos y cristales y mezcla de ambos.

Las micas son otros pigmentos muy utilizados en los productos de uso en menaje, y acabados para coches, que les confieren una apariencia metálica. Suelen ser añadidos en un 2% de peso del recubrimiento final. Los hay de distinto tamaño que producen distintos efectos visuales.

Para aumentar la resistencia a la abrasión en los utensilios de cocina se utilizan óxido de aluminio, el carburo de silicio o metal, aunque hay que valorar su límite para que no afecte a sus propiedades antiadherentes

En algunas ocasiones es interesante utilizar pigmentos que mejoren la conductividad eléctrica. Estos son distintos grados de carbón y son llamados "ketjen blacks". La diferencia entre los negros carbón habituales es que son muy puros y tienen poca reactividad química. También son utilizadas escamas metálicas y fibras metálicas.

La cantidad de pigmento frente a los aglutinantes se mide por la relación P/B donde P es el peso del pigmento y B es el peso del aglutinante. Cuando se busca que las propiedades del fluoropolímero se potencien (antiadherencia, desmoldeo, etc.), los valores de la relación P/B no deben superar el 7% del peso del recubrimiento curado [McKeen, 2006].

2.8.4 Solventes

Los solventes son líquidos que transportan los fluoropolímeros y son cuidadosamente elegidos por el formulador [McKeen, 2006].

El agua es el más común de los solventes conocidos aunque son pocos los sistemas comerciales que no disponen de otros tipos de solventes.

La elección adecuada influye sobre:

- Reología/viscosidad del recubrimiento
- Tasas de evaporación y presión de vapor
- Punto de ebullición
- Solubilidad de los polímeros
- Estabilidad de la dispersión
- Tensión superficial
- Punto de ignición y seguridad

El N-metil-2-pirolidona, NMP; es el solvente más común de los fluoropolímeros. Es un buen solvente para disolver un importante número de aglutinantes como son la PAI o el PES. Este material tiene una lenta evaporación y el punto de ebullición es de 202 °C. Una pequeña capa de NMP requiere de 150000 s, 250 minutos, para evaporar el 90% a temperatura ambiente

El solvente más efectivo es la dimetil formamamida (DMF) pero tiene serias limitaciones de seguridad.

2.8.5 Aditivos

Cuando existen problemas en la aplicación del recubrimiento se utilizan aditivos que habitualmente no superan el 5% en peso del recubrimiento y que solucionan parcial o totalmente estas necesidades. Entre ellos se tienen los que siguen [Mckeen, 2006].

Los catalizadores ácidos se utilizan para acelerar las reacciones químicas en el curado del fluoropolímero, en algunos caso permiten curar a más bajas temperaturas.

Los aditivos promotores de adhesión se utilizan para aplicaciones en sustratos no metálicos como el vidrio y el plástico. Alguno de ellos son comercializados por Dow Corning como los silanos [Dow Corning, 2012] y por Dupont para los titanatos con el nombre de Tyzor ® [Dupont, 2012 (d)].

Los aditivos como algacidas, fungicidas y biocidas se utilizan para recubrimientos que requieran estas propiedades en su capa final. Entre otros se utilizan compuestos con contenidos en plata. Un ejemplo de este tipo de aditivos es comercializado por la compañía Agion, con el mismo nombre [Agion, 2012].

Agentes anticráteres y en prevención de ojos de pez. Estos defectos son bien conocidos en los recubrimientos con fluoropolímeros. Son habitualmente producidos por la contaminación en la zona de aplicación. Entre los productos que se utilizan para ello están

los surfactantes fluorados. Un ejemplo de estos productos es comercializado la compañía 3M con el nombre de Fluorad ® [3M, 2012]

Agentes antiespumantes se utilizan en aplicaciones por laminación e inmersión. Habitualmente se produce en aplicaciones acuosas. Algunos ejemplos de compañías que ofrecen este tipo de productos son King industries, Inc [King Industries, 2012] o Troy Corp [Troy Corp, 2012]

Los inhibidores de corrosión y oxidación se utilizan cuando los productos acuosos son aplicados sobre acero. Uno de los más adecuados es la morfolina.

Los agentes antidescuelgue, aditivos coloidales, espesantes y modificadores reológicos son un conjunto de aditivos que incrementan la viscosidad de la pintura. Se suelen clasificar en espesantes orgánicos, entre los cuales están los celulósicos, los adecuados para solventes en agua el poletilenoglicol y otros del tipo acrílico. Entre los espesantes inorgánicos se encuentran las organoarcillas como la bentonita, caolín o la arcilla China, también la sílice ahumada es utilizada.

Los agentes anti asentamiento son utilizados para activar los pigmentos de los fluoropolímeros en la solución.

Otra serie de aditivos son utilizados en los fluoropolímeros como son los agentes antiestáticos, aditivos electroconductores, aditivos coalescentes, de desgasificación para los polvos, agentes dispersantes o surfactantes, lubricantes, agentes de control de PH, entre otros.

2.9 Formulaciones líquidas

La selección particular de los recubrimientos que se deben aplicar se debe basar en las propiedades que el recubrimiento debe suministrar en su uso final, el tipo de sustrato y la temperatura límite de utilización así como la aplicación técnica.

El primer aspecto a valorar sería la antiadherencia o capacidad de despegue o desmoldeo. Generalmente el rango es el siguiente FEP>PFA>PTFE, aunque las diferencias son muy pequeñas y depende del material a adherirse en el recubrimiento [Drobny, 2000].

Por otro lado si el factor es que deben utilizarse por su uso a alta temperatura el orden de prelación sería el PTFE>PFA>FEP. Si el factor es la lubricación seca el orden sería PTFE>PFA=FEP. En el caso que se persiga obtener superficies muy suaves la relación es FEP>PFA>PTFE [Drobny, 2000].

Si el factor es la dureza y la resistencia a la abrasión sería PFA>PTFE>FEP [Drobny, 2000].

En muchas ocasiones las formulaciones presentan mezclas de fluoropolímeros que tienen mejores propiedades que los fluoropolímeros de forma individual. Dupont patentó en la

década de los 70 un antiadherente especialmente indicado para los utensilios de cocina que era una combinación de PTFE/PFA [Dupont, 1981].

2.9.1 Selección de aglutinantes

Para los recubrimientos de una sola capa y para los primers una buena elección por su mejor adhesión al sustrato es la poliamida-imida (PAI).

Para recubrimientos coloreados de color claro es una buena elección los aglutinantes polieter sulfona o polieterimida.

Polifenileno sulfida es el más resistente a la acción química de los aglutinantes. Se adhiere fuertemente pero es oscuro y tiene un punto de fusión relativamente bajo a 177 °C.

2.9.2 Recubrimientos en base agua con materia prima en dispersión

La materia prima suele tener un diámetro comprendido entre 0,15-0,3 μm . Las partículas son generalmente muy uniformes en tamaño y forma. Los surfactantes utilizados lo son entre un 5 a un 10% en peso, lo cual le confiere una viscosidad muy baja del orden de 50 cP pero por el contrario les provee de estabilidad. El orden de adición de los elementos de la pintura es de vital importancia para asegurar esta buena estabilidad [Mckeen, 2006].

Otro aspecto a valorar con sumo cuidado es el tamaño de las partículas que puede afectar al recubrimiento al producir rotura del mismo, "*cracking*" ,en la película seca. Aditivos específicos pueden evitar este fenómeno que es especialmente importante con PFA y FEP. Para el FEP se utilizan productos como el glicerol, glicol u otros policol de alto punto de ebullición. Para el PFA y debido a su alto punto de fusión es necesario más cantidad de glicerol. Para productos basados en PTFE se añaden resinas del tipo acrílicas.

2.9.3 Recubrimientos en base agua con polvo

Para producir un recubrimiento líquido con polvo se debe fabricar una dispersión. En este caso algunos constituyentes deben ser molidos. Inicialmente para los fluoropolímeros aglomerados se debe utilizar un adecuado surfactante. Se debe tener especial atención a la hora de la mezcla de los polvos con la solución para evitar la espuma en la mezcla.

Como ventaja se aprecia que disminuye el riesgo de *cracking*. No obstante para evitar problemas de falta de adhesión al sustrato se utiliza de nuevo glicerol, glicol u otras resinas similares.

2.9.4 Recubrimientos en base solvente

Los fluoropolímeros utilizados en base solvente son siempre en polvo muy fino. Los polvos son dispersados en un sistema solvente en resinas del tipo epoxi y resinas del tipo de enlace como la melanina-formamaldeido o la benzoguanamina-formaldeido.

2.10 Procedimiento de aplicación de los recubrimientos líquidos

Existen distintos tipos de sistemas de aplicación de fluoropolímeros y nos intentaremos centrar aquí en aquellos que tienen utilidad para aplicaciones antiadherentes de uso industrial. Estos sistemas pueden ser aplicados manualmente o robotizados o parcialmente automatizados. Mención aparte tendrían las aplicaciones en menaje que corren por técnicas de aplicación en continuo en las que no se entrará en esta memoria.

2.10.1 Recubrimiento con rociado por pistola convencional

La mayor parte de los fluoropolímeros de uso industrial son aplicados con esta técnica. Los líquidos de las pinturas son atomizados con alta presión de aire en valores que oscilan entre 1,4-4,2 kp/cm². La técnica presenta bastantes ventajas por su sencillez ya que es muy común y muy flexible, es barata y ofrece facilidad en la aplicación de los recubrimientos. Como inconveniente hay que indicar que la transferencia al sustrato es baja y las pérdidas pueden alcanzar el 60%.

2.10.2 Recubrimiento con pistola de alto volumen y baja presión. HVLP

Este sistema mejora la tasa de transferencia. La presión del aire utilizado es de 0,35-0,7 kp/cm² y presenta como ventajas un arco más cerrado, menos atomización, alta transferencia y siendo más fácilmente utilizable para espesores de recubrimiento pequeños. Como desventaja se debe indicar que resulta algo más difícil de aplicar.



Figura 2.7 Equipo de pintura por atomización convencional. Pistola de pintura

2.10.3 Otras técnicas de aplicación de recubrimientos

Entre estas se podrían citar la aplicación con pistola electrostática, la inmersión, la aplicación rotacional, la aplicación mediante cortina, mediante bobina en continuo y mediante rodillos.

La tasa de eficiencia de las aplicaciones descritas se mueve desde valores del 30% en aplicaciones con atomización convencional, el 48% para el sistema HVLP, el 64% para las aplicaciones electrostáticas manuales, el 80% para las aplicaciones electrostáticas automatizadas, el 80% mediante cortina y el 95 % mediante bobina en continuo y con rodillos [Mckeen, 2006].

2.11 Procedimientos de aplicación de los recubrimientos en polvo

Algunos de los fluoropolímeros estudiados el FEP y PFA, pueden ser adquiridos en polvo y ser aplicados en este estado. En este caso no existe solvente en el material para aplicar.

Las ventajas inherentes de los recubrimientos en polvo han producido que sus aplicaciones se desarrollen notablemente. A continuación se estudiará la técnica de mayor relevancia en la industria.

2.11.1 Aplicación mediante pistola

Los equipos convencionales de pintura en polvo están dotados de un depósito cerrado en el que se encuentra la materia prima para el recubrimiento y en el que se inyecta aire para producir un lecho fluido. Las partículas pulverulentas son rociadas por la pistola a las que a través de la unidad de control y por medio de la misma produce en las partículas una carga eléctrica negativa. Las piezas a pintar se encuentran sobre un soporte que está conectado a tierra. El buen control de los parámetros de la aplicación es el bagaje de un experimentado recubridor. Especial atención se debe tener con el control de la tensión y el caudal del flujo para obtener recubrimientos uniformes y de calidad.



Figura 2.8 Equipos de pintura en polvo. Pistola para pintura en polvo [Nordson, 2012]

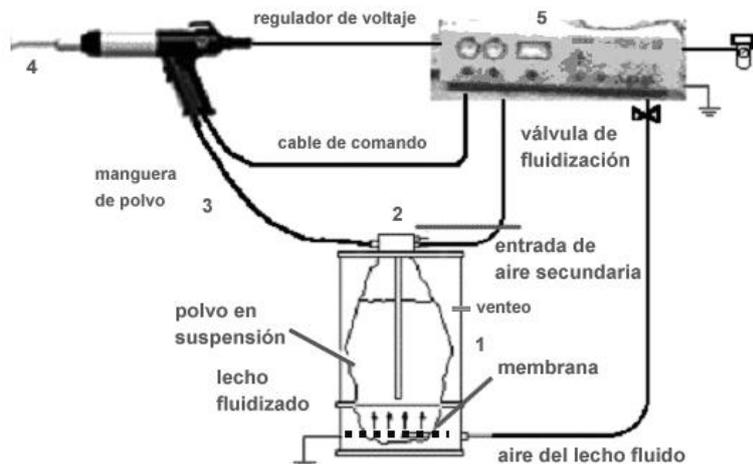


Figura 2.9 Esquema de un equipo convencional de pintura en polvo

En algunos casos se puede utilizar en lugar del tradicional sistema de corona, el sistema denominado tribocarga. Ahora los defectos típicos que aparecen por el conocido efecto de “jaula de Faraday” pueden minimizarse. En este caso se trata de cargar las partículas de polvo por fricción con el cuerpo de la pistola que es más largo. En el caso de los fluoropolímeros hay que construir el cuerpo de la pistola de un material que se encuentra en el lado opuesto de la serie de materiales tribológicos, el más adecuado es el *nylon* [Mckeen, 2006]

2.12 Aplicaciones y usos de los recubrimientos fluoropoliméricos

Los usos y aplicaciones que abarca el uso de fluoropolímeros cubren una extensa gama de productos. Se procede a describir algunas de las aplicaciones más comunes.

2.12.1 Utensilios de cocina y menaje del hogar

La cualidad de antiadherencia y fácil desmoldeo unida a la posibilidad de uso de este recubrimiento como recubrimiento regulado para contacto alimentario, le hace particularmente apropiado para ser aplicado en todo tipo de piezas o artículos de uso en la cocina de un hogar: sartenes, ollas, cazos, cacerolas, planchas para asar, sandwicheras, moldes.

La gama de formulaciones que proponen los diversos fabricantes es extraordinariamente extensa. Existen recubrimientos de una única capa, de dos capas, tres capas y multicapas. En la actualidad se comercializan acabados de casi cualquier tipo de color, con diversas texturas e incluso con muy distintos niveles de dureza y aditivos. Entre alguno de los fabricantes que desarrollan aplicaciones para los utensilios de la cocina están Whitford [Whitford, 2012(a)], Weilburger [Weilburger, 2012(a)], Dupont [Dupont, 2012 (e)] y un largo etcétera.

Las formulaciones suelen estar formadas por recubrimientos de PTFE tanto en base agua como con base solvente.



Figura 2.10 Aplicaciones de fluoropolímeros para menaje del hogar [Tecnimacor, 2012(a)]

2.12.2 Industria de la panificación

En este sector industrial es extraordinariamente común utilizar recubrimientos antiadherentes en los soportes o piezas para hornear el pan, que se conocen como bandejas de panadería. Los antiadherentes se adaptan a las cualidades y exigencias de la industria panadera. También se aplican antiadherentes en todos aquellos equipos o utensilios que en contacto con la masa de pan necesitan de antiadherencia.

Esta gama de productos requiere de propiedades en los recubrimientos que pueden exigir aptitudes distintas en los mismos. De este modo, para garantizar el desmoldeo a elevada temperatura (máximo 270°C) se aplican, fundamentalmente, recubrimientos ricos en PFA que garantizan un *film* y un excelente acabado. Además permite en su aplicación espesores superiores a las 40 μm . Para propiedades similares con temperaturas inferiores se prefiere el FEP por su menor coste y similar acabado.

En aplicaciones industriales donde no sea excesivamente exigente el desgaste del recubrimiento y no sea crítica la capacidad de desmoldeo sino la de antiadherencia, los recubrimientos aplicados son formulados con PTFE.

De nuevo existe una serie de formularios que desarrollan productos para estas aplicaciones, entre ellos, Whitford [Whitford, 2012(b)], Dupont [Dupont, 2012(f)], Daikin [Daikin, 2012 (c)], entre otros.

En las Figuras 2.11 a 2.13 Se muestran algunos ejemplos:

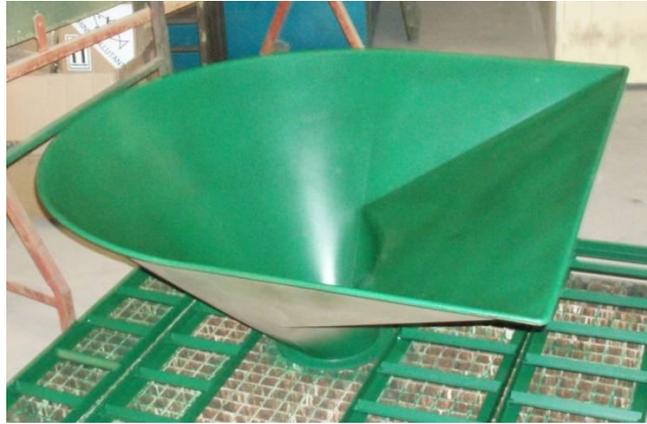


Figura 2.11 Aplicación de recubrimiento con fluoropolímeros en una tolva para equipo de amasado [Tecnimacor, 2012(b)]



Figura 2.12 Recubrimientos con fluoropolímeros en bandejas de panificación, [Tecnimacor, 2012(b)]



Figura 2.13 Recubrimientos con fluoropolímeros en equipos para amasado en panificación, [Tecnimacor, 2012(b)]

2.12.3 Industria de la fabricación de moldes metálicos

A algunos moldes de inyección de plástico y sobre todo en los moldes de cierre para operaciones de termosellado o termoconformado, para la fabricación de piezas de caucho por inyección o piezas de corcho, se les exigen alta antiadherencia y también alto

desmoldeo. Por ello, el acabado de los mismos se realiza con fluoropolímeros ricos en PFA y FEP fundamentalmente.

Especial mención tiene en este caso las formulaciones desarrolladas por la firma Whitford [Whitford, 2012 (c)].

Alguno de los ejemplos de aplicación son los mostrados en la Figura 2.14:



Figura 2.14 Recubrimientos con fluoropolímeros para diversos tipos de moldes [Tecnimacor, 2012(c)]

2.12.4 Industria textil

En aplicaciones como cilindros secadores, de encoladora, acompañadores de banda, alimentadores de goma, barcas de tinte, agujas tensoras RAM, barras, rasquetas, rampas, filtros, agitadores, se utilizan de igual modo formulaciones específicas.



Figura 2.15 Recubrimientos con fluoropolímeros para piezas de la industria textil [Ebnesajjad et al, 2004 [Orion, 2012]

2.12.5 Industria gráfica

En este otro sector industrial las aplicaciones pasan por depósitos, dosificadores y sobre todo en los rodillos de las impresoras láser (Figura 2.16).



Figura 2.16 Recubrimientos con fluoropolímeros en rodillos de impresoras, [Ebnesajjad et al, 2004] [Orion,2012]

2.12.6 Industria química

Algunas de las aplicaciones en este extenso sector suelen ser todo tipo de reactores, conducciones, depósitos, etc.(Figura 2.17)

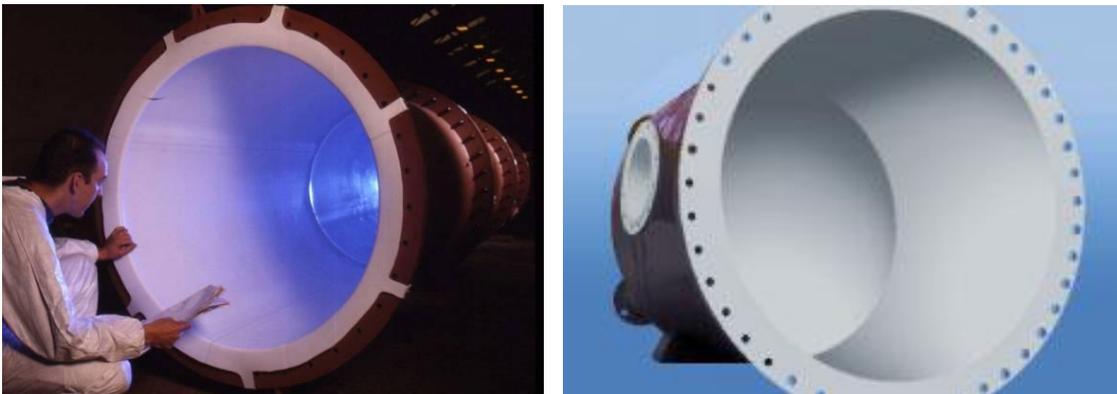


Figura 2.17 Recubrimientos con fluoropolímeros en aplicaciones en el sector químico, [Ebnesajjad et al, 2004] [Smalti Riva, 2012]

2.12.7 Automoción y tornillería

En esta industria se aplican e elementos como núcleos de solenoides, piezas del cinturón de seguridad, tornillería, sondas, sectores de pistón, pistones, guías, rejillas de cabinas de pintura, útiles de pintura, rodetes de ventiladores, etc. (Figura 2.18)



Figura 2.18 Recubrimientos con fluoropolímeros en aplicaciones en automoción y tornillería [Ebnesajjad et al, 2004] [Orion, 2012]

2.12.8 Otros sectores

Otras aplicaciones se realizan en sectores distintos de los mencionados como pueden ser en sierras de corte para madera, en todo tipo de cuchillos, en herramientas para el jardín, en electrónica, farmacia, aeronáutica. (Figura 2,19)



Figura 2.19 Diversas aplicaciones de recubrimientos con fluoropolímeros en otros sectores [Tecnimacor, 2012(d)] [Orion, 2012]

2.13 Resumen del capítulo

Se ha abordado en este capítulo las características de mayor relevancia de los recubrimientos antiadherentes. Centrándose en los recubrimientos fluoropoliméricos completamente fluorados. Se trata de composiciones ricas con alguno o varios de los siguientes polímeros: PTFE, FEP y PFA. Se han estudiado las características de estos

fluoropolímeros. De igual modo se han estudiado la composición de los fluoropolímeros para ser aplicados como recubrimientos en estado líquido y los métodos de aplicación. Se ha descrito las aplicaciones más comunes de los recubrimientos fluoropoliméricos.

En definitiva se ha enmarcado a los recubrimientos aplicados en los estudios realizados en esta memoria para poder comprender su composición, propiedades y aplicaciones.

REFERENCIAS

- [Agion, 2012] Agion. *Agion silver antimicrobial* (en línea). Disponible en web <<http://www.agion-tech.com/>> Consultado 7-11-2012
- [Bayer, 2012] Bayer. *Bayer Material Science* (en línea). Disponible en web <<http://200.182.3.36/bpo/es/home.nsf/DocsBySubject/03256c3e0049754803256c8c004a0cc1?OpenDocument&Click=>>> Consultado 7/11/2012
- [BASF, 2012] BASF. *High Temp Polymers. Ultrason®* (en línea). Disponible en web <<http://www.plasticsportal.com/products/ultrason.html>> Consultado 7/11/2012
- [Daikin, 2012 (a)] Daikin. *Neoflon FEP. Np Series. Fluoropolymers* (en línea). Disponible en web <http://www.daikin.com/chm/products/resin/resin_04.html> Consultado 6/11/2012
- [Daikin, 2012 (b)] Daikin. *Neoflon PFA. Np Series. Fluoropolymers* (en línea). Disponible en web <http://www.daikin.com/chm/products/resin/resin_03.html> Consultado 7/11/2012
- [Daikin, 2012 (c)] Daikin. *Chemical Products Coatings and Polymer additives Daikin America* (en línea) Disponible en web <<http://www.daikin-america.com/coating-powders.html>> Consultado 7/11/2012
- [Dow Corning, 2012] Dow Corning. *Dow Corning Silanes* (en línea). Disponible en web <<http://www.dowcorning.com/content/silanes/>> Consultado 7/11/2012
- [Drobny, 2000] Drobny, J. *Technology of Fluoropolymers*. Edit. CRC Press. 2007
- [Drobny, 2005] Drobny, J. *Fluorplastic*. Edit. Rapra Technology Limited. Shropshire. 2005
- [Dupont, 1981] Concannon, T.P; Vary E, M. *Patente de EE. UU. 4252829*. Asignada a Dupont. 1981

- [Dupont, 2012(a)] E. I. du Pont de Nemours and Company. *Dupont Heritage Timeline 1938*. Roy Plunkett (en línea). Disponible en web <http://www2.dupont.com/Phoenix_Heritage/en_US/1938_detail.html> Consultado el 1/10/2012
- [Dupont, 2012(b)] E. I. du Pont de Nemours and Company. *FEP coating; FEP film/ Dupont™ Teflon® FEP* (en línea). Disponible en web <http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/product_by_name/teflon_fep/index.html> Consultado el 7/11/2012
- [Dupont, 2012(c)] E. I. du Pont de Nemours and Company. *PFA coating; PFA film/ Dupont™ Teflon® PFA* (en línea). Disponible en web <http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/product_by_name/teflon_pfa/index.html> Consultado el 7/11/2012
- [Dupont, 2012 (d)] E. I. du Pont de Nemours and Company. *Dupont Tyzor®* (en línea). Disponible en web de <http://www2.dupont.com/Tyzor/es_MX/index.html> Consultado el 7/11/2012
- [Dupont, 2012 (e)] E. I. du Pont de Nemours and Company. *Nonstick cookware Dupont™ Teflon® Brand* (en línea) Disponible en web <http://www2.dupont.com/Teflon/en_US/products/cookware_where_to_buy.html> Consultado 7/11/2012
- [Dupont, 2012 (f)] E. I. du Pont de Nemours and Company. *Nonstick bakeware Dupont™ Teflon® Brand* (en línea) Disponible en web <http://www2.dupont.com/Teflon/en_US/products/bakeware.html> Consultado 7/11/2012
- [Dyneon, 2012] Dyneon. *3M Dyneon Fep. Fluorinated ethylene propylene* (en línea). Disponible en web <<http://www.3m.com/product/information/Dyneon-FEP-Fluorinated-Ethylene-Propylene.html>> Consultado 6/11/2012
- [Ebnesajjad et al, 2004] Ebnesajjad, S; Khadlalkar, P. *Fluoropolymers Applications in Chemical Processing Industrie*. Edit. William Andrews. Nueva York. 2004
- [Ebnesajjad, 2005] Ebnesajjad, S. *Fluoroplastics. Volume 1: Non-Melt Processible Fluoroplastic*. Edit. Plastics Design Library. 2005
- [Hintzer et al, 1997] Hintzer, K; Löhr, G. *Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Aplicattion*. Edit. J.Sheirs, Jhon Wiley & Sons.

- Chichester. Reino Unido. 1997.
- [King Industries, 2012] King Industries. *King industries dispersant defoam* (en línea). Disponible en web <<http://www.kingindustries.com/products/dispersants--k-sperse--disparlon/>> Consultado 7/11/2012
- [Lambourne et al, 1999] Lambourne, R; Strivens, T. A; *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. Edit. William Andrew Publishing. Norwich. Nueva York. EE. UU. 1999
- [Le Verne, 1951] Le Verne, O. *Politetrafluoretylene coating composition*. Patente EE. UU. 2562118. Asignada a Dupont. 1951
- [McKeen, 2006] McKeen, L. *Fluorinated coating and finishes handbook*. Edit. William Andrews. Nueva York. 2006
- [Nordson, 2012] Nordson. *Nordson Encore ® Manual Powder Spary System* (en línea). Disponible en web < <http://www.nordson.com/en-us/divisions/industrial-coating/products/Powder-Coating/Manual-Gun-Systems/Pages/EncoreManualPowderSpraySystem.aspx>> Consultado 7/11/2012
- [Orion, 2012] Orion. *Applications Exemples/ Fuoropolymers Coatings* (en línea). Disponible en web <<http://www.orioncoat.com/application-examples/>> Consultado 7/11/2012
- [Pozzoli et al, 1997] Pozzoli, M; Vita, G; Arcella, V. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*. Edit. J.Sheirs, Jhon Wiley & Sons. Chichester. Reino Unido. 1997
- [Puértolas et al, 2010] Puértolas, J.A; Rios, R; Castro, M;Casals, J. *Tecnología de superficies en materiales*. Edit. Síntesis. Madrid. 2010
- [Sheirs, J 2001] Sheirs, J. *Fluoropolymers-Technology, Markets and Trends*. Edit. Rapra Technology Ltd. Shrewsbury. Reino Unido. 2001
- [Smalti Riva, 2012] Smalti Riva. *Rivestimenti Industria Plastica* (en línea). Disponible en web <<http://www.smaltiriva.it/rivestimenti-industria-plastica.php>> Consultado 7/11/2012
- [Solvay ,2012(a)] Solvay. *Hyflon® PFA & MFA®*(en línea). Disponible en web <http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty_polymers/FullyFluorinatedPolymers/Pages/Hyflon_PFA_MFA.aspx> Consultado 7/11/2012
- [Solvay ,2012(b)] Solvay. *Torlon® PAI* (en línea). Disponible en web

- <http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty_polymers/Spire_Ultra_Polymers/Pages/Torlon.aspx>
Consultado 7/11/2012
- [Sumitomo, 2012] Sumitomo. *Sumikaexcel PES* (en línea). Disponible en web <<http://www.sumitomo-chem.co.jp/sep/english/products/pes/>> Consultado 7/11/2012
- [Swaraj, 1996] Swaraj, P. *Surface coatings* John Wiley & Sons. Edit. Swaraj P. Reino Unido. 1996
- [Tecnimacor, 2012(a)] Tecnimacor. *Recubrimientos industriales. Sector envasado* (en línea). Disponible en web < <http://www.tecnimacor.es/menaje.htm>> Consultado 7/11/2012
- [Tecnimacor, 2012(b)] Tecnimacor. *Teflonado industrial. Alimentos preparados.* (en línea). Disponible en web < http://www.tecnimacor.es/alim_prep.htm> Consultado 7/11/2012
- [Tecnimacor, 2012(c)] Tecnimacor. *Teflonado industrial. Sector envasado.* (en línea). Disponible en web < http://www.tecnimacor.es/env_emb.htm> Consultado 7/11/2012
- [Tecnimacor, 2012(d)] Tecnimacor. *Teflonado industrial. Otros sectores.* (en línea). Disponible en web < http://www.tecnimacor.es/otros_sectores.htm> Consultado 7/11/2012
- [Tefal, 2012] Tefal. *Un poco de historia. Acerca de Tefal. Tefal España* (en línea). Disponible en web <<http://www.tefal.es/About/History/TEFAL+History.htm>> Consultado el 5/11/2012
- [Troy Corp, 2012] Troy corporation. *Troy Corporation; Biocidas, Addtives, Polyphase* (en línea). Dsponible en web <<http://www.troycorp.com/products.asp?unitName=Additives&cat=products>> Consultado el 7/11/2012
- [Uhrbrand, 2009] Uhrbrand, N; Accoat, A. *Corrosion protection with fluoroplastics.* Corrosion 2009. Edit. Nace International. Atlanta. EE. UU. 2009
- [Weilburger, 2012(a)] Weilburger. *Weilburger coating* (en línea). Disponible en web <http://www.grebe.it/cookware_co_en.aspx > Consultado 7/11/2012
- [Whitford, 2012(a)] Whitford. *Cookware- Houseware Coating Guide Whitford Worldwide* (en línea). Disponible en web <<http://www.whitfordww.com/housewares/cookware.html>>

Consultado el 7/11/2012

- [Whitford, 2012(b)] Whitford. *Bakeware - Houseware Coating Guide Whitford Worldwide* (en línea). Disponible en web <http://www.whitfordww.com/housewares/bakeware.html> Consultado 7/11/2012
- [Whitford, 2012 (c)] Whitford. *Industrial Coating Guide Whitford Worldwide* (en línea). Disponible en web < <http://www.whitfordww.com/industrial-coating-guide.html>> Consultado 7/11/2012
- [3M, 2012] 3 M. *Fluorad surface modified* (en línea). Disponible en web <<http://www.3m.com/product/information/Fluorad-Surface-Modifier.html>> Consultado el 7/11/2012

CAPITULO 3

SISTEMAS DE EXTRACCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 3. Extracción de recubrimientos

3.1 Introducción

En este capítulo se abordará desde un ámbito descriptivo y crítico las distintas técnicas de uso común para la remoción o extracción de recubrimientos superficiales. Se estudiará con particular interés las experiencias en el ámbito de la extracción de recubrimientos fluoropoliméricos.

3.2 Sistemas de extracción

La industria durante mucho tiempo ha dedicado grandes esfuerzos a la extracción de todo tipo de recubrimientos y a la preparación de la superficie de forma adecuada para un tratamiento posterior. Entre los procedimientos más comunes se encuentran:

- Abrasión mecánica: granallado, chorreado, cepillado, lijado, pulido.
- Uso de calor: pirólisis, degradación térmica, combustión en atmosferas inertes o pobres en oxígeno, etc.
- Procedimientos químicos: limpieza por emulsión, por disolventes, desengrasado por vapor, limpieza alcalina, limpieza acida.
- Abrasión por chorro de agua a alta y ultra alta presión.
- Chorro de gas: nitrógeno.
- Ultrasonidos.
- Abrasión con hielo seco o criogénica.
- Lecho fluidizado.
- Otros procedimientos.

Estos modos son utilizados en muchas de las ocasiones de forma combinada, Así, por ejemplo, es común una degradación térmica del recubrimiento, una posterior abrasión mecánica para terminar con un tratamiento químico de acabado de la superficie. En definitiva, los procesos industriales reales rara vez resuelven la extracción de un recubrimiento con una única de las técnicas descritas. La selección de un procedimiento de extracción suele ser una cuestión económica que debe valorar todos los aspectos en

juego, desde la utilización y mantenimiento de equipos y medios humanos, la cantidad de consumibles necesario y el cumplimiento de la normativa ambiental, entre otros.

Las formas y dimensiones de las piezas sobre los que se aplican en la industria abarcan una extensa gama, desde piezas de algunos mm hasta piezas de varios metros de longitud, desde piezas básicamente planas hasta superficies complejas cónicas, piramidales, en definitiva, todo tipo de piezas que sean susceptibles de ser recubiertas.

Se procederá a continuación a analizar los sistemas propuestos para la extracción de recubrimientos superficiales y particularmente la extracción de recubrimientos antiadherentes del tipo fluoropolímero

Todo ello se llevará a cabo sin perder de vista que los procedimientos que se estudiaran son aquellos a los que les corresponde una implantación industrial comprobada.

3.3 Extracción mecánica

La extracción mecánica es un procedimiento de extracción muy bien conocido y ampliamente desarrollado que se ha venido aplicando a multitud de recubrimientos superficiales por su versatilidad y fácil aplicación.

Algunos estudios particulares de la literatura científica tratan el caso de los fluoropolímeros [Zahavi et al ,1980].

El granallado o chorreado consiste en bombardear la superficie de la pieza con granalla, constituida por pequeñas bolas o partículas de alta dureza como acero, vidrio, arena, cerámica, polímeros, incluso residuos vegetales [Drake, 1993] [Larson, 1990] [Oestreich et al, 1992] , plásticos, [Abbot,1992] [Gallher,1989] [Novak, 1990] [DeKruif, 2003] proyectadas a cierta velocidad sobre la superficie de las piezas. El impacto sobre la superficie produce en algunos casos la extracción o eliminación del recubrimiento y una deformación plástica superficial a tracción que produce en el metal subyacente no deformado un estado tensional de compresión.

El resto de operaciones de extracción que se puede englobar con el término mecánico serían aquellas que utilizan un medio físico como un cepillo, rodillos y lijas. Estos sistemas son habituales en acabados superficiales pero rara vez tienen éxito en la extracción de recubrimientos como único medio.

En cualquier caso y debido al fuerte anclaje del recubrimiento de fluoropolímero sobre la superficie metálica los procedimientos de extracción mecánica por si solos son en prácticamente todos los casos ineficientes según la experiencia del autor de esta memoria. El tiempo y la presión de granallado y/o chorreado producen una fuerte afección a la superficie y un elevado coste de aplicación.

Algunos autores especialistas en la materia, no obstante, recomiendan esta metodología, [McKeen, 2006], pues indican que los productos derivados de la degradación del fluoropolímero son relativamente inertes a la temperatura ambiental, en oposición a los procedimientos pirolíticos clásicos que producen gases tóxicos, a no ser que en estos se tomen medidas adicionales.

La utilización de estos sistemas, por tanto, según nuestra experiencia se aplica una vez que por otro medio principal se ha conseguido la degradación del recubrimiento. Se podría decir que es un medio secundario de extracción de recubrimiento que permite limpiar a modo de barrido la superficie para homogeneizarla, para su posterior tratamiento.

En la mayoría de los casos se prefiere el chorreado con corindón o el granallado con granalla metálica muy fina, ambos por sus buenas cualidades abrasivas para toda clase de equipos, tanto manuales como automáticos.

La práctica industrial aconseja en función del tamaño de la pieza, las características dimensionales, el tamaño del lote, etc., los equipos más adecuados para su tratamiento. De este modo se utilizan pequeñas cabinas de granallado o chorreado manual para piezas pequeñas en pequeños lotes, o bien sistemas continuos en raíl, plato o banda, para series grandes de piezas relativamente similares.

En las Figuras 3.1 a 3.5 se muestran una serie de equipos que cubren toda la gama descrita.



Figura 3.1 Equipo de chorreado manual [Ayma, 2012]



Figura 3.2. Cabina de chorreado manual [Clemco, 2012]



Figura 3.3 Granalladora a cinta continua [Cogein, 2012]



Figura 3.4. Granalladora con mesa giratoria [Rösler, 2012(a)]



Figura 3.5 Granalladora con raíles elevados [Rösler, 2012(b)]

Debido a la enorme diversidad de piezas que son susceptibles de ser recubiertas con fluoropolímeros las industrias especialistas deben adaptar sus equipos a estas piezas. No es raro encontrar industrias que combinan equipos manuales con equipos más automatizados.

En definitiva y en conclusión, esta técnica de extracción se utiliza como técnica complementaria a una extracción primaria o de base del recubrimiento. Habitualmente la preparación final antes de la aplicación del nuevo recubrimiento se realiza por este medio.

3.4 Extracción por degradación térmica

Dentro de este procedimiento se engloban todas las técnicas que mediante el uso de hornos apropiados elevan la temperatura de la pieza hasta alcanzar la degradación o descomposición del recubrimiento.

Esta técnica es de uso común en la industria de los recubrimientos en general [Cobert et al, 1993] [Whelan, 1993] [DeKruif, 2003] y generalizado en la industria de aplicaciones de fluoropolímeros. Los hornos utilizados alcanzan temperaturas de hasta 600 °C y que en el límite de los 500-450 °C garantizan la degradación de cualquier recubrimiento con fluoropolímero.

Estos hornos, en función del tamaño del lote y de las dimensiones de las piezas, pueden ser hornos estáticos o continuos y son habitualmente de convección alimentados por quemadores de gas-oil, propano, gas natural o incluso eléctrico.

Las piezas suelen introducirse en un ciclo de horneado que eleva la temperatura de la pieza y que en función del fluoropolímero de la aplicación las somete a la temperatura adecuada hasta la degradación térmica.

Un ejemplo de equipo se muestra en la Figura 3.6



Figura 3.6. Horno estático de pirólisis [Longworth, 2012].

Con posterioridad en el propio horno, pero en una cámara superior, se produce la descomposición pirolítica de la materia orgánica, que desaparece en forma de gases. El funcionamiento es discontinuo con carga, pirólisis y descarga sucesivas.

El ciclo se desarrolla según las pautas que se describen a continuación [Emison, 2012].

Se inicia el ciclo con el encendido y calentamiento del reactor térmico hasta una temperatura de unos 800 °C. Este valor es regulable según las aplicaciones.

De forma automática se produce el calentamiento de la cámara de termopirólisis, como consecuencia del calor desprendido por el reactor térmico y el proporcionado por un quemador o las resistencias hasta una temperatura de unos 500 °C, variable según los productos a tratar. Sólo se inicia el calentamiento cuando el reactor térmico está listo para funcionar.

La descomposición pirolítica de la materia orgánica se realiza en una atmósfera escasamente oxigenada y a una temperatura óptima. En el reactor térmico, mediante el quemador secundario o la acción de unas resistencias si es eléctrico, se realiza la combustión de los humos producidos, saliendo por la chimenea los gases limpios que se pueden conducir a un recuperador de calor.

El proceso está regulado por un microprocesador. Un sistema de seguridad con nebulización de agua se activa en caso en caso de temperatura excesiva en la cámara de termopirólisis.

La degradación térmica descrita es un procedimiento que resuelve la extracción de estos recubrimientos pero que presentan importantes inconvenientes. El primero de ellos es la alta temperatura necesaria para la degradación térmica de los recubrimientos. Esto produce que en algunas aleaciones ligeras, sobre todo de aluminio, la técnica no se pueda aplicar por su grave afección térmica que provoca empobrecimiento muy acusado de las propiedades mecánicas.

Por otro lado la necesidad de un sistema pirolítico de combustión de los gases incrementa considerablemente los costos de extracción, al exigir la acción continuada de un nuevo quemador a alta temperatura. También se debe indicar que el proceso resulta relativamente lento pues toda la masa metálica debe alcanzar la temperatura adecuada de degradación térmica y los ciclos de carga, quemado y descarga alargan el proceso.

Por otro lado, como inconveniente, podría citarse la posibilidad de producción de llama que, en determinadas ocasiones, resulta de difícil control y la de la producción de gases muy corrosivos que afectan a los elementos del horno.

Otros procedimientos de extracción mediante el uso de calor a través de la utilización de llamas de sopletes u otros medios están completamente desaconsejados por la producción de gran cantidad de gases de la combustión y por el poco control del proceso.

3.5 Extracción por procedimientos químicos

Los fluoropolímeros son extraordinariamente inertes a casi cualquier medio químico. De hecho, como se ha indicado anteriormente, son utilizados como recubrimientos de reactores químicos, depósitos, etc.

La utilización, por tanto, de medios químicos para la extracción de fluoropolímeros resulta poco eficiente por los medios habituales de limpieza química. Solo es conocido su reactividad a metales alcalinos fundidos como el sodio.

La utilización de ácidos fuertes como el sulfúrico, nítrico o clorhídrico, sales fundidas y decapantes [Malloy, ,1993] [Gat et al, 1993] [DeKruif, 2003], son eficientes después de largos periodos y en ocasiones tras elevadas temperaturas de aplicación. Por este motivo por su baja eficiencia en la extracción y por la complejidad del tratamiento de los residuos que estos procedimientos generan, no se aplican estas técnicas en la industria moderna de aplicación de fluoropolímeros.

En cualquier caso tratamientos de limpieza alcalina, fosfatados y pasivados son hoy día habituales para solventar problemas de anclaje de los recubrimientos desde el punto de vista de su aplicación, una vez que la superficie se ha limpiado por otros procedimientos.

3.6 Extracción mediante abrasión por chorro de agua

En fechas más recientes se ha obtenido una patente [Bandy et al, 1999] (Figura 3.7), en la que se propone un equipo típico de corte por chorro de agua a ultra alta presión adaptado mediante el uso de boquillas rotatorias para la eliminación de recubrimientos de fluoropolímeros en soportes para el menaje del hogar y para la panadería. El agua que se aplica a ultra alta presión esta lanzada por una boquilla con múltiples orificios y gobernada por una mesa de CNC.

En la descripción de la patente no se indica nada sobre la eficiencia del proceso, su rendimiento, o el coste de los equipos, resultando difícil determinar la viabilidad práctica de la misma.

En cualquier caso en algunas referencias se evalúan la aplicación de esta técnica frente a otras clásicas de remoción [Howlet, Jr. et al, 1993] [Stone, A, 1993]

Este proceso, por lo tanto, se puede considerar como potencialmente interesante para la extracción de recubrimientos de fluoropolímeros.

En la Figura 3.8 se muestra un equipo de CNC para el corte por abrasión con chorro de agua que muestra los principios que propone la patente comentada.

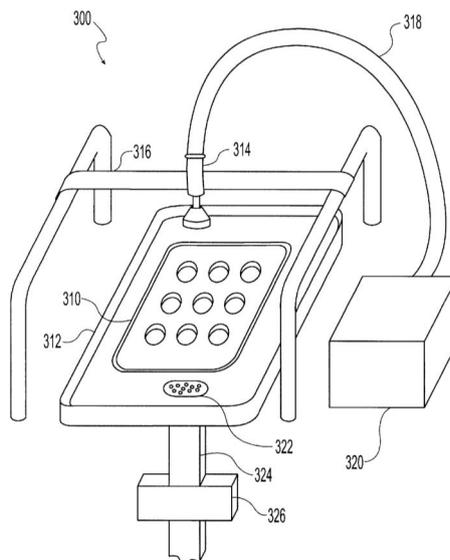


Fig. 3

Figura 3.7. Esquema de la figura propuesto en la Patente US 6491762 [Bandy et al, 1999]

No se conocen experiencias contrastadas en la literatura científica sobre extracción de fluoropolímeros para aplicaciones antiadherentes mediante esta técnica.



Figura 3.8. Esquema de un equipo con CNC para corte por abrasión con chorro de agua [Flowwaterjet, 2012]

3.7 Extracción por nitrógeno líquido

El principio de esta técnica de extracción se basa en utilizar un gas, en este caso el nitrógeno, que en su estado líquido a $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ se impulsa contra la superficie a distintos niveles de presión para la extracción del recubrimiento. Se pretende aprovechar, por un lado, el gradiente térmico entre el líquido y la superficie que produce una súbita contracción y una ruptura del recubrimiento y, por otro lado, la presión de impacto o de proyección del líquido sobre la superficie [APCI, 1985]. No obstante, otras variaciones de

la técnica proponen únicamente la inmersión en un tanque de nitrógeno líquido, pues el efecto de contracción térmica es suficiente para la remoción de las piezas.

El nitrógeno es un gas inerte que hay que manipular con cuidado pues a tan bajas temperaturas produce quemaduras.

La ventaja de la técnica se encuentra en la no existencia de abrasivos que haya que recuperar, ni tratar con posterioridad, y sobre todo, en no producir ningún daño al sustrato [Risimovic, 2000]

En cualquier caso no se han encontrado referencias en la literatura científica sobre la aplicación a superficies con fluoropolímeros. Se desconoce la capacidad y eficiencia de remoción del proceso para este tipo de recubrimientos.

La técnica es relativamente cara por el consumo de gas que exige su aplicación y por los medios y precauciones necesarias para poder ser aplicadas industrialmente.

Un inconveniente importante es constatar que son escasísimas las referencias de implementación industrial que encuentra este procedimiento.



Figura 3.9 Comparación de la extracción con nitrógeno con otras técnicas [Nitrocisión, 2012]

3.8 Extracción con hielo seco o extracción criogénica

El fundamento del sistema de extracción es similar al anteriormente indicado con nitrógeno, si bien en este caso se utiliza como gas CO_2 y encontrándose éste en estado sólido habitualmente como "pellets" a $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Su aplicación a distintos tipos de recubrimientos queda descrita en una amplia gama de textos técnicos [Boyce et al, 1990] [Cundiff et al 1990] [Schmitz, 1991] [DeKruif, 2003].

El proceso de extracción con hielo seco incorpora boquillas de alta velocidad que producen un impacto por el efecto cinético de los pellets de CO_2 . Sin embargo el impacto de los sólidos es mínimo en comparación con otros medios (arena, granalla, PMB). Esto es debido a la poca dureza relativa de CO_2 sólido, que no es tan denso y duro, como otros

elementos que se proyectan. Además, la fase de pellets cambia de sólido a gas casi instantáneamente en el impacto. Muy poco de la energía del impacto se transfiere en el revestimiento o sustrato, lo que hace que el procedimiento se considere no abrasivo.

Por otro lado el efecto de choque térmico produce una sublimación instantánea (cambio de fase de sólido a gas) del precipitado del CO_2 que en el impacto absorbe el calor de la capa superior. Este calor es absorbido por el calor latente de sublimación. La transferencia tan rápida de calor en el sedimento de la capa de recubrimiento superior crea un diferencial de temperatura extremadamente grande entre las sucesivas micro-capas dentro de la propia capa. Este gradiente térmico agudo produce altas tensiones de corte localizadas entre los micro-capas. Los esfuerzos cortantes producidos son dependientes de la conductividad térmica y del coeficiente térmico de contracción y expansión del recubrimiento, así como de la masa térmica del sustrato subyacente.

La alta cizalladura que se provoca en muy breve espacio de tiempo hace que se propaguen de forma rápida las microgrietas entre las capas ocasionando la rotura térmica del recubrimiento.

La disipación de la energía de impacto combinada con la extremadamente rápida transferencia de calor entre los "pellets" y la superficie a causa de la sublimación instantánea del CO_2 son los efectos que produce la remoción. El gas se expande a cerca de 800 veces el volumen del "pellet" en cuestión de milisegundos, produciendo una especie de "micro-explosión" en el punto de impacto.

La "micro-explosión", se propaga con mucha eficiencia en las partículas de revestimiento que ya están térmicamente fracturadas. Esta eficiencia se debe a la falta de energía de rebote del "pellet", que tiende a distribuir su peso a lo largo de la superficie durante el impacto. El gas CO_2 se expande a lo largo de la superficie y su consiguiente "explosión frente de choque" proporciona un área de alta presión centrada entre la superficie y las partículas de revestimiento térmicamente fracturadas. Esto genera una fuerza de elevación muy eficiente para producir la remoción.

Esquemáticamente el proceso sucede de acuerdo a las etapas mostradas en la Figura 3.10:

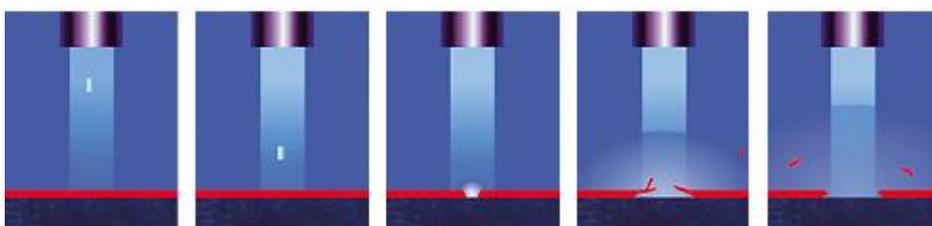


Figura 3.10. Esquema del proceso de extracción criogénica o hielo seco [Coldjet, 2012]

La limpieza criogénica tiene ventajas frente a otros medio de limpieza o extracción convencionales ya que es un método de limpieza no abrasivo, no inflamable y no conductivo, respeta el medio ambiente y no contiene contaminantes secundarios, tales

como disolventes. Es limpio y se puede utilizar en el sector alimentario, permitiendo limpiar casi cualquier elemento "*in situ*" sin perder tiempo de desmontaje.

Los equipos de aplicación industrial abarcan una extensa gama desde aplicaciones completamente manuales, pasando por otras automatizadas a través de un CNC o un robot.

Todos estos aspectos comentados realzan el interés de esta técnica para la posible utilidad como sistema de extracción de fluoropolímeros. No obstante no se conocen aplicaciones específicas para la remoción de estos recubrimientos.

Como se ha comentado ya con anterioridad, los ensayos deberían indagar en las tasas de remoción, el coste de los equipos con su mantenimiento y el presumible alto coste de los consumibles en este caso fundamentalmente el CO₂ en *pellet*.

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran los elementos de un equipo de extracción con hielo seco.

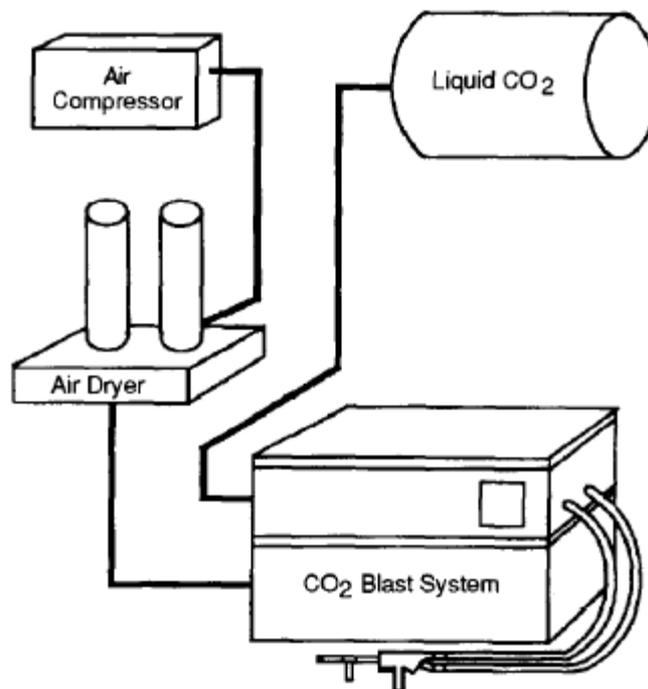


Figura 3.11. Típico sistema de aplicación de de extracción criogénica o hielo seco [EPA, 1994]



Figura 3.12. Equipo manual para extracción criogénica o hielo seco [Kärcher, 2012]

3.9 Extracción por ultrasonidos

Un limpiador ultrasónico es un dispositivo de limpieza que utiliza los ultrasonidos generalmente de 15-400 kHz, y una adecuada solución de limpieza para limpiar objetos [DeKruif, 2003] (Figura 3.13). Los ultrasonidos no son efectivos sin la solución de limpieza; éstos precisan una solución apropiada para cada objeto y suciedad a limpiar.

A menudo son empleados para la limpieza de joyas, lentes y otras piezas ópticas, monedas, relojes, de instrumentos quirúrgicos, piezas industriales y equipos electrónicos. En el uso cotidiano, estos dispositivos se pueden encontrar en uso en la mayoría de los talleres de joyería y de relojería.

En el texto *Ultrasonic, data, equation and their practical usses* [Esminger, 2009] se describen los componentes de un equipo de limpiezas por ultrasonidos. De este modo en un limpiador ultrasónico, el objeto a limpiar se coloca en una cámara que contiene un líquido conductor de ultrasonidos (una solución acuosa o disolvente orgánico, en función de la demanda). En los limpiadores acuosos, el producto químico añadido es un tensioactivo que rompe la tensión superficial del agua de la base. Un generador de ultrasonidos incorporado en la cámara, o sumergido en el fluido, produce ondas ultrasónicas en el fluido por cambio de tamaño en sintonía con una señal eléctrica oscilante a la frecuencia de ultrasonidos. Esto crea ondas de compresión en el líquido de la cisterna que hace "llorar" el líquido, dejando tras de sí millones de microscópicos "huecos" o "vacío parcial de burbujas" (cavitación). Estas burbujas se colapsan con gran energía, a temperaturas y presiones elevadas, pero son tan pequeñas que no hacen más que limpiar la superficie y eliminar la suciedad y contaminantes. Cuanto mayor sea la frecuencia, menor es el espacio entre los nodos de la cavitación, lo que permite la limpieza de los más intrincados detalles.

Los transductores son generalmente de material piezoeléctrico (por ejemplo, zirconato titanato de plomo o titanato de bario) y, a veces, magnetostrictivos (hechos de un material como el níquel o la ferrita). Los productos químicos frecuentemente utilizados como limpiadores en muchas industrias no son necesarios, o utilizados en concentraciones mucho más bajas, con agitación ultrasónica.

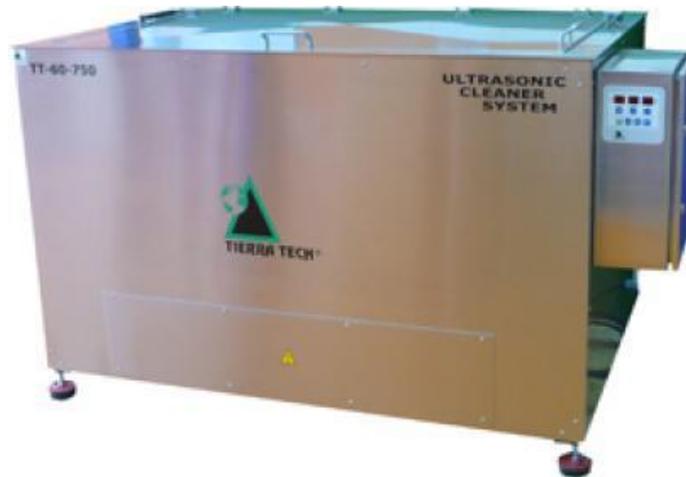


Figura 3.13. Equipo industrial de limpieza con ultrasonidos [Tierratech, 2012]

La consistencia de este método de limpieza para la eliminación de recubrimientos con fluoropolímeros fue investigada por el autor de esta memoria a través de ensayos con pequeñas placas de 100 x100 mm suministradas a un fabricante de esta tecnología con aplicación de fluoropolímero PTFE, PFA y FEP. Los resultados fueron desalentadores pues no se alcanzó, en ningún caso, la remoción de los fluoropolímeros. No obstante debido a la diversidad de equipos, medios de disolución y al previsible desarrollo futuro esta tecnología no se debe descartar como una alternativa a los procedimientos de remoción.

3.10 Extracción por lecho fluidizado o lecho fluido

Un lecho fluidizado se forma cuando una cantidad de un sólido en forma de partículas, normalmente presentes en un recipiente de retención, está en las condiciones apropiadas para hacer que la mezcla de estas partículas se comporte como un fluido [EPA, 1994]. Esto se consigue normalmente mediante la introducción de un líquido a presión o un gas a través de las partículas. Esto se traduce en que el medio conseguido tenga propiedades y características de los líquidos o fluidos. El fenómeno resultante se denomina fluidización.

Su uso desde el punto de vista industrial se centra en la limpieza de útiles, ganchos y bastidores utilizados en las líneas de pintura industrial y, en general, en el decapado de restos orgánicos en piezas de base metálica.

Estas máquinas utilizan gas natural o propano para producir el calentamiento del medio que habitualmente es arena y disponen de campana de extracción de humos y zona de postcombustión de los humos procedentes del tratamiento de extracción (Figura 3.14).

Habitualmente el proceso consiste en que las piezas se sumergen en la cuba llena de una arena especial que se encuentra a una temperatura de 400 °C a 425 °C. A esta temperatura y debido al aire muy caliente que se introduce por el difusor del equipo la arena se comporta prácticamente como un fluido. A partir de aquí es fácil la introducción de las piezas en su interior que se suelen resolver a través de una cesta o canasta. La arena es removida por el aire introducido por unos compresores. El efecto de frotado de la arena en las condiciones indicadas logra el desprendimiento de las capas de pintura sin deteriorarlas. En este tipo de máquina se ha conseguido decapar todo tipo de pintura en polvo (epoxi, poliéster y acrílica). El proceso de decapado suele durar entre 20-60 minutos dependiendo de la cantidad de material, tipo de recubrimiento y geometría de las piezas. Una vez terminado el proceso las piezas tienen que pasar por un proceso de lavado con agua a presión.



Figura 3.14. Equipo de lecho fluido [KeppelSeghers, 2012]

Una aplicación de la técnica se describe en la patente [Deville Corporation N.V , 1995].

Las expectativas de la técnica descrita son altas si bien la experiencia que tiene el autor de este trabajo es desalentadora al menos con recubrimientos del tipo elastómero.

Se pudieron realizar ensayos en placas de muestra que fueron suministradas a un fabricante de estos equipos y los resultados no resultaron eficientes. Las piezas de aluminio quedaron afectadas de forma muy severa en sus propiedades físicas y la remoción fue incompleta.

No obstante, no se han realizado ensayos con recubrimientos de fluoropolímeros pero, como limitación, algunos fabricantes indican que no puede ser aplicado sobre aleaciones de aluminio [Cwrm Group, 2012].

Alguno de los fabricantes de estos equipos incluye entre sus especificaciones la limpieza de bandejas y soportes para panificación y cabe la posibilidad de que los mismos estén recubiertos con fluoropolímeros.

3.11 Otros procedimientos de extracción

Cabría aquí indicar otra serie de procedimientos que aparecen en la literatura científica pero que presentan serios inconvenientes de aplicación industrial por su complejidad y por aplicarse habitualmente sólo a pequeña escala. Entre ellos se podrían citar la remoción mediante plasma, mediante radiaciones ionizantes, mediante microondas, mediante haz de electrones, mediante lámparas de flash, mediante gradiente térmico, etc.

Por tratarse de técnicas poco desarrolladas en el ámbito industrial, como ya se ha indicado, no se abordará su estudio.

3.12 Resumen del capítulo

En el presente capítulo se han abordado los procedimientos más comunes y eficientes de remoción de recubrimientos superficiales a excepción de la remoción láser, a la que se le dedicará un único capítulo. Se han descrito las técnicas y los fundamentos básicos de los procesos de remoción y se ha particularizado para los recubrimientos fluoropoliméricos en aquellos casos que existían referencias científicas.

En general se ha detectado que existen pocas experiencias para la remoción de recubrimientos fluoropoliméricos, salvo las usuales de degradación térmica y extracción mecánica. En alguno de los casos de remoción descritos sería necesario establecer un programa de ensayos para determinar con evidencias científicas su viabilidad técnica y/o económica.

REFERENCIAS

- [APCI, 1985] APCI (Air Products and Chemicals, Inc.). *Stripping Paint Hangers Cryogenically*. Issue of Industrial Finishing. Hitchcock Publicación de la Compañía. 1985
- [Ayma, 2012] Ayma. *Abrasivos-Arenado-equipos de chorrear* (en línea). Disponible en web <<http://www.abrasivosymaquinaria.com/serie-sb>> Consultado 7/11/2012
- [Abbot, 1992] Abbot, K. *Plastic Media Blasting-State of the Technology*.

- Materials Performance. 31(2). pp 38-39. 1992
- [Bandy et al, 1999] Bandy, L; Moore, B. *Method for Removal of Cured films from Cookware and Bakeware Products*. Patente EE. UU. 6491762 B1. C.I.:B08B1/02. Asignado a Bandy, L. Int. 1999
- [Boyce et al, 1990] Boyce, G; Archibald, L. *Cryogenic Blasting as a Tool Cleaning Process*. In Proceedings of the 1990 DOD/Industry Advanced Coatings Removal Conference. Atlanta. Georgia. pp 261-303. 1990
- [Cundiff et al 1990] Cundiff, C; Matalis, T *A Preliminary Evaluation of Paint Removal by a Carbon Dioxide Pellet Blast System*. In: Proceedings of the 1990 DOD/Industry Advanced Coatings Removal Conference. Atlanta. Georgia. pp 304-329. 1990
- [Clemco, 2012] Clemco. *Blast Cabinets. Aerolyte. Industrial Blast Facilities* (en línea). Disponible en web <<http://www.clemcoindustries.com/products.html>> Consultado 7/11/2012
- [Coberth et al, 1993] Coberth, D; Ceyssons, L. *Stripping Organic Finishes with Fluidized Beds*. Metal Finishing Organic Finishing Guide Book and Directory Issue, 91(5A). pp 234-236. 1993
- [Cogein, 2012] Cogeim. *Cogein progettazione produzione impianti granigliatrici*, (en línea). Disponible en web <<http://www.cogeim.it/>> Consultado 7/11/2012
- [Coldjet, 2012] Coldjet. *What is dry ice blasting?* (en línea) Disponible en web <<http://www.coldjet.com/en/information/what-is-dry-ice-blasting.php>> Consultado 8-11-2012
- [Cwrm Group, 2012] Cwrm Group. *Fluid Bed Clening* (en línea). Disponible en web <<http://cwrmglobal.co.za/fluid-bed-cleaning.htm>> Consultado 8/11/2012
- [DeKruif, 2003] DeKruif, D. *Industry Survey And Research Of Depaint Methods* (en línea). Aerospace Coatings Removal and Coatings Conference. 2003 Disponible en web <<http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&sqi=2&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Finfohous.e.p2ric.org%2Fref%2F51%2F50104.pdf&ei=W43uUN7nDsGHhQeHIICAAG&usq=AFOjCNEhL9StuBTiDpv4pAmMHAD0KXpWcQ&bv=1357700187,d.ZG4&cad=rja>> Consultado 8/11/2012
- [Deville Corporation] Deville Corporation N.V. *Procede de travail et installation pour*

- N.V, 1995] *le nettoyage de composantes de machine, en particulier pour le nettoyage d'ustensiles de cuisson en boulangerie*. Patente Francia. 9503067. CI: B08 B7. Asignado a Deville Corporation N.V.Int. 1995
- [Drake, 1993] Drake, C. *Envirostrip Starch Media Dry Stripping Process Update*. In: Proceedings of the 1993 DOD/Industry Advanced Coatings Removal Conference. Phoenix. Arizona. pp. 427-431. 1993
- [Emison, 2012] Emison. *Limpieza térmica* (en línea) Disponible en web <<http://www.emison.com/limpieza%20termica.htm>> Consultado 7/11/2012
- [EPA, 1994] United States Environmental Protection Agency. *Guide to cleaner technology. Organic coating removal: Office of Research and Development*. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati. Ohio. EE. UU. 1994
- [Esminger, 2009] Esminger, D; Estulen, F. *Ultrasonic, data, equation and their paractical usses*. Edit. CRC Press. EE.UU. 2009
- [Flowwaterjet, 2012] Flowwaterjet. *Flow 2M series waterjet* (en línea). Disponible en web <<http://www.flowwaterjet.com/en/waterjet-cutting/cutting-systems/mach-2/cutting-systems/Mach%20b%20Models.aspx>> Consultado 7/11/2012
- [Galliher, 1989] Galliher, R. *Surface Preparation and Paint Adhesion on Aluminum Substrate after Blasting with Plastic Abrasive*. Proceedings of the 1989/DOD Industry Advanced Coatings Removal Conference. Walton Beach. Florida. 1989
- [Gat et al, 1993] Gat, U; Crosley, S; Gay, R. *Waste Treatment for Removed Protective Coatings*. In Proceedings of the 1993 DOD/Industry Advanced Coatings Removal Conference. Arizona. 1993
- [Howlett Jr. et al, 1993] Howlett Jr, J; Dupuy, R. *Ultrahigh-Pressure Water Jetting for Deposit Removal and Surface Preparation*. Materials Performance. 32(1) pp 38-43. 1993
- [Karcher, 2012] Karcher. *Simplemente limpio/sistemas de limpieza con hielo seco* (en línea). Disponible en web <http://www.karcher.es/es/Productos/Profesional/Sistemas_de_limpieza_industrial/limpieza_con_hielo_seco/Sistemas_de_limpieza_con_hielo_seco.htm> Consultado 8/11/2012
- [KeppelSeghers, 2012] KeppelSeghers. *KeppelSeghers USA* (en línea). Disponible en

- web <<http://www.keppelseghersusa.com/showcase.php>>
Consultado 8/11/2012
- [Larson, 1990] Larson, N. *Low Toxicity Paint Stripping of Aluminum and Composite substrates*. In: First Annual International Workshop on Solvent Substitution. DE-AC07-76ID01570. U.S. Department of Energy and S. Air Force. Phoenix. Arizona. pp 53-60. 1990
- [Longworth, 2012] Longworth. *Polymer Cleaning* (en línea). Disponible en web <<http://www.bmlongworth.com/>> Consultado 7/11/2012
- [Malloy, 1993] Malloy, J *Molten Salt Bath Stripping of Organic Coatings*. Metal Finishing Organic Finishing Guide Book and Directory Issue. 91(5A). pp 234-236. 1993
- [Novak, 1990] Novak, H.L *Development and Testing of a Fluorescent Plastic Grit Blast Media*. In: *Proceedings of the 1990 DOD/Industry Advance Coatings Removal Conference*, Atlanta, Georgia. EE. UU. 1990
- [Nitrocisión, 2012] Nitrocisión. *Liquid Nitrogen cutting and cleaning*. (en línea). Disponible en web <<http://www.nitrocision.com/>> Consultado 9/01/2013
- [Oestreich et al, 1992] Oestreich, J; Porter, T. *Starch Media Blasting for Aerospace Finishing Applications*. In 28th Annual Aerospace/Airline Plating and Metal Finishing Forum and Exposition. San Diego, California. EE. UU. 1992
- [Risimovic, 2000] Risimovic, B. *Application of liquid nitrogen to paint removal* (en línea). Disponible en web <www.meccrios.it/_articoli/sverniciatura9.pdf> Consultado 8/11/2012
- [Rösler, 2012(a)] Rösler. *Granalladora de mesa rotativa/satélite* (en línea). Disponible en web <http://www.rosler.es/produkte/strahltechnik/drehtischanlagen_satelliten/?L=0> Consultado 7/11/2012
- [Rösler, 2012(b)] Rösler *Granalladora con raíles elevados* (en línea). Disponible en web <<http://www.rosler.es/produkte/strahltechnik/haengebahnanlagen/?L=0>> Consultado 7/11/2012
- [Stone, 1993] Stone, A. *An Evaluation of High Pressure Waterjet as an Alternative Paint Removal Method: Summary of the Large Aircraft Robotic Paint Stripping (LARPS) Process Validation*. In: *Proceedings of the 1993 DOD/Industry Advanced Coatings*

- Removal Conference. Phoenix. Arizona. pp 400-515. 1993
- [Tierratech, 2012] Tierratech. *Equipos y sistemas industriales. Limpieza ultrasonidos* (en línea). Disponible en web <<http://www.tierratechsl.com/ESP/c4/equipos-y-sistemas-industriales-limpieza-ultrasonidos.php>> Consultado 8/11/2012
- [Whelan, 1993] Whelan, K. *Burn-Off Ovens for Stripping*. Metal Finishing Organic Finishing Guide Book and Directory Issue. 91(5A). pp 225-227. 1993
- [Zehavi et al, 1981] Zahavi, J; Schmitt, G. *Solid particle erosion of polymeric coatings*. *Wear*, 71. pp 191-210. 1981

CAPITULO 4

REMOCIÓN-EXTRACCIÓN LÁSER



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 4. Remoción extracción láser

4.1 Introducción

En este capítulo se abordan los principios del láser a fin de conocer su aplicabilidad, sus propiedades y sus características. De este modo se describirán los fundamentos físicos de los láseres y se estudiarán aquellos con mayor relevancia en los procesos de fabricación, describiéndose los láseres de CO₂, excímero, láseres de YAG y láseres de diodo.

De igual modo se abordan las características más relevantes de la radiación láser y su expresión analítica. También se analizará el fundamento del proceso ablativo láser, por ser de especial relevancia en los objetivos de esta memoria.

Con posterioridad se desarrolla el estado del arte de las aplicaciones láser para la extracción o remoción de recubrimientos, capas delgadas, óxido, etc., centrándose en las aplicaciones que puedan tener una cierta similitud con los objetivos de esta memoria

4.2 Características de la luz láser

Se pretende desarrollar en este capítulo los principios del láser, sus aplicaciones, características, definiciones y términos de uso habitual en la utilización de estas tecnologías.

El láser es un dispositivo que produce un haz de luz intensa, coherente, altamente direccional y de gran pureza espectral. El primer láser fue desarrollado por Theodore Maiman en 1960 utilizando como medio activo un cristal cilíndrico de rubí [Maiman, 1960]. Su nombre se debe a un acrónimo del inglés LÁSER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, es decir, "Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación"-.

Entre las posibles clasificaciones de los láseres, en función del medio activo [Arieli,2012], se distinguen entre láseres de estado sólido (por ejemplo Nd:YAG, Er:YAG, rubí, semiconductor de diodo, láser de fibra, láser de disco), láseres en estado líquido (láser de cristal líquido –LCL-, láser de colorante) y por último láseres de gas (por ejemplo CO₂, excímero ArF, XeF, KrF). La longitud de onda de la radiación láser (Figura 4.1 y 4.2) viene condicionada por los niveles energéticos implicados en la excitación y emisión de los diferentes medios activos.

Las fases de una aplicación láser son: bombeo, emisión espontánea de radiación, emisión estimulada de radiación y absorción [Koechner, 1992] [Wilson et al ,1987].

El bombeo se provoca mediante una fuente de radiación, como puede ser una lámpara, el paso de una corriente eléctrica o el uso de cualquier otro tipo de fuente energética que provoque una emisión, a veces incluso, una fuente láser.

La emisión espontánea de radiación produce que los electrones que vuelven al estado fundamental emitan fotones. Es un proceso aleatorio y la radiación resultante está formada por fotones que se desplazan en distintas direcciones y con fases distintas generándose una radiación monocromática incoherente.

La emisión estimulada, base de la generación de radiación de un láser, se produce cuando un átomo en estado excitado recibe un estímulo externo que lo lleva a emitir fotones y así retornar a un estado menos excitado. El estímulo en cuestión proviene de la llegada de un fotón con energía similar a la diferencia de energía entre los dos estados. Los fotones así emitidos por el átomo estimulado poseen fase, energía y dirección similares a las del fotón externo que les dio origen. La emisión estimulada descrita es la raíz de muchas de las características de la luz láser. No sólo produce luz coherente y monocroma, sino que también "amplifica" la emisión de luz, ya que por cada fotón que incide sobre un átomo excitado se genera otro fotón.

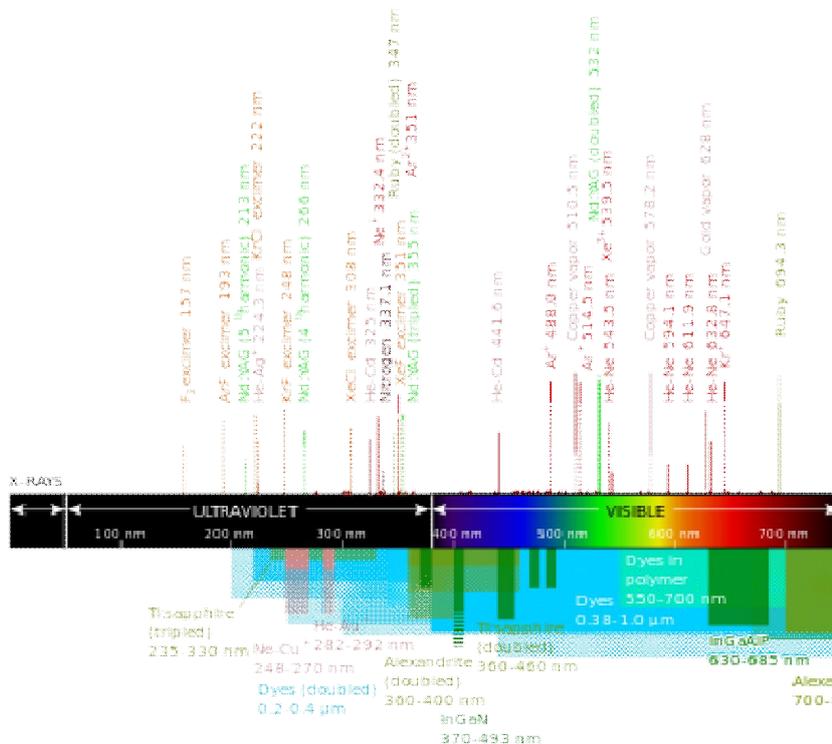


Figura 4.1 Longitudes de onda características de los láseres comerciales desde rayos-x hasta el espectro visible [Wikipedia, ablación láser, 2012]

La absorción es el proceso mediante el cual se absorbe un fotón. El sistema atómico se excita a un estado de energía más alto, pasando un electrón al estado metaestable. Este fenómeno compite con el de la emisión estimulada de radiación.

Dado que el proceso de emisión estimulada necesitaría de un medio activo muy largo para generar la energía suficiente, lo que se realiza en la práctica es cerrar una cavidad con unos espejos formando un resonador (Figura 4.3).

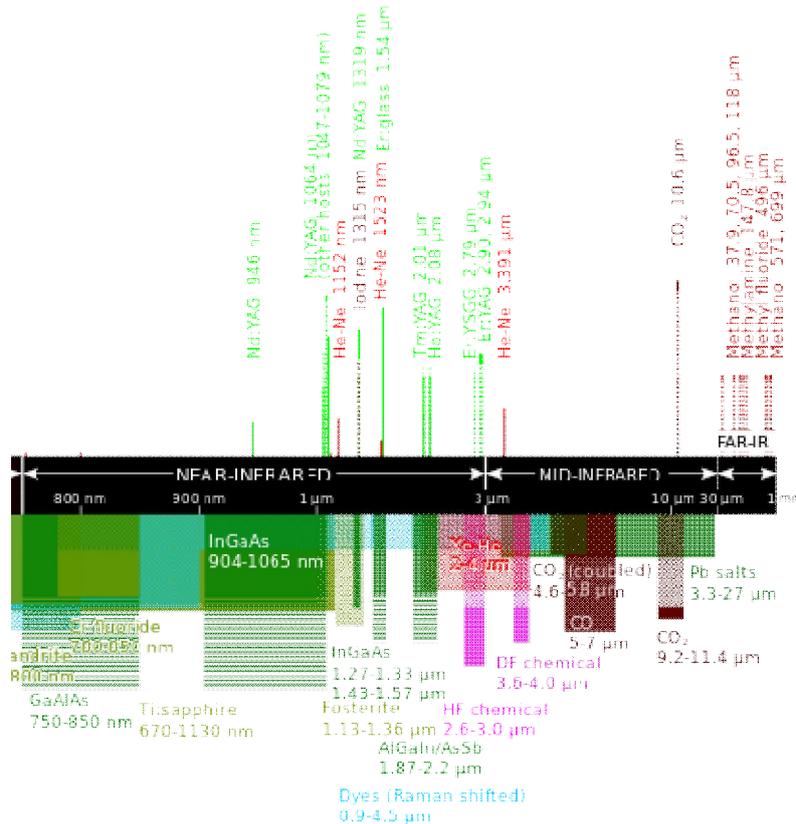


Figura 4.2 Longitudes de onda características de los láseres comerciales desde el espectro visible hasta el infrarrojo alejado [Wikipedia, ablación láser, 2012]

Dentro de un láser

- Medio láser:** sólido/ líquido/ gas, genera y amplifica luz,
- Fuente de bombeo:** suministra energía inicial al medio,
- Resonador:** amplifica la luz

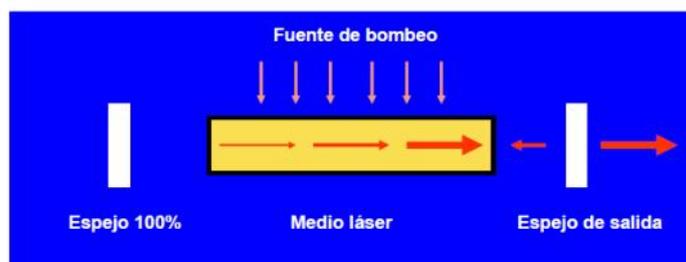


Figura 4.3. Elementos básicos de un láser [Silfvast, 2004]

4.3 Tipos de láser

Este apartado se centrará en los láseres de mayor uso industrial y en aquellos tipos que particularmente se adaptan a las aplicaciones que son objeto de esta memoria.

4.3.1 Láser de gas atómico

Puede conseguirse que muchos elementos produzcan acción láser cuando están en estado gaseoso. También se ha demostrado que muchas moléculas, compuestas de unos pocos átomos, pueden producir acción láser. En un láser de gas, el medio activo del láser es un gas a baja presión. Las razones principales para usar un gas a baja presión son que posibilita una descarga eléctrica en un largo espacio, mientras los electrodos están en los extremos de un tubo largo, y que se pueden obtener líneas espectrales estrechas, minimizando el ensanchamiento debido a las colisiones entre átomos [Arieli, 2012]. Se estudiará alguno de ellos, con más detalle, por su relevancia industrial.

4.3.1.1 Láser de CO₂

La acción láser en una molécula de CO₂ fue descubierta por Kumar Patel en los laboratorios Bell en 1964 [Patel, 1964]. El transmitió un pulso de descarga eléctrica a través de CO₂ puro en un tubo láser, y obtuvo una pequeña salida láser.

El CO₂ es el gas en el que se produce la acción láser pero se agregan otros gases en el tubo láser que aumenta la eficiencia total. El láser estándar de CO₂ incluye en el medio activo una mezcla de CO₂ con N₂ y He. La proporción óptima de estos tres gases en la mezcla depende del sistema láser y del mecanismo de excitación. En general, para un láser de onda continua las proporciones entre CO₂: N₂: He, son de 1:1:8 [Arieli, 2012].

Hay muchos tipos de láseres de CO₂, si bien todos están basados en los mismos principios físicos. La diferencia entre ellos está en su estructura, en el mecanismo de excitación y en la radiación de salida. Así, en los láseres de flujo de gas CO₂ una nueva mezcla de gas está fluyendo continuamente a través del tubo láser mientras se produce la acción láser. En los láseres de CO₂ sellado (Figura 4.4), el tubo láser se llena con la mezcla apropiada de gases, siendo entonces sellado, aplicándose un alto voltaje entre los electrodos situados a ambos extremos del tubo de gas y los electrones acelerados excitan a las moléculas de gas.

El problema con los láseres sellados es la descomposición de las moléculas de CO₂ en CO y oxígeno al mismo tiempo. Para reducir este efecto, se añade a la mezcla de gases un agente catalítico. Este agente catalítico invierte la reacción de disociación y recupera la molécula de CO₂ que se precisa para la acción láser [Iga, 1994]. Los láseres de CO₂ sellados están limitados normalmente a una potencia de salida de menos de 200 vatios.

Para una mayor potencia de salida es necesario disipar el calor generado dentro del láser, para lo que se requiere un flujo de gas.

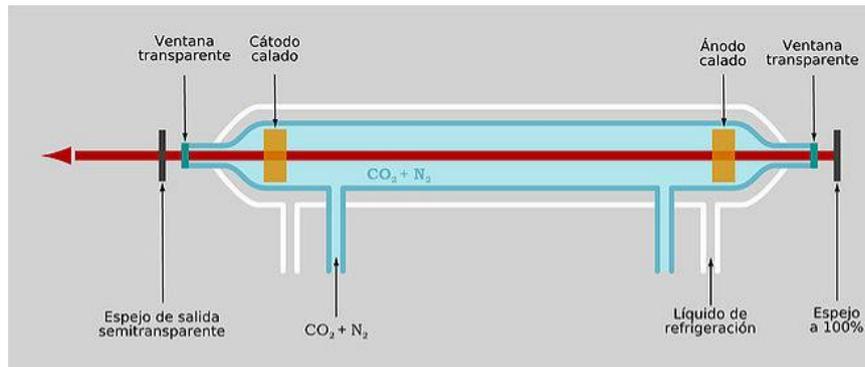


Figura 4.4. Esquema de un láser continuo de CO₂ [Brierre, 2009]

En los láseres de flujo transversal de gas CO₂ (Figura 4.5) cuando el flujo de gas en el láser es perpendicular al eje del láser, es posible mantener un flujo mucho mayor debido a que la distancia es muy corta. Ya que el enfriamiento por el flujo de gas es muy eficiente, es posible obtener una alta potencia de salida en estos láseres.

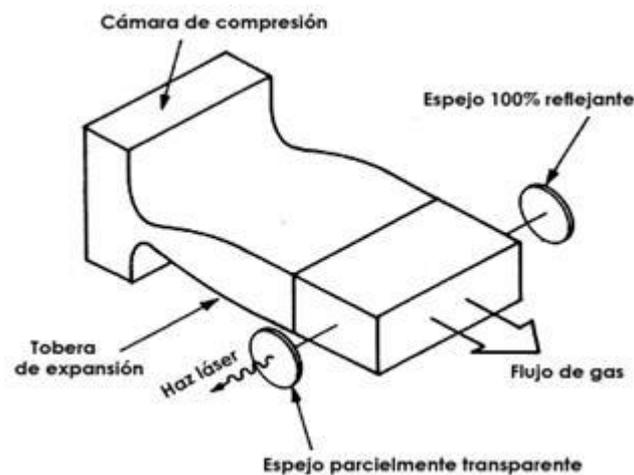


Figura 4.5. Esquema de un láser de flujo transversal de CO₂ [Arieli, 2012]

Entre las propiedades del láser de CO₂ se pueden destacar las siguientes [Arieli, 2012]:

- Elevada potencia de salida. Los láseres comerciales de CO₂ pueden llegar a producir más de 10 000 vatios en continuo
- Rendimiento muy alto (por encima del 30%)
- Pueden operar tanto de forma continua como pulsada
- Muy fáciles de manejar y los gases no son tóxicos
- Emiten en el espectro Infrarrojo (IR) ($\lambda = 9\text{-}11 \mu\text{m}$, 9000-11000 nm, $9\text{-}11 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

Las altas potencias proporcionadas por estos láseres han difundido su aplicación a varios procesos de fabricación. Algunas de las principales aplicaciones de los láseres de CO₂ están en la industria de la transformación del metal, en la industria de fabricación de plásticos, en la textil, la electrónica y la militar entre otras muchas. Son usados en el endurecimiento de metales, tratamiento térmico, corte (Figura 4.6, derecha), soldadura, marcaje (Figura 4.6, izquierda), perforación, ablación [Aboites, 1998] [Orza, 1998] [Frauenpreiss, 2003], para el procesado de celdas de paneles solares [Chung, Wu, 2007], en procesos de experimentación en física, química, biología, en instrumentación analítica y biomédica y en aplicaciones médicas para sistemas quirúrgicos, oftalmológicos, de foto-radiación.

En la mayoría de estas aplicaciones el uso del láser está sincronizado con elementos automáticos o computarizados tales como robots o equipos de CNC [Bachs, 1988]. De esta forma el corte de complicados diseños en diversos materiales puede realizarse en forma rápida y precisa. Hoy en día son ya innumerables las industrias que utilizan robots-láser y sistemas de CNC en sus líneas de producción.

Entre las ventajas que presenta el láser de CO₂ se encuentran su alta eficiencia de operación, de alrededor del 15%, su versatilidad para el procesamiento de un amplio rango de materiales y su alta calidad del haz.



Figura 4.6 Equipo de marcaje de CO₂, (izquierda) [Trump ,2012(a)].Equipo de corte de CO₂ (derecha) [Rofin, 2012(a)]

4.3.2 Láser de excímero

Se estudiará una familia de láseres en los que la radiación es emitida por una molécula que sólo existe durante un tiempo muy corto. Esta molécula está compuesta por un átomo de un gas noble: argón, kriptón o xenón, y un átomo de halógeno: flúor, cloro, bromo o yodo.

Un excímero es una molécula que tiene un estado enlazante, de existencia, solamente en el estado excitado. En el estado fundamental esta molécula no existe, y los átomos están separados. El estado excitado existe en un tiempo muy corto, menor de 10 nanosegundos.

En la Tabla 4.1 se muestra una lista de láseres de excímero comunes, con sus correspondientes longitudes de onda características:

Tabla 4.1 Características básicas de los láseres de excímero [Iga, 1994]

<i>Láser de Excímero</i>	<i>Longitudes de onda [nm]</i>
ArCl	175
ArF	193
KrF	248, (275)
Xef	351, 353, (460)
KrCl	222, (240)
XeCl	308, 351
XeBr	282, (300)

Debido a la alta ganancia del medio activo del láser de excímero el láser puede funcionar sin espejos. En la práctica el espejo de atrás tiene una reflectancia del 100%, y enfrente se utiliza una ventana transparente.

Debido a los requerimientos de rápido y fuerte bombeo se suele utilizar descarga transversal, en ángulo recto con el eje del láser. En la descarga transversal, la distancia entre los electrodos es muy corta y hay mucho espacio entre los electrodos, a lo largo del eje del láser.

Dado que los gases del láser de excímero son muy tóxicos el láser ha de ser sellado después de rellenarlo de gas.

Entre las propiedades de los láseres de excímero se pueden citar las siguientes [Arieli, 2012]:

- Los láseres de excímero emiten en el espectro ultravioleta (UV).
- La radiación se emite únicamente en pulsos cortos.
- La longitud de cada pulso es del orden de pico a microsegundos (10^{-12} - 10^{-6} s)
- La presión del gas dentro del tubo láser es relativamente elevada: 1-5 atm.
- Pueden emitir potencias medias por encima de 100 W.

La aplicación industrial más extendida del láser *excimer* o de excímero ha sido en la fotolitografía en el ultravioleta profundo [Jain. et al, 1982] [Jain, 1990], es decir con longitudes de onda muy cortas. La fotolitografía es un proceso empleado en la fabricación de dispositivos semiconductores o circuitos integrados. El proceso consiste en transferir un patrón desde una fotomáscara, denominada retícula, a la superficie de una oblea, habitualmente de silicio. Ha sido una tecnología fundamental utilizada en la fabricación de dispositivos microelectrónicos, es decir, circuitos integrados o "*chips*".

La elevada potencia de salida de del láser *excimer* de luz ultravioleta también los hace útiles para la cirugía (especialmente la cirugía del ojo) y para el tratamiento dermatológico (Figura 4.7).



Figura 4.7 Láser de excímero empleado en cirugía oftalmológica para tratamientos LASIK. Equipamiento de la marca Carl Zeiss [Carl Zeiss, 2012]

4.3.3 Láser de estado sólido

En lo láser de estado sólido se excitar un láser cuyo medio activo es sólido, mediante "bombeo óptico". Los átomos en un sólido están cercanos unos a otros y siendo la interacción entre ellos fuerte. Por ello, los rangos de los espectros de emisión en sólidos son mucho más amplios que en los gases. El amplio espectro de absorción permite el bombeo del medio activo con una fuente de luz "convencional", que tiene un amplio espectro de emisión [Csele, 2004].

Generalmente el medio activo consiste en un cristal o material cristalino dopado con neodimio, cromo, erbio o iterbio. Muchos de los elementos dopantes son tierras raras.

Entre estos láseres se encuentran los láser de rubí, de Nd:YAG, láser de titanio dopado con zafiro, láser de YAG dopado con erbio, láser de iterbio con cristal de aluminio, itrio y granate: YB:YAG, etc. Los láseres de diodo suelen tener una clasificación independiente.

En el bombeo óptico el medio activo se ilumina con una fuente de radiación electromagnética externa. Los fotones de la fuente externa son absorbidos por el material del medio activo, transfiriéndoles la energía a las moléculas.

En bombeo óptico se usan dos tipos de fuentes electromagnéticas, por un lado las fuentes de espectro electromagnético de banda ancha, como las lámparas de flash, lámparas incandescentes, lámparas de arco, etc., y las fuentes de espectro electromagnético de banda estrecha como otros láseres.

El medio activo en los láseres de estado sólido es un medio de un material sólido, en el cual hay impurezas iónicas de otro material dispersas en el mismo. Estas impurezas sólidas reemplazan átomos de la matriz sólida y los niveles de energía que participan en el proceso láser pertenecen a las impurezas de iones [Arieli,2012].

4.3.3.1 Láser de Nd:YAG

El láser de Nd:YAG fue obtenido inicialmente por J. E. Geusic en los Laboratorios Bell [Geusic et al, 1964].

En el láser de Nd, los iones Nd^{+3} , como impurezas en un pequeño porcentaje en peso están reemplazando los átomos de la matriz sólida en el medio activo. Hay tres matrices sólidas conocidas que se usan en el láser de Nd, donde los iones de Nd^{+3} se añaden como impurezas:

- Vidrio.
- YAG (cristal de granate de aluminio o itrio dopado con neodimio).
- YLF cristal de (LiYF_4) . (Fluoruro de itrio y litio)

La elección entre las tres posibles matrices se hace de acuerdo con el uso que se pretenda para el láser.

El vidrio se usa como material huésped cuando se pretende un láser de pulsos, con pulsos de alta potencia y cuando la velocidad de repetición del pulso es lenta.

El medio activo de un láser de Nd-Vidrio puede fabricarse en forma de disco o de barra con un diámetro de hasta 0.5 metros y una longitud de hasta varios metros. Estas dimensiones son posibles ya que el vidrio es un material isótropo, barato, y puede conformarse fácilmente en la forma deseada.

Puede añadirse al vidrio un alto porcentaje de iones Nd, alrededor del 6%, como impureza. El problema del vidrio como matriz es su baja conductividad térmica. Por ello es difícil enfriar el láser cuando éste opera de forma continua o con una alta velocidad de repetición [Csele, 2004].

El cristal YAG ha de ser de alta calidad para ser usado en un láser y puede tener un diámetro de 2-15 mm y una longitud de 2-30 cm (Figura 4.8).

El rendimiento total de los láseres de Nd es bajo, siendo del orden del 0.1-2%.

Algunas de las características de los láseres de Nd serían [Arieli, 2012]:

- Láseres de estado sólido.
- Emiten en la región del espectro del Infrarrojo cercano (NIR) $1,06 \mu\text{m}$, 1060 nm.
- Bombeados ópticamente.

- Pueden operar de modo pulsado y continuo.
- Energías medias elevadas.



Figura 4.8 Barra de Nd-YAG [Bagdasarovcrystals, 2012]

Los láseres de Nd: YAG se utilizan en los procesos de fabricación de forma muy amplia. Entre ellos cabe destacar el grabado, grabado químico, el marcado, la ablación, el micromecanizado, la perforación, la aplicación de tratamientos térmicos o el martillado [Aboites, 1998] [Orza, 1998] [Kane, 2007] [Ding ,2006]. Son también ampliamente utilizados para el corte y soldadura de acero, semiconductores y gran cantidad de aleaciones. Láseres de Nd: YAG son también empleados para las marcas subsuperficiales en materiales transparentes como vidrio o vidrio acrílico.

Son particularmente versátiles al poder transportar el haz láser mediante fibra óptica. Esto les hace particularmente competitivos en las aplicaciones robóticas por resultar más compactos y fácil de manipular.

Los láseres de Nd: YAG, principalmente a través de sus armónicos segundo y tercero, son ampliamente utilizados para excitar láseres de colorante y de estado sólido [Duarte, 2003].

Investigadores de Japón están desarrollando sistemas de ignición láser que utilizan chips de YAG para encender el combustible en un motor, en lugar de una bujía [Pavel et al, 2011] Los láseres utilizan varios pulsos de 800 picosegundos para encender el combustible, produciendo un encendido más rápido y más uniforme.

En el ámbito militar son utilizados para la designación de objetivos. También se puede utilizar para técnicas de visualización de flujo en la dinámica de fluidos [Palafox et al, 2003].

En medicina es utilizado en diversos sectores como oncología, oftalmología, tratamiento de la próstata, depilación, odontología y dermatología, entre otros. En la Figura 4.9 se adjuntan algunas aplicaciones típicas de los láser de Nd:YAG.

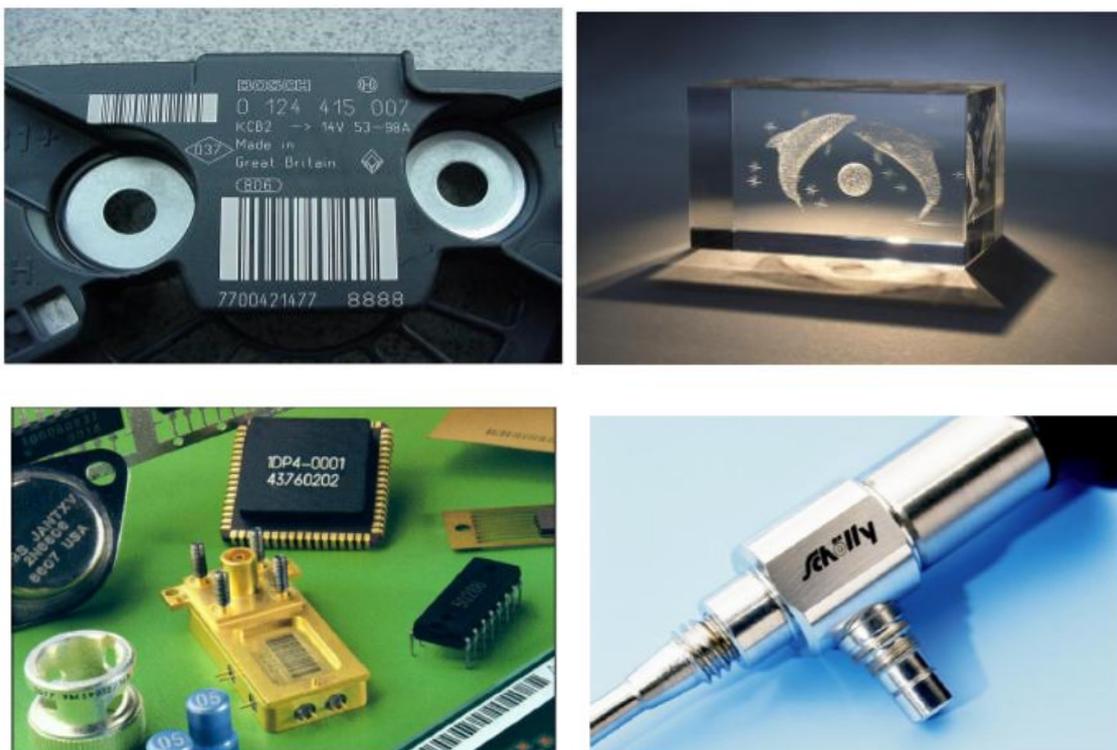


Figura 4.9 Típicas aplicaciones de marcaje con un láser de Nd:YAG, automoción, marcado en cristal, componentes electrónicos, material quirúrgico [Rofin España, 2012]

4.3.4 Láser de diodo

El láser de diodo fue inventado de forma independiente 1962 en tres laboratorios de investigación diferentes de los EE.UU [Hall et al, 1962] [Nathan et al, 1962]. Los investigadores consiguieron con éxito radiación electromagnética coherente a partir de diodos dispuestos directamente, unión p-n, construidos a partir del semiconductor Ga As.

Todos los láseres de diodo están contruidos con materiales semiconductores y todos muestran propiedades que son características de diodos eléctricos

Por esta razón los láseres de diodo tienen otros nombres como láseres semiconductores, de acuerdo con los materiales de los que están compuestos, láseres de unión, ya que están compuestos por una unión p-n y láseres de inyección, ya que los electrones son inyectados en la unión mediante la aplicación de un voltaje [Csele, 2004].

Estas bandas de energía pertenecen al material completo y no están asociadas con un único átomo. La anchura de la banda aumenta conforme disminuye la distancia entre los átomos, y la interacción entre vecinos aumenta.

Las bandas de energía en un semiconductor se dividen en dos grupos[Arieli, 2012] (Figura 4.10):

- Banda de valencia: está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético

de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

- Banda de conducción: está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

La separación entre la banda de valencia y la de conducción es llamada separación de energía, y en esta región no hay niveles de energía de los electrones (*gap*). Si un electrón de la banda de valencia tiene suficiente energía puede "saltar" a la banda de conducción superando la diferencia de energía entre las dos bandas.

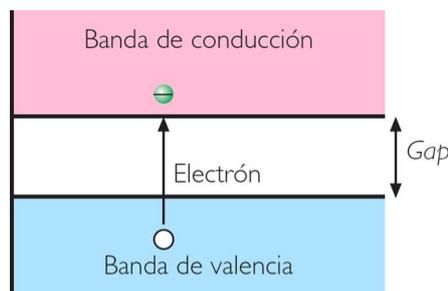


Figura 4.10 Bandas de energía de un semiconductor [kalipedia, 2012]

En un semiconductor la separación de energía es pequeña y se necesita una baja energía para transferir los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando se incluye un material con que contiene más electrones que el semiconductor puro, los portadores de carga adicionales son negativos (electrones) y el material es llamado " semiconductor tipo n" [Arieli, 2012].

Si la impureza contiene menos electrones que el semiconductor puro, los electrones de la capa de valencia pueden promocionar a estos niveles, dejando "huecos positivos". Este material es llamado " semiconductor tipo p".

En la Figura 4.11 se describe la influencia de las impurezas añadidas en la forma de las bandas de energía.

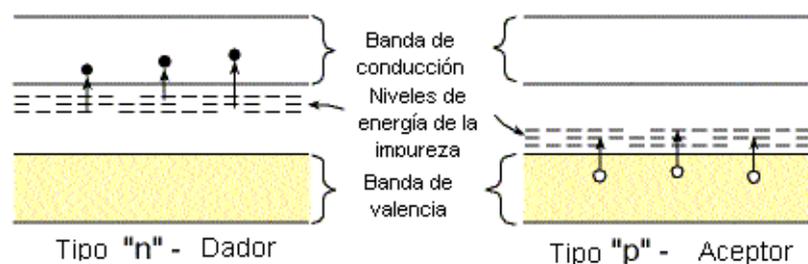


Figura 4.11. Niveles de energía en un semiconductor con impurezas [Arieli, 2012]

La Figura 4.12 se describe la forma de la radiación electromagnética láser de un láser simple de diodo construido en capas.

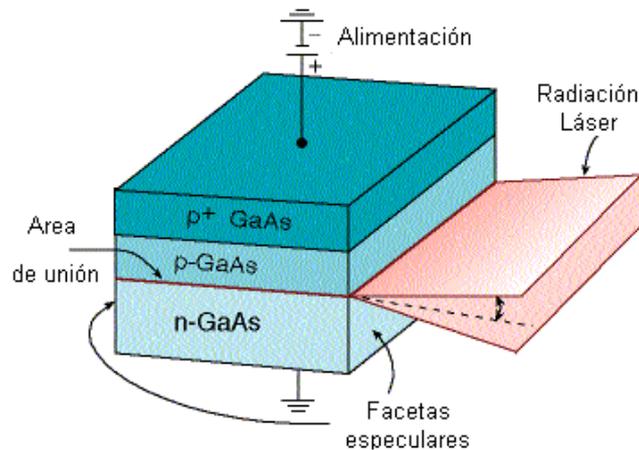


Figura 4.12: Perfil de la radiación de un láser simple de diodo [Arieli, 2012]

La radiación proviene de la forma rectangular de una capa muy delgada y se dispersa con diferentes ángulos en 2 direcciones.

Para poder obtener salidas de potencias elevadas en los láseres de diodo se disponen en un montaje con múltiples láseres individuales. Aunque la radiación se emite por muchos láseres, estos están ópticamente acoplados, de forma que es posible conseguir una salida láser coherente en estos láseres especiales.

Entre las características de los láseres de diodo, se pueden indicar [Arieli, 2012]:

- Rendimiento muy alto (más del 20% de la energía suministrada es emitida como radiación láser)
- Alta fiabilidad
- Tiempo de vida largo (se estima que más de 100 años de operación continua)
- Precio bajo. Los láseres de diodo se fabrican utilizando técnicas de producción a gran escala utilizadas en la industria electrónica
- Posibilidad de realizar la modulación directa de la radiación emitida, controlando la corriente eléctrica a través de la unión p-n. Pequeño peso y volumen
- Corriente umbral muy baja
- Bajo consumo de energía

Los láseres de diodos son numéricamente el tipo de láser más común, con ventas en 2004 de aproximadamente 733 millones de unidades, en comparación con 131.000 de otros tipos de láser [Arieli, 2012].

Estos láseres encuentran un amplio uso en telecomunicaciones, como fuentes de luz fácilmente moduladas y en diversos instrumentos de medición como medidores de longitud e interferómetros. También son usados en punteros láser, impresoras láser y en los lectores de códigos de barras [Ion, 2005] [Aboites, 1998] [Bachs, 1988] [Cuesta, 2010].

Los diodos láser en el infrarrojo son comunes en reproductores de CD , CD-ROM y DVD así como en los HD DVD y Blu-ray. Los láseres de diodo también han encontrado muchas aplicaciones en la espectrometría de absorción láser (LAS) de alta velocidad.

En aplicaciones industriales se utilizan láseres de diodo de alta potencia para tratamientos térmicos, revestimientos, soldadura (Figura 4.13) y para el bombeo de los otros láseres, tales como bombeado por diodo láser de estado sólido. No obstante, en general, la calidad del haz y la potencia del láser es inferior a los láseres de CO₂ y Nd:YAG.

En medicina y particularmente la odontología, han encontrado muchos usos nuevos para los láseres de diodo. La reducción del tamaño de las unidades y su facilidad de uso los hace muy atractivos para los médicos para pequeñas intervenciones de tejidos blandos. Los láseres de 800 nm 980 nm tienen una alta tasa de absorción de la hemoglobina y por lo tanto son ideales para aplicaciones de tejidos blandos. Son utilizados habitualmente en procesos de depilación por láser.



Figura 4.13 Aplicaciones de diodos láser. De izquierda a derechas: endurecimiento de metales, soldadura de plásticos y aplicación de revestimientos [Láserline, 2012]

4.4 Desarrollo de aplicaciones industriales del láser

Como ya se ha venido describiendo la industria consideró el láser como una herramienta de trabajo poco después de que fuera inventado en 1960. Al principio, el láser se utilizó para hacer mediciones y para el alineamiento, pero con el tiempo las aplicaciones que utilizan haces láseres de alta potencia llegaron a ser más comunes y extensamente aplicadas.

Hoy en día existen multitud de industrias que comercializan todo tipo de láseres y que desarrollan aplicaciones para el procesamiento industrial. Entre estos procesos se encuentran [Arieli, 2012] [Silfvast, 2004] [Cuesta, 2010]:

- Corte - El láser puede ser una precisa herramienta de corte. Los láseres de alta potencia se utilizan para cortar acero, mientras que otros láseres se usan para cortar tela, caucho, plástico o algún otro material.

- Soldadura - Se trata de la unión (fusión) de dos materiales. Mediante el calentamiento de los materiales cerca de la región de unión, los materiales funden localmente y se unen.
- Endurecimiento - Mediante el calentamiento de áreas específicas del material, se pueden endurecer muchos metales. Incluso se puede realizar el endurecimiento local de una parte específica de una herramienta por irradiación local.
- Fusión - La absorción de haces láser provoca un aumento de temperatura. Ya que se puede transferir una gran cantidad de potencia a los materiales en un tiempo muy corto, la fusión se puede realizar fácilmente.
- Evaporación - Utilizada para la ablación de material, transferirlo a fase gas.
- Fitolitografía - Especialmente en la industria de semiconductores. Pueden generarse formas muy delicadas en los materiales que se utilizan como máscaras en litografía. Los materiales especiales responden a la luz a una longitud de onda específica, cambiando sus propiedades. Por lo tanto es posible eliminar partes de material con una precisión muy alta (del orden de micrómetros).
- Medidas láser en 3-D - Con la ayuda de un láser de barrido, es posible obtener la información de la forma de un objeto en tres dimensiones e introducirla en el ordenador.
- Estereolitografía en 3-D - Es similar a la fotolitografía, pero se utiliza el láser para generar una escultura tridimensional de la información almacenada en un computador.
- Ablación. Permite la eliminación de capas o recubrimientos sobre una superficie.
- Granallado. El efecto de chorreado o granallado por medio de materiales cerámicos o metálicos puede ser obtenido mediante la aplicación de un haz láser adecuadamente seleccionado.
- Limpieza. Existen equipos láser que permiten eliminar suciedad, polución, etc. y todo tipo de elementos sólidos de la superficie a las que se adhirieron.

4.5 Mecanismos de ablación láser

Por el interés particular que tiene el procedimiento de ablación en esta memoria se desarrollará a continuación los principios de este proceso.

La ablación láser es un procedimiento que se usa para quitar o extraer el material de la superficie de un sólido (de manera ocasional se puede usar en líquidos) mediante la irradiación de este con un rayo láser [Wiki-laser ablation, 2013]. Cuando el flujo de radiación es bajo, la superficie del material se calienta al absorber la energía de los

fotones del rayo y sublima, o se evapora. Cuando el flujo de radiación es muy intenso, usualmente, el material se transforma en un plasma. Normalmente la ablación láser hace referencia a quitar material superficial mediante un pulso de radiación láser, pero también es posible conseguir la ablación del material con un flujo continuo de radiación láser, si la intensidad de ésta es lo suficientemente alta [Rubahn, 1999] [Aboites, 1998].

La más simple de las aplicaciones de la ablación láser es la eliminación de una capa superficial de un material mediante un proceso controlado. Ejemplos de este uso son el mecanizado de piezas por láser y el grabado de superficies. Los pulsos láser pueden taladrar orificios extremadamente pequeños y profundos en materiales muy duros. Los pulsos láser de muy corta duración eliminan el material tan rápidamente que el material de alrededor absorbe muy poco calor, por eso el láser puede limpiar materiales muy delicados, como el esmalte dental.

Las capas de la superficie de un material pueden absorber la energía del láser de manera selectiva, de manera particular en metales. De esta manera los pulsos de láseres de CO₂ o Nd:YAG se pueden utilizar para limpiar superficies, eliminar pinturas o recubrimientos o preparar superficies para pintar sin dañar, en principio, la superficie de abajo.

Los mecanismos básicos de interacción entre la radiación láser y el material se clasifican de forma práctica en fototérmicos o térmicos, fotomecánicos y fotoquímicos [Miller et al, 1998] [Mao, 2005]. Una interacción puramente fototérmica implica que únicamente tiene lugar un efecto de calentamiento debido al potencial calorífico de la radiación láser incidente. En el otro extremo está la interacción puramente fotoquímica, en la que la radiación incidente sólo produce modificaciones moleculares en el material, es decir, el láser activa reacciones químicas reales sobre la superficie del material. La interacción fotomecánica incide en el efecto que se produce por la creación de un "plasma" que forma una onda de choque que produce la extracción o remoción. Pero generalmente lo que tiene lugar es un proceso conjunto de ambos efectos, en el cual predomina uno de ellos según sea la característica de la radiación (potencia, longitud de onda, duración del pulso, etc.) y las características fisicoquímicas del material (Figura 4.14 y 4.15).

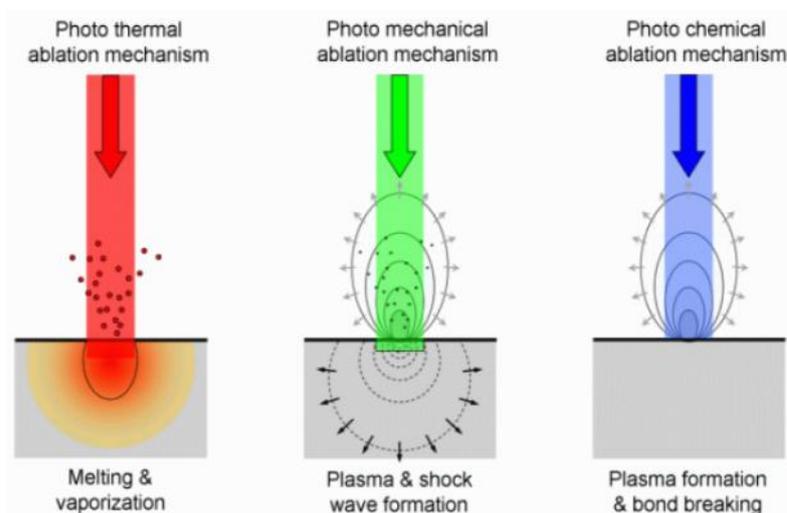


Figura 4.14 Mecanismos de ablación [Miller et al, 1998]

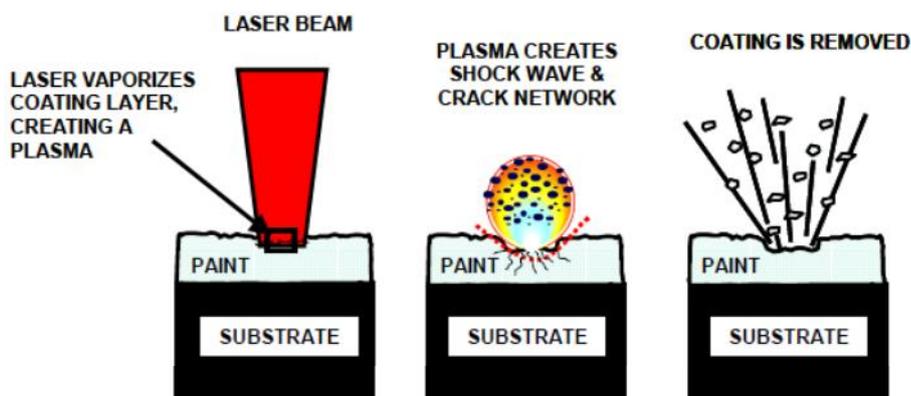


Figura 4.15 Detalle de mecanismos de ablación por efecto fotomecánico [Mongelli et al, 2005]

Dado que siempre tiene lugar una combinación de ambos procesos la clasificación anterior se simplifica en interacción térmica y atérmica.

La ablación láser ocurre cuando la energía del haz láser absorbida por el sustrato es lo suficientemente intensa como para que se produzca la evaporación y expulsión del material, que ocurre porque, debido a la alta densidad energética del haz láser, se genera un plasma en la superficie del mismo. El plasma es una nube de vapor que está formada principalmente por electrones y átomos excitados e ionizados.

Para obtener la evaporación, la densidad de potencia debe ser superior al umbral de ablación del material irradiado. Los valores característicos para obtener una alta eficiencia en recubrimientos de uso industrial oscilan entre 2 a 10 J/cm². En los láseres pulsados se alcanzan valores de irradiancia mayores de 10⁵ W/cm² [Mongelli et al, 2005]

Como norma general, cuanto mayor sea la densidad de potencia, también será mayor el nivel de daño causado en la superficie de la muestra.

En el caso de que la ablación sea eminentemente térmica, el material sufre un proceso de fusión y evaporación o sublimación directa. Esta situación ocurre cuando los pulsos

empleados tienen una duración del rango de 1 ns a 100 ms, que aun sin parecer largos, suponen una transferencia láser-material suficientemente largos para que se produzca fenómenos de transferencia de calor.

Con un equipo que proporcione pulsos más cortos, entre 100 ps y 1 ns, el proceso no es estacionario y entra en juego únicamente los procesos fotomecánicos y fotoquímicos, obteniendo un mecanizado por ablación de alta resolución y el proceso resulta prácticamente atérmico.

En la actualidad se encuentran equipos en el mercado de ablación láser que operan de forma manual, para series pequeñas y piezas de tamaño reducido, hasta equipos manipulados por robot para elementos como buques, aviones o vehículos militares (Figura 4.16).



Figura 4.16 Equipo manual de ablación láser (izquierda), sistema automático de ablación (derecha) [Clean Láser, 2012]

4.6 Extracción de recubrimientos con láser. Estado del arte

Son muchas las experiencias que se citan en literatura científica sobre proceso de extracción láser. Se intentará describir alguna de ellas centrándose en los ensayos y resultados últimos acumulados por tratarse de tecnologías en permanente renovación y que, presumiblemente, en este último periodo aportan los resultados de mayor interés acotando el estudio, de igual forma, a aplicaciones de recubrimientos sobre superficies metálicas.

4.6.1 Década de los ochenta

En la década de los ochenta se desarrollaron algunos estudios para la determinación de procesos de ablación en fluoropolímeros, constatándose la dificultad para obtener buenos resultados debido a la muy baja absorción de estos materiales a la radiación ultravioleta. Los láseres de excímero comunes en aquel momento en el rango de 248 nm según [Küper et al, 1989], únicamente producen pequeños desperfectos sobre la

superficie de polímeros trabajando con fluencias del orden de 2 J/cm^2 y pulsos de 16 ns. Una de las técnicas que se proponen en aquel momento para mejorar la eficiencia consiste en incluir en las formulaciones dopantes en la matriz del polímero [Chuang et al, 1988] [Srnivasan et al, 1988] o modificaciones en el polímero introduciendo PTFE, es decir, plasma polimerizado de politetrafluoretileno [Branon et al, 1991]. De igual modo también se realizan ensayos con láseres ultravioleta con pulsos de femtosegundos apreciándose una mejoría considerable en la ablación [Kuper et al, 1989] [Srnivasan et al, 1987].

4.6.2 Los avances entre 1990-1999

En esta década se desarrollan nuevos métodos y se producen avances significativos que proponen la mejora de los procesos de remoción.

Para poder distinguir mejor las aportaciones que se han estudiado y para encuadrarlas encuadrarlos en ámbitos similares, se realizaron algunas divisiones en función de la temática tratada.

4.6.2.1 Aportaciones referidas a remoción de pequeñas partículas y capas delgadas

La corporación IBM, al comienzo de la década, patrocina una investigación en la que se propone un procedimiento de ablación láser para la remoción de partículas micro o y submicrométricas de alúmina sobre membranas de silicio con un láser de excímero de XeCl y KrF de 20 ns de pulso [Zapka et al, 1991]. Este mismo autor desarrolla y potencia este método mediante la utilización de una lámina de líquido para la optimización del proceso, limpieza con vapor [Zapka et al, 1993], utilizando ahora un láser de Nd:YAG y eliminando partículas de epoxi, alúmina, silicio y partículas de oro de 0,1 a $10 \mu\text{m}$.

En el mismo periodo se realizan ensayos sobre un plasma sintetizado de fluoropolímero, PTFE. Éstos se realizaron con un láser de excímero mostrando mayor eficiencia que sobre el PTFE. Los valores de la ablación fueron efectivos a unos niveles de 50 mJ/cm^2 [Brannon et al, 1991].

Se referencia la utilización de un láser de excímero industrial de KrF para eliminar contaminantes de semiconductores y elementos de microelectrónica combinando una limpieza en seco y una limpieza con un líquido depositado sobre la superficie o "limpieza con vapor" [Park et al, 1995]. En este mismo ámbito se encuentra una publicación que muestra el aumento de la eficiencia del proceso ablativo del orden de 2 a 15 con la utilización de una capa de agua sobre la superficie a tratar [Dupont et al, 1995].

En la Universidad de Borgoña, en Francia, se investiga la limpieza de pequeñas partículas de contaminantes sobre superficies metálicas, cerámicas y piedra a través de láser de

Nd:YAG con pulsos de 20 ns., centrando el interés en aspectos tecnológicos del procedimiento [Otra et al, 1996].

En el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid se realiza un estudio para monitorizar un láser pulsado de Nd:YAG que es utilizado en la limpieza de piedra caliza de monumentos históricos con el objeto de determinar los parámetros más adecuados para minimizar los daños [Gobernardo et al, 1997].

En el laboratorio de Espectrometría de Masas y de Química del Láser de la Universidad de Metz, en Francia, se puso a punto un procedimiento para extraer las impurezas de las chapas de bajo contenido en carbono que con posterioridad son galvanizadas o electrochapadas. En el artículo [Lafargue et al, 1998] se describe la eliminación de las impurezas del acero tras la laminación (compuestos residuales de carbono que permanecen incluso después del recocido) a través de un sistema láser ablativo. Indica que la elección de la longitud de onda depende del material del recubrimiento y del tipo de fenómeno ablativo que quiere desarrollarse fotolítico o térmico. Se determina que para los contaminantes orgánicos es más eficiente utilizar longitudes de onda UV y para los inorgánicos las longitudes de onda del IR. Dos tipos de láser, un Lambda Física 210i excímero láser y un 581 Nd-YAG de frecuencia de Quantel duplicado y cuadruplicado, fueron utilizados en los experimentos para la ablación de las muestras con impurezas. Las principales características de cada láser se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Características de los láseres utilizados en el ensayo [Lafargue et al, 1998]

	<i>Láser excímero (ArF)</i>	<i>Nd-YAG Laser</i>
Longitud de onda [nm]	193	266, 532
Máxima energía por pulso [mJ]	180	150, 300
Duración del pulso	25	6
Forma del haz	rectangular	400
Tamaño del haz	4 mm x24 mm	6 mm de diámetro
Perfil del haz	Plano	Gaussiano

Se concluye que se obtuvieron buenos resultados combinando adecuadamente la acción de los dos láseres indicados.

En 1998 [Tam et al, 1998], se plantea mejorar la extracción y limpieza de partículas micrométricas, p.ej., en microelectrónica con un láser de excímero KrF de 248 nm a 200Hz con una potencia de 200 W con pulsos de 1 a 100 ns por medio de una lámina de fluido que genera un vapor de limpieza láser que resulta más eficiente.

4.6.2.2 Aportaciones referidas a la optimización o caracterización de los parámetros de remoción y modelos matemáticos

Entre muchas de las aportaciones que se han estudiado se encuentra un modelo matemático que relaciona la tasa instantánea de ablación en función de la energía de la onda de choque. Los productos estudiados han sido cerámicos [Stauter et al, 1996]

Otra aportación estudia los efectos de un láser UV de excímero de 308 nm para la ablación de poliamida y polímeros basados en polimetacrilatos. Se ha obtenido una fuerte dependencia de la tasa de repetición en la profundidad de la ablación [Burns et al, 1996].

En el Centro Láser de Valenzano, en Italia, se ha desarrollado una investigación que demuestra que un láser de excímero es adecuado para la ablación de gran cantidad de materiales por la limpieza del proceso y la ausencia de contacto con ninguna herramienta.

Se han estudiado recubrimientos de poliuretano, resinas epoxi, poliéster, etc., en sustratos de acero al carbono y aluminio. Se indica que se puede realizar en una cámara cerrada para el caso de materiales radiactivos, siendo recomendable para el tratamiento de pequeñas zonas que exijan una alta calidad superficial. No obstante el tiempo de procesamiento obtenido ha sido muy alto [Galantucci et al, 1997].

En el Centro Tecnológico Láser del parque tecnológico de Boecillo, de nuevo en Valladolid, se realiza un estudio [Molpeceres et al, 1998] sobre el recubrimiento de materiales metálicos con aleaciones de base cobalto y níquel con un láser de diodo de alta potencia.

El grupo de investigación capitaneado por Katherine Liu de la sociedad Lumonics en EE. UU ha determinado que existe una relación entre la tasa de remoción del recubrimiento y la intensidad del láser aplicada para la remoción de forma muy simple teniendo en cuenta todos los parámetros involucrados [Liu et al, 1998].

El grupo sobre láser del Departamento de Ingeniería de la Universidad de Liverpool desarrolla un procedimiento para minimizar el daño en los sistemas de limpieza láser a través del análisis del ruido producido [Lee et al, 1999]. En un trabajo desarrollado en la Universidad Estatal de Pensilvania, EE. UU, se plantea la optimización de los parámetros para realizar la remoción por descomposición térmica o ablativa. Se discute la duración e intensidad de los pulsos para caracterizar el tipo de remoción [Reutzels, 1999].

4.6.2.3 Aportaciones referidas a la extracción de pinturas, recubrimientos y afines con objetivo industrial

En 1994 Paul Lovoi, presidente de la Asociación Internacional Técnica, INTA de California, EE. UU publica un interesante artículo sobre la disponibilidad de las tecnologías láser para la remoción de pintura. En él, se detalla la aplicabilidad de las técnicas en los campos de mayor interés hasta la fecha: aviación, recubrimientos especiales, recubrimientos sobre superficies tóxicas, graffitis y circuitos impresos. Valora los aspectos tecnológicos de más interés y concluye que, por ejemplo, para obtener una remoción eficiente en el campo de la aeronáutica del orden de 75-125 μm de espesor, se deben realizar tasas de remoción del orden de 4600 cm^2/min , es decir, 5,5 m^2/h y para ellos se necesitan potencias láser cercanas a los 4000 vatios. Las tasas energéticas aplicadas para este caso son del orden de 5 J/cm^2 . Describe un procedimiento para obtener las mejores condiciones de remoción sin dañar al sustrato a través de un estudio de los distintos espectros que se obtienen mediante una cámara multiespectral, especialmente diseñada, que obtenga una serie de espectros del recubrimiento y que se comparan con una base de datos para elegir los mejores parámetros de remoción. El dispositivo dispone de un procedimiento de realimentación del láser que modifica sus parámetros para la optimización de la remoción [Lovoi, 1994]. Los ensayos han sido realizados con láseres de CO_2 , tanto continuos como pulsados y Nd:YAG.

Otros autores realizan una revisión de las aplicaciones de los láseres de excímero en fotoablación en materiales cerámicos y polímeros, y en procesos de extracción de pintura [Godard et al, 1994]. En el mismo orden se encuentra otra publicación que propone la utilización de un láser de excímero de XeCl para la extracción de pinturas [Raiber et al, 1995].

El estudio realizado por el Instituto de Investigación de Física y Química en Hirosawa, Japón, conjuntamente con la Universidad de Ciencias de Tokio [Tsunemi et al, 1996], propone la utilización de un láser de alta potencia de 500 W y 1 kHz de frecuencia, del

tipo TEA-CO₂ para la remoción de resinas del tipo PbCrO₄. Los ensayos se realizaron utilizando resinas sintéticas pigmentadas con PbCrO₄ de 25 μm de espesor sobre acero y acero inoxidable. Se determinó que los niveles de fluencia adecuados estaban entre 3 a 5 J/cm² y que estos valores dependían de las condiciones del sustrato, fundamentalmente el nivel de rugosidad del mismo. Por último, pequeños restos de recubrimiento quedaron en el sustrato que fueron extraídos con la utilización de dimetil formamida. Se realiza también un estudio similar con la utilización de un láser de 2 kW TEA-CO₂ para la extracción de pinturas en aeronaves [Schweizer et al, 1995]. Se indica la necesidad de operar tres unidades láser para poder extraer la pintura en 3 días de una aeronave de fuselaje de 1600 m² y 100 μm de espesor de recubrimiento. Se estima el coste de mantenimiento de una unidad láser en 80 marcos/h.

De particular interés hay que citar el estudio realizado en el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Mecánica, Tecnología y Resistencia de Materiales de la Universidad de Patras, en Grecia. En este se desarrolló una serie de investigaciones sobre las propiedades mecánicas de un compuesto de fibra reforzada [Pantelakis et al, 1995], y posteriormente con una aleación de aluminio tipo 2024 T351, después, en ambos casos, de someter a estos sustratos a una extracción de la pintura con distintos láseres, [Pantelakis et al, 1996]. El recubrimiento era una pintura de poliuretano y se ensayaron láseres de excímero, CO₂, TEA-CO₂ y Nd-YAG (Tabla 4.4). Se determinó que el límite elástico y la resistencia última a tracción no quedaban afectados de forma significativa pero si lo hacían el alargamiento y la dureza.

Tabla 4.4 Propiedades mecánicas de muestras de aluminio 2024 T351 de recubrimientos extraídas con distintos láseres y plasma [Pantelakis et al, 1996]

<i>Extracción</i>	<i>Límite elástico R_{p0,2} [MPa]</i>	<i>Resistencia a tracción R_m [MPa]</i>	<i>Alargamiento porcentual A [%]</i>	<i>Densidad de energía U [J/mm³]</i>
Referencia	330	483	17,68	78,75
Láser TEA-CO ₂	314	475	16,40	73,37
Láser CO ₂	314	474	13,1	59
Láser YAG	323	475,5	12,85	56,31
Láser excímero	320,5	473	11,6	52
Plasma	330,9	463	3,08	14,33

En otro estudio [Ashidate et al, 1997], se utiliza un láser de Nd:YAG para la eliminación de galvanizado de sustratos de acero con fluencias entre 0,2 a 0,3 J/cm² para pulsos de 9 ns y fluencias de 1 a 4,04 J/cm² para pulsos de 200 ns. Para la extracción de pintura los valores más adecuados se obtuvieron con 200 ns y fluencias de 3,3 a 4,4 J/cm².

Por otro lado se estudia [Cottam et al, 1998], la aplicación de láser TEA-CO₂ para la extracción de un zincado desgastado sobre acero y se determina que no existe influencia química de interés sobre el sustrato. El láser emitía radiación a 100 ns y la ablación fue

efectuada entre los 2 y 8 J/cm², valores con un orden de magnitud similar a los que se obtuvieron en otro estudio [Tsunemi et al, 1996].

El grupo de investigadores encabezado por David Freiwald de Albuquerque, EE. UU, ha realizado un estudio sobre la aplicabilidad de las tecnologías láser de decapados realzando la dificultad de la introducción en el mercado por los costes de adquisición y mantenimiento, si bien estima que la aplicación de la ablación láser produce una disminución muy importante de los costes en residuos y, consecuentemente, a largo plazo la inversión se rentabiliza. Proponen tecnologías láser de CO₂ y Nd:YAG tanto pulsadas como continuas, en función del tipo de recubrimiento, sustrato y espesor [Freiwald et al, 1998].

Pantelakis prosigue el estudio sobre la influencia de los procesos ablativos láser para extracción de pintura sobre una aleación de aluminio 2024 centrándose en la influencia de la fatiga [Pantelakis et al, 1998].

De particular interés, por estar aplicado a fluoropolímeros, resulta la patente denominada "Procedimiento para eliminar recubrimientos a base de resinas fluorocarbúricas" de [Pezzeti et al, 1998] que identifica una serie de ensayos sobre recubrimientos con fluoropolímeros y mediante láser que propone una serie de configuraciones y ensayos para la remoción mediante láser. Del resultado de estos ensayos se puede deducir que los láseres de Nd-YAG y los de CO₂ en el espectro del infrarrojo, con pulsos del orden de nanosegundos y energía radiante en el orden de 0,3 a 0,6 J, son los más adecuados para la extracción de fluoropolímeros. En todo caso los resultados de esta patente deben ser tomados con precaución ya que es bien sabido que, en demasiadas ocasiones, el objeto a patentar no queda suficientemente bien descrito dado que se busca su propia protección.

En el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Manchester, en Reino Unido, se comienza a desarrollar un estudio [Li et al, 1996] para la utilización de un láser de diodo de 60 W de potencia para diversas aplicaciones: marcado, corte, soldadura y extracción de pinturas, entre otros y se indica la dificultad del procesamiento de algunos materiales a estos niveles de potencia limitada. M.J Schmidt, que pertenece al mismo grupo de investigación, estudia la influencia de las longitudes de onda de un láser para la remoción de cloro caucho sobre hormigón en instalaciones nucleares. Se estudia un láser de excímero, un láser de diodo de alta potencia y un láser de CO₂. Se determina que la carga térmica para el láser de diodo y el de excímero es de un orden de magnitud similar de 1,2 a 1,5 kJ/cm³ y en el CO₂ del orden de 100 J/cm³ [Schmidt et al, 1999].

En la corporación Sumitomo Heavy Ind. Ltd, en Tokio, Japón, se realiza un estudio sobre la ablación sobre sustratos de aluminio y composites mediante un láser TEA-CO₂ para aeronaves. Se indica el tratamiento de los residuos sólidos mediante una combinación adecuada de microfiltros de carbón [Tsunemi et al, 1998].

En el Departamento de Tecnología Láser de La Universidad de Viena se muestra una simulación para la utilización de láseres de muy alta potencia. En un artículo [Schroeder et al, 1998], se determina que el mejor candidato para ello serían los láseres de CO₂ excitados por radio frecuencia. Se propone un diseño modular para obtener un láser de 100 kW y se indican las aplicaciones de esta técnica entre las que se encontraría la limpieza y extracción de pintura.

En el Instituto de Tecnología Láser de Aaclahen en Alemania en colaboración con la compañía Rofin Láser se desarrolla un estudio con láseres con excitación de diodos del tipo Nd:YAG pulsados, Q-switched de alta potencia, 400 W, con frecuencias desde 15 a 30 kHz . Se demuestra la aplicación en nuevos campos. Se indica que puede resultar de interés económico en la industria del automóvil para el desengrase y remoción de pinturas [Stollenwerk et al ,1999]

4.6.2.4 Aportaciones a través de Informes de Agencias Estatales y/o Internacionales

En el periodo que comprende abril de 1988 hasta enero de 1991 se elabora un extenso estudio en el Laboratorio Wright-Patterson de la Fuerza Aérea de EE. UU en su base de Ohio, sobre la extracción de pinturas por láser. El estudio se centra en determinar la utilidad de la extracción de recubrimientos sobre sustratos de aluminio, grafito, etc., con distintos láseres de CO₂. Las densidades de energía utilizadas están en el rango 10-25 J/cm² con haces pulsados entre 1 a 25 microsegundos. Se realizan una gran cantidad de ensayos para valorar el daño sobre el sustrato mecánico y el cambio de las propiedades físicas, entre otras. Se incluye, a continuación, algunos resultados (Tabla 4.5 (a) y (b)).

Tabla 4.5 (a) Propiedades mecánicas de una aleación Al-2024 T3 después de 4 ciclos de extracción de pintura por medio de un láser de CO₂ con frecuencia de 8 Hz y pulso de 25 ms con densidad de energía 25 J/cm² [Head et al, 1991]

<i>Nº de probeta</i>	<i>Ciclos de extracción</i>	<i>Límite elástico R_{p0,2} [psi]</i>	<i>Resistencia a tracción R_m [psi]</i>	<i>Alargamiento porcentual [%]</i>
01-006-0014	Control	64960	63590	16,3
01-006-0015	Control	64750	64400	16,7
01-009-0013	Control	65470	64390	17,0
01-009-0014	Control	65109	63520	16,4
01-009-0015	Control	65070	65030	11,6
Valor medio		65088	64186	16,6
01-006-0009	4	66980	65260	15,6
01-006-0010	4	65060	63450	16,1
01-006-0013	4	64790	62990	17,1
01-009-0010	4	67330	65580	16,3
01-009-0012	4	65250	64210	18,6
01-006-0011	4	64660	63360	16,3

Tabla 4.5 (b) Propiedades mecánicas de una aleación Al-2024 T3 después de 4 ciclos de extracción de pintura por medio de un láser de CO₂ con frecuencia de 8 Hz y pulso de 25 ms con densidad de energía 25 J/cm² [Head et al, 1991]

<i>Nº de probeta</i>	<i>Ciclos de extracción</i>	<i>Límite elástico R_{p0,2} [psi]</i>	<i>Resistencia a tracción R_m [psi]</i>	<i>Alargamiento porcentual [%]</i>
01-006-0012	4	64540	63290	15,5
01-007-0007	4	66570	64480	16,2
01-009-0009	4	67080	65560	16,2
01-009-0011	4	67330	65580	16,0
Valor medio		69959	64403	16,39

Nota: 1 "psi" que es una libra fuerza por pulgada al cuadrado (lb_f/in²) equivale a 6,894 10⁻³ MPa

El estudio concluye que para este tipo de láser, con las condiciones tecnológicas establecidas, no se aprecian diferencias en el alargamiento, límite elástico y resistencia a tracción después de 4 ciclos de pintura y extracción en el aluminio Al-2024 T3. De forma similar se concluye para los ensayos de fatiga después de los mismos ciclos de pintura y extracción, pues no se aprecia la aparición de grietas [Head et al, 1991].

En el mismo periodo de tiempo del informe anterior, abril de 1988 hasta enero de 1991, se elabora uno nuevo en el mismo laboratorio [Kopf et al, 1991], con el objetivo de valorar distintas técnicas de remoción, hasta un total de diez, para la extracción de pinturas de poliuretano de aeronaves sobre sustratos de aluminio y de grafito-epoxi. Entre las técnicas analizadas se ensayaron: chorro de agua, extracción térmica, extracción mediante solventes, extracción por ultrasonidos, extracción criogénica, extracción mediante abrasivos, extracción mediante CO₂, extracción con bicarbonato sódico, extracción por láser, extracción por hielo y extracción por chorreado con almidón de trigo.

En el caso de la extracción con láser se utilizó un láser de excímero en el espectro ultravioleta con una longitud de onda de 248 nm, un nivel de fluencia de 1,5 J/cm² y frecuencia de pulso de 150 Hz y una potencia de 200 W. Las tasas de remoción alcanzadas fueron del orden 0,09 m²/ min. Los autores comentan las bajas tasas de remoción y apuntan a mejorar los aspectos de control mediante un procedimiento robotizado y un procedimiento de control de visión para determinar las cualidades del recubrimiento.

También se cita un nuevo informe desarrollado por Peter W. Kopf en colaboración con Dean Pichon de Wright Laboratory, en este caso también, encargado por la Fuerza Aérea de EE. UU. En el mismo se estudian los requisitos para implementar un sistema robótico en un entorno de producción real. Se valoran y evalúan los sistemas informáticos de control. Se plantea un estudio sobre la reflectancia a través de una cámara multispectral de las pinturas aplicadas y los sustratos para seleccionar las mejores condiciones tecnológicas de remoción [Kopf et al, 1991(b)].

En un proyecto financiado por la UE, desde 1993 hasta 1996, realizado por la sociedad Dornier Luftfahrt en Webling de Alemania, conjuntamente con socios de Francia, Italia, Grecia, España, entre otros, se estudia la viabilidad para la remoción de pintura mediante láser. Se ensaya con láseres de CO₂, Nd:YAG y excímero, caracterizándolos y determinando la influencia sobre las propiedades de los sustratos [Dornier Luftfahrt GmbH, 1996].

Cabe destacar, por último, otro extenso informe elaborado por el ejército norteamericano, esta vez el cuerpo de la Marina, que desde 1989 hasta 1996 en distintas fases desarrolla el estudio y aplicación del láser para la remoción de pinturas en aeronaves [Tenney et al, 1996]. A través de una colaboración con INTA se puso en práctica un sistema de retroalimentación real para la operatoria de un robot industrial. El láser ensayado fue un láser pulsado de CO₂ de 1200 W de potencia. De nuevo, un espectrógrafo estudia el color del recubrimiento antes y tras la remoción y la compara con una base de datos. La decisión sobre la duración del pulso del láser y otras características del mismo para la remoción se toma tras la comparación con los datos existentes en un ordenador. Las pinturas extraídas fueron de poliuretano, epoxi y film de uretano, entre otras, sobre distintos sustratos como aluminio, composite de grafito-epoxi, fibra de vidrio reforzada. Las tasas de remoción obtenidas varían entre 2700 y 4000 cm²/min, es decir, entre 15 y 30 m²/h. Los requisitos de rendimiento de láser para retirar entre 150 y 300 µm de revestimiento se alcanzaron con un láser de 6 kW, una frecuencia 1000 Hz, con un pulso de energía 6 J y un ancho de pulso 30 ps, con una potencia de pulso de 300 kW. El sistema robotizado remueve áreas de 30 cm x 30 cm que están subdivididos en distintas líneas que se solapan y, de este modo, evitan utilizar un robot de precisión. Una vez extraída el área de 30x30 acomete un área de iguales dimensiones solapándose también con la anterior. En una fase posterior se ensayó con un láser de 5 kW de CO₂ cuya energía por pulso variaba entre los 14 a 30 J, en función de la disposición del haz con un ancho de pulso entre 0 y 150 ps. Los ensayos sobre las propiedades mecánicas de los materiales, por ejemplo con Al-2024 T3, mostraron pequeñas diferencias en el alargamiento y en la fatiga y ninguna apreciable en el límite elástico y resistencia a tracción.

4.6.3 El periodo 2000-2005

Conviene reseñar que la división temporal no supone sino una división práctica debido al número y calidad de las aportaciones encontradas en este periodo.

4.6.3.1 Aportaciones referidas a remoción de pequeñas partículas y capas delgadas

En el Instituto de Óptica y Mecánica Fina de la Academia de Ciencias China, en Shanghai, se desarrolló una serie de investigaciones para la ablación de cobalto de la capa

superficial de metal duro de carburo de tungsteno. Los ensayos se realizaron con un láser de excímero a 308 nm, 20 ns del tipo XeCl [Li et al, 2001].

En el Departamento de Física de la Universidad de Wisconsin-Milwaukee en EUA se desarrolla un estudio para la eliminación de SiO₂ sobre superficies de silicio mediante láseres pulsados de Nd:YAG en el orden de nanosegundos [Magyar et al, 2003].

En el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Hong-Kong se lidera un proyecto de investigación [Hua et al, 2004(a)] y [Hua et al, 2004(b)], en el que se determinan los límites de fluencia necesarios para eliminar impurezas de partículas de tamaño micrométricas y submicrométricas de vidrios ópticos superacabados. Las impurezas son del tipo SiO₂ o polvos pulidos. Se describe los mecanismos de ablación. El láser utilizado es un Nd:YAG, con pulsos del orden de 0,05-20 ms, con frecuencias de 1000 Hz, potencias de 250 W y máxima energía por pulso de 50 J.

4.6.3.2 Aportaciones referidas a la optimización o caracterización de los parámetros de remoción y modelos matemáticos

Una propuesta sobre la utilización de un láser químico de yodo-oxígeno, COIL, se propone como un prometedor sistema láser de alta potencia que puede ser gobernado mediante fibra [Laftham et al, 2000]. Entre los ámbitos de desarrollo futuro se encuentra la aplicación en la industria nuclear y en la remoción de pinturas. Su aplicación hasta la fecha ha sido en el ámbito militar.

En las aportaciones realizadas en los artículos [Zhou et al, 2001(b)] y [Zhou et al, 2002] se utiliza un láser de Nd-YAG pulsado de pulsos ultra cortos del orden de 20-100 ps y se propone una simulación por ordenador del proceso ablativo, en el primer caso y un modelo matemático en el segundo caso.

En el Departamento de Ingeniería de Fabricación de la Universidad Politécnica de Hong Kong, China [Yung et al, 2002] se plantea un trabajo sobre un recubrimiento de poliamida en el que se realizaron taladros con un láser: Nd:YAG con $\lambda = 355$ nm (UV). El artículo plantea el estudio y correlación de la tasa de ablación con la frecuencia o tasas de repetición del láser. Las tasas de fluencia para perforar la poliamida de 80 μm de espesor estuvieron del orden de los 2 J/cm² y siendo más eficiente con el láser de Nd-YAG a 20 kHz que a 5 kHz.

En el Centro Nacional Láser en Pretoria, Sudáfrica el investigador D.E Roberts estudia la remoción de recubrimientos por desprendimiento y eyección frente a la ablación [Robert, 2004], sobre todo en recubrimientos con muy débil capacidad de absorción, (como el teflón). Si se cumple la condición de que el coeficiente de absorción de la longitud de onda del láser es del mismo orden que el valor inverso del espesor del recubrimiento, la

eficiencia de la remoción es mucho más elevada. La diferencia entre un proceso ablativo y un proceso de eyección y desprendimiento se aprecia en la Figura 4.17.

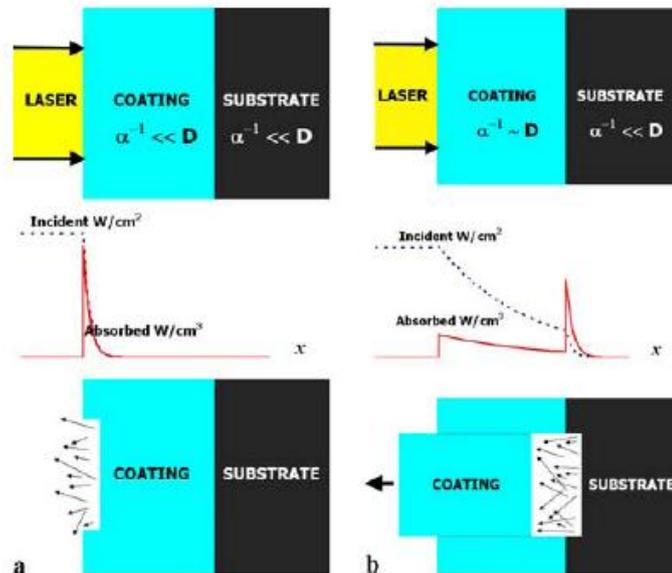


Figura 4.17 Comparación del proceso ablativo (a) y del proceso por eyección y desprendimiento [Roberts, 2004]

En la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Luviana, en Eslovenia, se ha desarrollado una investigación a través de la monitorización de dos láseres para remoción de pintura, uno de ellos de excímero, de 308 nm, pulso de 20ns y energía de 200 mJ y otro de Nd:YAG de 1064 nm, pulso de 7 ns y energía de 800 mJ, proponiéndose un modelo matemático que relaciona el tiempo de daño en el sustrato, la masa de ablación por pulso, el coeficiente de absorción del material, la profundidad recorrida por el haz láser y una constante del medio [Jercezek et al, 2004].

En el Laboratorio Láser, Plasmas y Procesos Fotónicos de la Facultad de Ciencias de Luminy en Marsella, Francia, se ha desarrollado un modelo unidimensional hidrodinámico para estudiar el comportamiento de los láseres de pulsos ultracortos del orden de los 20-100 ps, para la ablación en metales [Itina et al, 2004].

En el Laboratorio para Materiales Avanzados de la Universidad, Ciencias y Tecnología de Pekín, en China, se desarrolló una investigación para la obtención de un modelo matemático para la extracción de películas de oro de superficies de polímeros por ablación láser. Los ensayos se realizaron con un láser de pulsos ultra cortos, 100 ps, de Nd:YAG [Zhou et al, 2005].

4.6.3.3 Aportaciones referidas a la extracción de pinturas, recubrimientos y afines con objetivo industrial

Al comienzo de la década vuelven a existir estudios sobre la aplicabilidad de láseres de uso industrial para la remoción de pintura en aeronaves [Walter, 2000]. En este caso se concluye que un láser de Nd:YAG de pulsos cortos (menos de 20 ns) es muy eficiente para

la eliminación de un recubrimiento estándar de poliuretano. Se han obtenido tasas de decapado que oscilan entre 3 a 50 cm²/min dependiendo, del recubrimiento y del espesor.

De nuevo la compañía Nuvonyx Inc de Brigeton en EE. UU propone la utilización de láseres de diodo de alta potencia como alternativa a la mayoría de láseres de uso convencional por resultar más compactos y más fácilmente implementables a nivel industrial en [Cook et al, 2000] concretamente indica muy buenos resultados en soldadura blanda, tratamientos térmicos y extracción de pintura.

En el año 2000 [Schmidt et al, 2000], desarrolla la eficacia de un proceso ablativo de una mezcla de cloro caucho con un material cerámico TiO₂ mediante un láser de Nd: YAG pulsado.

El equipo de Schmidt publica ahora en [Peligrad et al, 2000] [Schmidt, 2001(a)] nuevos estudios sobre el tratamiento de la ablación del cloro caucho desde el punto de vista de los efectos de la pirólisis con un láser HPDL de 60 W y posteriormente el estudio de un láser excitado con radio frecuencia (RF-CO₂). Más adelante se ensaya con un láser HPDL de 120 W [Schmidt ,2001(b)].

En el Instituto de Tecnología Láser en Osaka, Japón se desarrolla una serie de investigaciones sobre los procesos de ablación en recubrimientos de Zn sobre acero. En [Zhou et al, 2001(a)] se utiliza un láser de Nd-YAG pulsado de pulsos ultra cortos del orden de 20-100 ps.

En el año 2002 el equipo de Schmidt, citado anteriormente, del Centro de Investigación de Procesos Láser, en Manchester, Reino Unido, desarrolla una investigación sobre la viabilidad de la utilización de un láser de diodo de alta potencia para eliminar pintura. Se realiza el estudio para la eliminación de caucho clorado y resinas epoxi sobre acero y hormigón. El estudio se realiza dentro del entorno de la industria nuclear. [Schmidt et al, 2003]. El trabajo de campo se efectuó con un láser Rofin Sinar HPDL a 900 nm. La potencia de salida máxima es de 2,5 kW y la superficie mínima de enfoque es de 5x5 mm. La distancia de trabajo utilizados entre la óptica del láser y la superficie de la capa fue de alrededor de 5 cm, con un tamaño de punto de alrededor de 12 mm × 7 mm. La óptica del sistema está protegida por un flujo de aire (Figura 4.18):

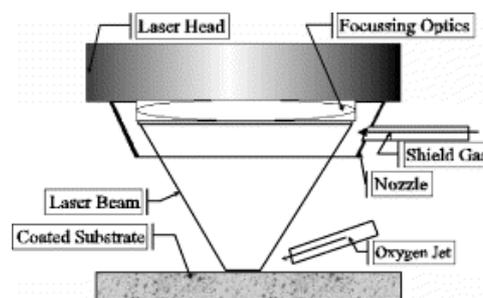


Figura 4.18 Esquema del láser utilizado [Schmidt et al, 2003]

El recubrimiento de caucho alcanzaba los 350 μm de espesor. La reflectividad óptica se ha demostrado como un problema ya que en láseres de menor potencia no se ha realizado extracción por debajo de 2 kW/cm^2 pero con valores de 10 kW/cm^2 compatibles con los láseres de alta potencia, se ha permitido la extracción inmediata (Figura 4.19).

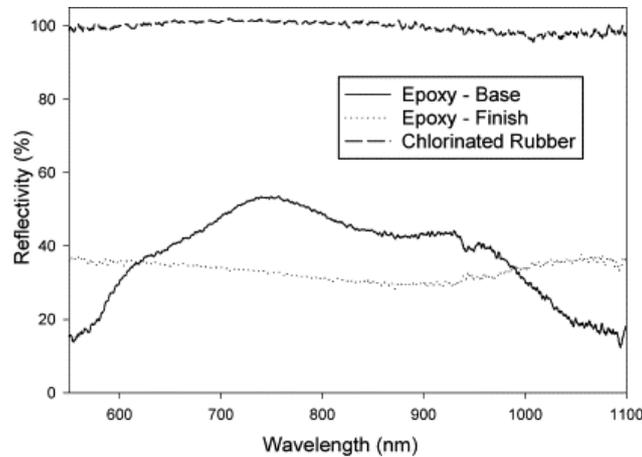


Figura 4.19 Reflectividad de la resina epoxi y el cloro caucho [Schmidt et al, 2003]

Las tasas de remoción alcanzadas han sido directamente proporcionales a la potencia del láser. Sin embargo, es interesante notar que los resultados obtenidos con el sistema de 2,5 kW, están muy por debajo de las expectativas de la extrapolación de los trabajos de baja potencia, 120 W. A partir del trabajo de menor consumo, se esperaría que la tasa de remoción de 2,5 kW se encuentre en la región de $\approx 450 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$, mientras que en realidad sólo alcanzó el entorno de $\approx 250 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Figura 4.20).

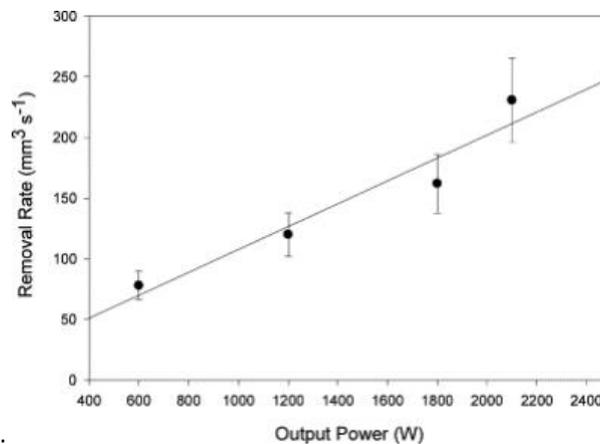


Figura 4.20 Tasas de remoción en función de la potencia [Schmidt et al, 2003]

Se ha demostrado, que la carga térmica, es decir, la energía necesaria para descomponer una unidad de volumen del material de CR es independiente de la longitud de onda del láser empleado para procesarlo. Esto ha sido explicado por el hecho de que la energía necesaria sería la misma que se requiere para disociar todos los enlaces moleculares del polímero en el material. Esto es válido también para los diferentes procesos de eliminación, como la basada en fotoablación con láser de excímero, así como para los basados en láser HPDL, requiriendo cada proceso unos $\approx 1,5 \text{ kJ cm}^{-3}$. Por lo tanto, puede

especularse que, para una variedad de materiales de recubrimiento de polímero, los índices de extracción de basada en láser pueden estar en una región similar.

La aplicabilidad de los láseres de diodo de alta potencia-HPDDL-[Haake et al, 2004], muestra la utilidad en el sector de la fabricación de paneles solares, pasando por el endurecimiento superficial, soldadura láser y extracción de pinturas. En el artículo se justifica la reducción de costes y ventajas sobre sistemas convencionales como láseres de Nd:YAG, CO₂ e incluso otras tecnologías para el caso de la soldadura.

Termina indicando la disminución de costes que se hoy día suponen los láser HPDL y la viabilidad de su uso.

El equipo de Z.B Wang en Singapur realiza un ensayo de ablación de teflón con un láser de zafiro-titanio a 780 nm y 110 fs. Se propone un cálculo teórico de la profundidad de la ablación y un modelo ablativo. Se discute la influencia de la ionización del aire para el rendimiento del proceso [Wang et al, 2003].

Otro autor con similar apellido, Wang, en este caso de la Universidad de Ciencias y Tecnología de Wuhan, China, estudia la remoción de óxido de bloques de acero a través de un láser de Nd:YAG. Tras determinar la completa remoción de la capa de óxido establece que se mejora la microdureza de la superficie y la resistencia a la corrosión [Wang et al, 2003(b)].

En un estudio comparativo sobre la remoción de recubrimientos en el ámbito aeroespacial se estudia, entre otras muchas, la aplicación de la remoción láser. Se describe la experiencia de implantación de los sistemas de extracción [Dekruif, 2003], en un proceso industrial. Se incide en la toma de medidas de prevención de los operadores del láser, sobre todo en los ojos, por el riesgo de lesiones de forma directa o reflejada. Los láseres son de clase IV y pueden resultar peligrosos a los ojos y piel. Se debe crear un recinto cerrado y protegido de unos 6x6 m en los que el operador, cuando acceda, se interrumpa la acción del láser. También deben existir sistemas de extracción de gases para asegurar la eliminación de los mismos durante la remoción. Se indica que un sistema diseñado para unos 25 m², con una unidad láser de unos 400 W, con los sistemas de extracción y tratamientos de gases, oscila en una inversión de 400 000 dólares, siendo la mitad el coste del equipo láser. La tasa de remoción en una aplicación industrial en aeronáutica alcanza los 4600 cm²/h, es decir en el entorno de los 25 m²/h.

4.6.3.4 Aportaciones a través de Informes de Agencias Estatales y/o Internacionales

En el año 2005 se publica un extenso informe elaborado por el Departamento de Defensa de EE. UU sobre las tecnologías de remoción láser aplicadas manualmente. El informe se elabora en el ya citado laboratorio Wright Patterson de la Fuerza Aérea en Dayton, Ohio. Los resultados de este informe son recogidos con posterioridad en un artículo

extensamente comentado [Kligemberg et al, 2007]. Aquí se describen los equipos utilizados, los medios y disposiciones y todos los resultados de los ensayos mecánicos realizados. En el apéndice final se realiza un estudio comparativo con alguno de los estudios, hasta la fecha conocidos, sobre la variabilidad de las propiedades mecánicas de los sustratos: resistencia a tracción, límite elástico, alargamiento, fatiga, etc. [Mongelli et al, 2005].

Más adelante en este mismo Departamento se publica un nuevo informe, de abril del 2005, para evaluar las medidas de higiene y control sobre la exposición a un sistema de limpieza láser manual o portable. El equipo evaluado ha sido el Cleanláser 120 Q de Clase IV que opera a 120 W (Figura 4.21



Figura 4.21 Equipo láser de remoción manual [Mongelli et al, 2005]

Entre las recomendaciones finales se indica que aunque no se detectaron contaminantes con valores significativos en el aire hubo un olor claramente perceptible, posiblemente ozono. Se indica igualmente que el riesgo más elevado es la exposición directa al haz de láser y se recomienda un dispositivo que apague el láser, si el láser no actúa dentro de un campo de trabajo previsto [Rybczynski et al, 2005].

4.6.3.5 Artículos de revisión

Friederich Bachmann de la empresa Rofin-Sina Láser GmbH, publica un artículo sobre el desarrollo de los láseres de diodo [Bachmann, 2000]. En él se indica la disponibilidad de los láseres de diodo, la forma constructiva de los mismos y algunas de las aplicaciones en láseres de alta potencia. Se describe la menor calidad del haz láser comparado con los láseres tradicionales pero sus ventajas competitivas por su poco peso, menor coste y alta potencia.

En el año 2000 otro estudio [Li, 2000], con investigadores que trabajan en el mismo equipo que Schmidt, mencionado con anterioridad, realiza un artículo de revisión sobre la aplicación de los láseres de diodo. Se trata de un artículo sobre la aplicación de los láseres de diodo de alta potencia en gran cantidad de procesos industriales. Se intenta estudiar

los avances en la última década y comparar la aplicación frente a otros láseres ya utilizados. En la Tabla 4.6 se muestran las longitudes de onda de los láser de diodo comunes en ese momento.

Estos láseres son más pequeños y compactos que sus equivalentes en potencia en CO₂, Nd-YAG o excímero. Los láseres HPDL no pueden ser *Q-switched* a muy pocos nanosegundos. La densidad de potencia máxima de los láseres HPDL se limita a $2,6 \cdot 10^5$ W/cm²

Tabla 4.6 Longitud de onda de los láseres de diodo [Li, 2000]

<i>Materiales de los láser de diodo y rango de las longitudes de onda asociados</i>			
Materiales	AlGaAs	InGaAs	AlGalnP
Longitud de onda[nm]	720-880	940-990	630-690

Se hace mención a los estudios de Scmichdt de ablación y se realiza una comparación con otros tipos de láser (Figura 4.22).

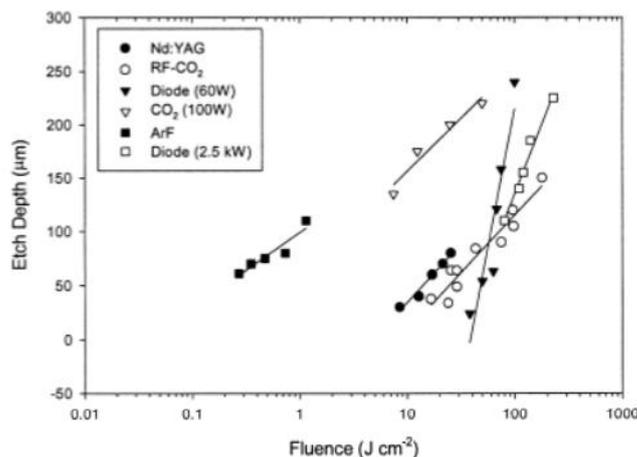


Figura 4.22 Comparación de la profundidad de marcado de distintos láseres para la remoción de cloro caucho [Li, 2000]

En otros aspectos, referidos a la calidad del haz láser, no resulta competitivo a la luz de la Tabla 4.7 siguiente:

Tabla 4.7 Comparación del láser de diodo y otras fuentes ópticas para la extracción de recubrimientos de caucho clorado de sustratos de hormigón [Li, 2000]

<i>Fuentes de Energía</i>	<i>Fluencia de la ablación, F_T [$J\ cm^{-2}$]</i>	<i>Coefficiente efectivo de absorción, α [cm^{-1}]</i>	<i>Carga térmica γ [$J\ cm^{-3}$]</i>
Lámpara de arco	37,4	64,7	2419
Láser RF CO ₂	5,2	425	2200
Láser CW CO ₂	0,3	300	90
HPDL	38	400	1500
Láser excímero	0,04	30000	1200
Láser Nd:YAG	4,8	212	1000

Sin embargo el láser de HPDI es portátil y tiene más energía y ello puede compensar las debilidades del haz. El láser de diodo tiene un excelente control sobre la profundidad de eliminación. Otras ventajas son el menor coste de funcionamiento, mayor vida útil del láser, mejor control de la intensidad del haz, etc. Los costes de adquisición son ya inferiores a cualquier otro tipo de láser con potencias similares. Como inconvenientes se citan la asimetría del haz del láser, poca focabilidad y menor densidad energética.

Bachmann, que ya fue nombrado como autor de un artículo de revisión en el año 2000, publica un artículo en 2003 [Bachmann, 2003] donde desarrolla las nuevas aplicaciones de los láseres de diodo.

Comienza indicando el interés actual desde el punto de vista industrial de los láseres de diodo. Posteriormente desarrolla los elementos de un láser de diodo. En las aplicaciones comerciales se muestra un diodo láser de 580x180x155 mm de 3 kW de potencia, y peso de 15 kg, aparte la fuente de alimentación que es más pequeña que la de los láseres convencionales. Se muestra una figura que indica la calidad del haz de láser de diodo es inferior a los láseres actuales de CO₂ y de Nd-YAG (Figura 4.23)

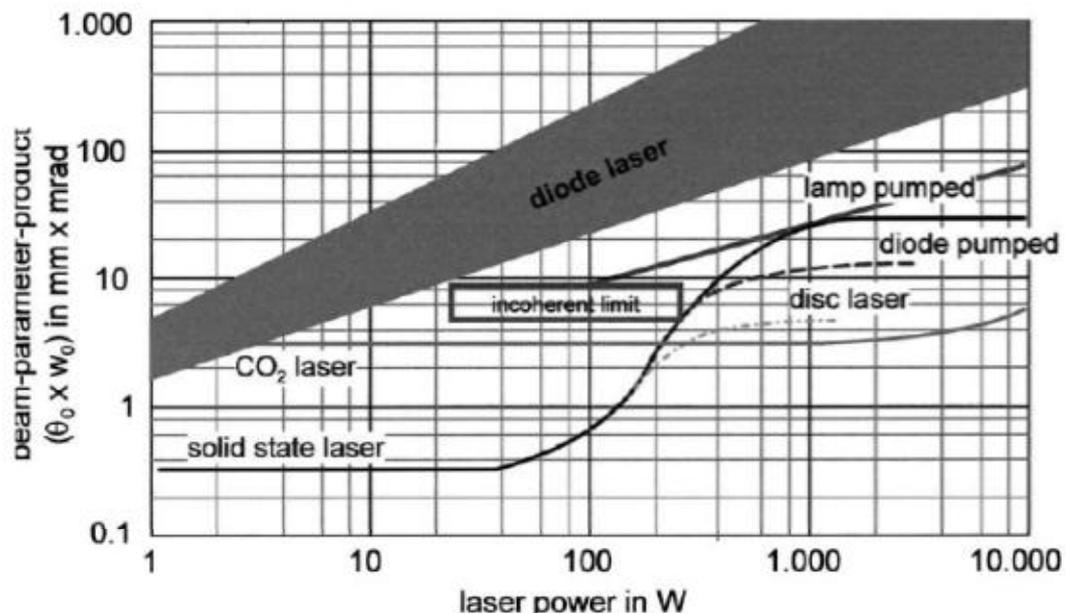


Figura 4.23 Comparación de la calidad del haz del láser de diodo con otros láseres [Bachmann, 2003]

Debido a la mala calidad del haz láser aún no se disponen aplicaciones de soldadura de penetración profunda o corte de metales. En la Figura 4.24 se aprecian aplicaciones que no han podido ser resueltas por el alto coste.

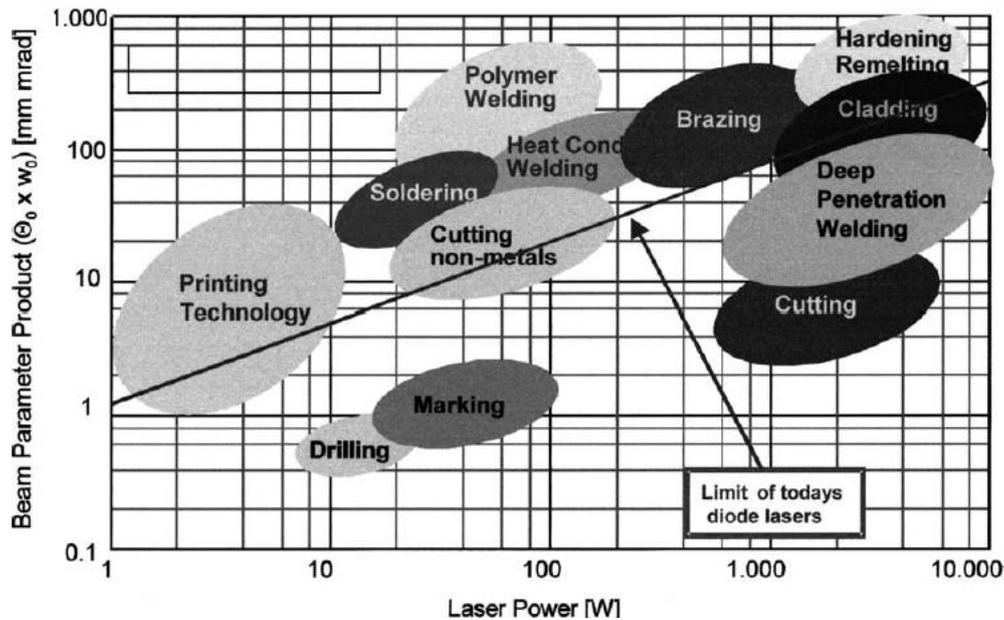


Figura 4.24 Campo de procesamiento de los láseres de diodo [Bachmann, 2003]

Se indica que allí donde la calidad del láser no es esencial, es una importante alternativa por el menor coste de inversión y mantenimiento. Se muestra la aplicación en la soldadura de fregaderos montado sobre un brazo robot. Igualmente se señala la buena aplicación para endurecimiento superficial. También se indica buena disposición para la aplicación de recubrimientos con materiales duros y soldadura de polímeros.

4.6.4 Desde el 2006 hasta la actualidad

4.6.4.1 Aportaciones referidas a remoción de pequeñas partículas y capas delgadas

En el Instituto de Superficies, Ciencia y Tecnología en Loughborough, Reino Unido, se realiza un estudio sobre la ablación de resinas epoxi y otros residuos en moldes de transferencia de resina que son fabricados en acero, níquel o materiales composites. Se centra en moldes de níquel con láser de Nd:YAG pulsado de 13 ns de pulso y una máxima salida de 850 mJ a 10 Hz y otro de TEA CO₂ de 100 ns con 2J de salida de energía. La técnica se combina con la aplicación de hidruro sódico [Litchfield et al, 2006].

Un estudio desarrollado en el laboratorio Láser de Göttingen en Alemania utiliza un láser de excímero de ArF de 193 nm para atacar ligeramente la superficie del polímero y permitir la adhesión sobre el mismo [Rauth et al, 2007].

En el Centro Físico del Láser de la Universidad Nacional de Australia, en Camberra, se ha desarrollado una investigación con láseres de pulso ultracorto del orden de los femtosegundos obteniendo unos daños mínimos en el sustrato. Los láseres ensayados eran: un láser de Nd:YVO₄ con una potencia de 50W en 12 ps y una frecuencia $1,5 \times 10^6$ y una longitud de onda de 532 nm y un láser de Yb:YAG de 500 fs a una frecuencia de 10^4 Hz, con una longitud de onda de 515 nm. Los resultados con estos láseres son muy

esperanzadores y pueden ser utilizados particularmente para la conservación del patrimonio histórico [Rode et al, 2008]

En el Instituto de Química Física Rocasolano de Madrid se ha desarrollado un estudio para la remoción de barnices oxidados por medio de láseres de zafiro pulsados mediante pulsos ultracortos del orden de cientos de femtosegundos para la conservación de obras de arte [Gaspard et al 2008]

Una serie de artículos se desarrollan en fechas recientes con el objetivo de caracterizar los procedimientos más adecuados para la ablación de recubrimientos de capa muy delgada sobre herramientas de corte, entre ellos [Sundar et al, 2009(a)] [Sundar et al, 2009(b)] y [Marimuthu et al, 2010].

En el Departamento de Física y Astronomía en la Universidad Estatal de Washington en EE. UU, se ha realizado un estudio sobre la interacción de un láser de excímero de F_2 a 157 nm y pulsos de 20 ns sobre fluoropolímeros del tipo PTFE y PVDF y se ha caracterizado las emisiones de estos materiales al haz láser [George et al, 2009].

4.6.4.2 Aportaciones referidas a la optimización o caracterización de los parámetros de remoción y modelos matemáticos

En la Universidad de Pusan, en la República de Corea, se plantea un estudio teórico sobre la ablación de capas de poliamida y cobre con un láser Nd:YVO₄ láser a 355-nm. La ablación con láser de estos materiales laminados es una combinación de la evaporación fotoquímica y fototérmica [Shin et al, 2007].

En la Universidad de Económicas y Tecnología de Budapest, en Hungría, se ha desarrollado un modelo de simulación térmica del proceso ablativo con láseres pulsados de Nd:YAG, utilizándose recubrimientos de poliamidas [Gordon et al, 2007].

En la Universidad Mediterránea de Marsella, Francia, se investigan los distintos mecanismos que tiene relación con la ablación láser mediante medidas "*in situ*" con distintos equipos. Se investiga la ablación fotoquímica, Los estudios se realizan con dos láseres de excímero, uno XeCl de 308 nm y pulsos entre 10 a 50 ns y otro ArF de 193 nm y pulsos de 15 ns. Los niveles de fluencia para eliminar contaminantes son del orden de 1,5 a 4 J/cm². [Grojo et al, 2007].

En el Centro de Aplicación de los Láseres de Flanders Artois, en Bethune, Francia, se realiza un estudio mediante la utilización de un láser pulsado de CO₂ TEA para la ablación indicando los beneficios del mismo siempre que sea adecuadamente controlado y para ello propone un modelo para optimizar el proceso de ablación [Courtouly et al, 2009].

En el Instituto de Estructura Electrónica y Láser de la Fundación para la Tecnología e Investigación de Heraklion, en Grecia, se ha desarrollado una investigación reciente en la que se propone dopar a los polímeros con elementos de características fotoquímicas

conocidas para poder valorar de forma más adecuada los efectos de la ablación láser sobre los sustratos [Vounisiou et al, 2010]. La ablación de polímeros de PTFE es planteada en un reciente artículo por Barkusky que utiliza una configuración con un láser de Nd:YAG tal como se aprecia en la Figura 4.25

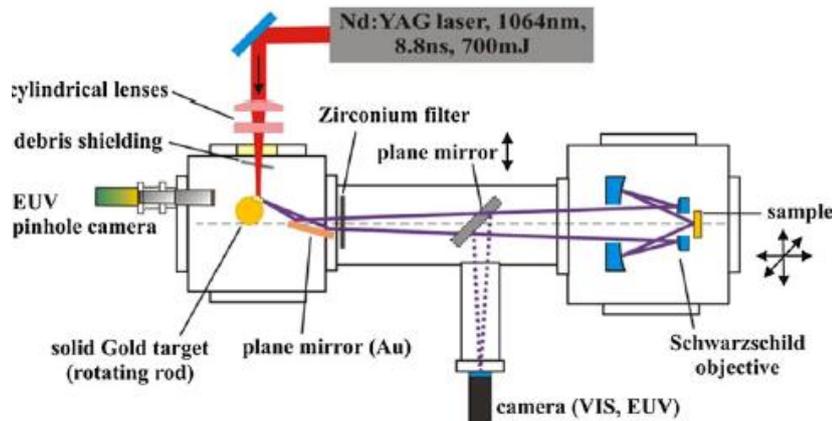


Figura 4.25 Configuración láser [Barkusky,2011]

En la misma se aprecia la utilización de un espejo de oro y un filtro de circonio que finalmente producen una fuente de plasma. La longitud de onda del láser ha sido de 13,5 nm, es decir, una alta longitud de onda. Se determinan la profundidad de ablación y las tasas para esta disposición y se compara con la literatura científica con longitudes de onda en el rango ultravioleta [Barkusky et al, 2011].

4.6.4.3 Aportaciones referidas a la extracción de pinturas, recubrimientos y afines con objetivo industrial

En el Instituto de Química -Física "Rocasolano" conjuntamente con Instituto de Ciencias y Tecnologías de Polímeros ambos de Madrid se desarrolló un estudio sobre la comparación de los láseres UV-ultravioletas- e IR-infrarrojos- para la remoción de graffitis de edificios, concluyéndose que los láseres de Nd:YAG fueron los más eficientes [Gómez et al, 2006].

En el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Roma se desarrolla estudio para la extracción de pintura- epoxi de poliéster- sobre aluminio con un láser de diodo. Se estudian la influencia en el proceso del tiempo de interacción, la densidad de potencia, la longitud de enfoque, el coeficiente de absorción y el número de pases. Se propone un modelo matemático (ANOVA) para la elección de los parámetros adecuados. Se indica que la mayoría de los procedimientos de extracción se basan en láser pulsados y existen pocos estudios de láser continuos. En todo caso existe un estudio que compara un láser pulsado de excímero ArF con láseres continuos de CO₂ y HPDL y concluye que el láser pulsado tiene mayor eficiencia y calidad pero menor velocidad de extracción que el CO₂. El sistema de diodo es el más pequeño de los tres sistemas en relación a la potencia y tiene un buen control de la profundidad de extracción. El sistema láser utilizado ha sido

un láser (Rofin-Sinar, DI 015) potencia máxima 1,5 kW. 940 nm con límites de eliminación de material entre 70 J/cm^2 y 200 J/cm^2 [Barletta et al, 2006(a)]. Los resultados de la extracción frente a la fluencia del láser para distintas configuraciones se aprecian en la Figura 4.26

Este mismo autor propone un modelo de “redes neuronales” para el análisis de los distintos parámetros de ablación en recubrimientos híbridos de epoxi-poliéster en color negro y dorado [Barletta et al, 2006(b)]. Se indica la complejidad actual de seleccionar los parámetros adecuados del proceso ablativo para cada tipo de recubrimiento de tal modo que sea eficiente y no afecte al sustrato. Propone que los láseres de diodo son una alternativa muy interesante por resultar el sistema más económico y tener un buen control de la profundidad.

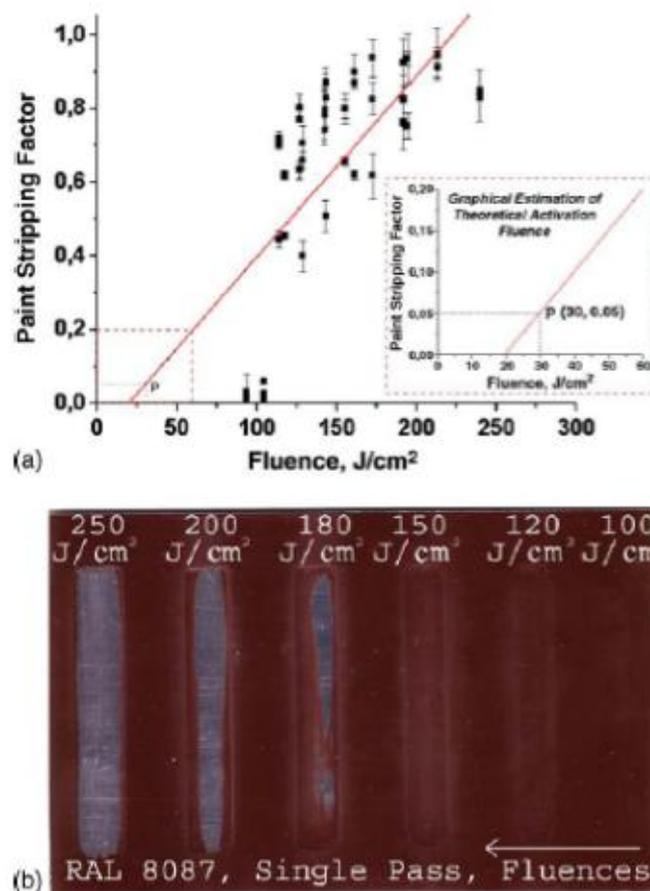


Figura 4.26 Factor de extracción de pintura en función de la fluencia y estado superficial de la pieza después del tratamiento láser [Barletta et al, 2006(a)]

El ensayo se realiza con pintura epoxi-poliéster de 80 micras. Se plantea un enfoque estadístico para estudiar la relación de los distintos parámetros. Se ha intentado estimar el factor de extracción de pintura (PSF) que es la relación entre el espesor de recubrimiento inicial y el final. Los ensayos se realizaron en muestras de $125 \times 150 \text{ mm}$ de aluminio de 1 mm, adecuadamente limpiadas y desengrasadas, y el recubrimiento se realizó por aplicación electrostática y se polimerizó a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 20 minutos y el sistema láser utilizado es el mismo comentado en el artículo anterior (Figura 4.27(a) y (b)).

En cuanto a la fluencia los datos son relevantes a partir de 120 J/cm^2 hasta 240 J/cm^2 .

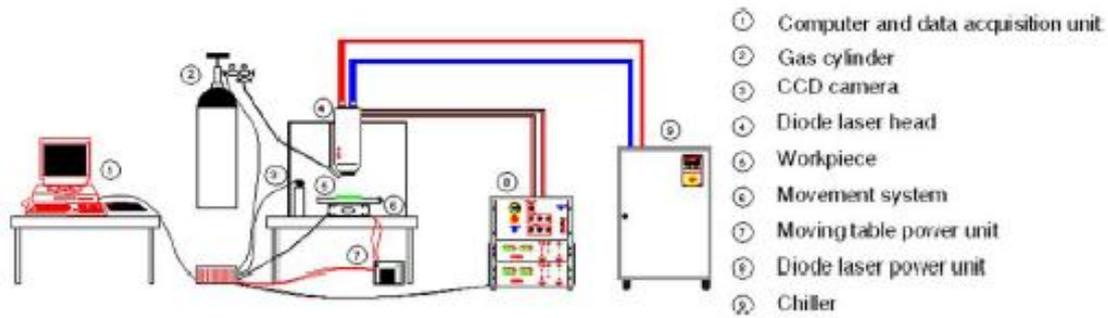


Figura 4.27(a) Sistema láser [Barletta et al, 2006(b)]

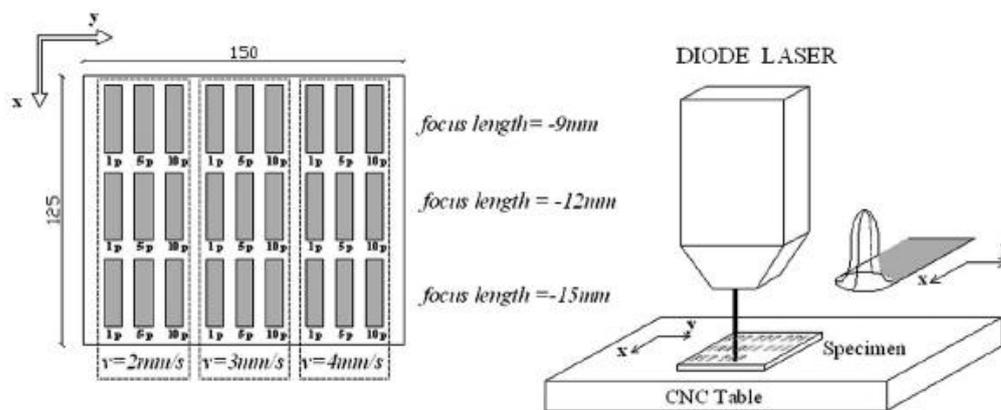


Fig. 2. Specimen scanning paths according to operational parameters.

Figura 4.27 (b) Sistema láser [Barletta et al, 2006(b)]

En Una nueva investigación determina que son preferibles los láseres con alta tasa de repetición, dentro de los láseres pulsado, y potencia elevada para la limpieza de grandes superficies, concretamente del láser de Nd:YAG se obtienen los valores óptimos para 10 kHz y una fluencia de $1,5 \text{ J/cm}^2$ [Brygo et al, 2006]. En este estudio se aborda la influencia sobre recubrimientos del tipo epoxi de alto aislamiento térmico con tasas de fluencia de $0,1\text{-}5 \text{ J/cm}^2$. Las experiencias muestran que la influencia de la frecuencia se hace notar a partir de los 1000 hasta los 10 000 Hz sobre la profundidad del cráter generado y, por tanto, la ablación. En la Figura 4.28 se muestra la importante relación entre la frecuencia, el pulso y la profundidad del cráter. Los resultados de mayor profundidad se obtienen a la mayor frecuencia 100 kHz con pulso de 100 ns. Aunque se aprecia que tiene mayor relevancia la frecuencia que la duración del pulso. Se concluye que en materiales con alto aislamiento térmico la influencia de la frecuencia de trabajo es muy notable incrementando la eficiencia de la ablación.

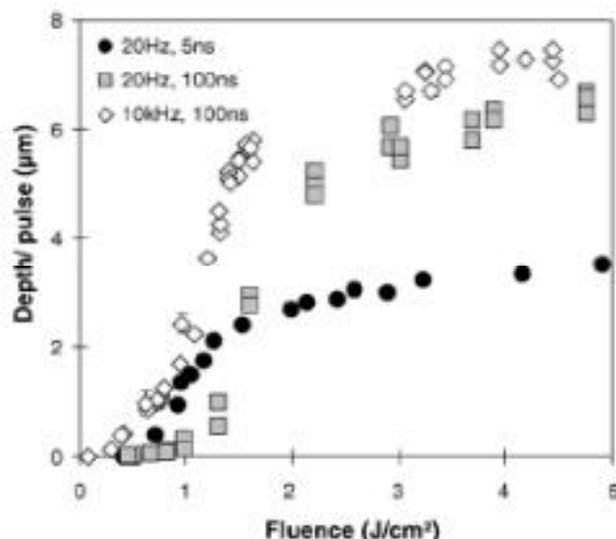


Figura 4.28 Profundidad en función de la fluencia para determinadas condiciones de frecuencia y amplitud de pulso [Brygo et al, 2006]

En otro artículo [Prinsloo et al, 2006], se plantea la utilización de un láser TEA CO₂ de 1 kW para la extracción de pintura de misiles en distintos tipos de aleaciones y composiciones del recubrimiento y se determina la ratio para que sea viable utilizarlo en aeronaves.

En la compañía austriaca HTC Syst mbH se realiza un estudio para comparar las tecnologías de los procesos de extracción modernos de pinturas frente a los procedimientos tradicionales [Schuocker et al, 2007]. Según la opinión de estos autores ni los sistemas de extracción con láser, ni los sistemas de extracción con plasma, pueden competir con los procesos de chorreado con granalla o corindón, o con los procesos de chorreado con agua en los que se alcanzan ratios de extracción del orden de 60 m²/h. Se indica la posibilidad de realizarlo con un nuevo método de extracción denominado delaminación, en el que con un calentamiento intenso mediante calor inducido se puede producir el desprendimiento del recubrimiento.

La aparición de láseres industriales de aplicabilidad relativamente reciente, como los láseres de columna de CO₂, ha permitido utilizarlos en procesos ablativos. De este modo en una investigación [Cheng et al, 2010] se describe la utilización de un láser de este tipo para la remoción de pintura en barcos en sustratos de acero. Este láser posee una potencia de salida de 120 W y es excitado por radio frecuencia RF.

En la Universidad de Seúl, en la República de Corea del Sur, se estudia el efecto sobre el daño en los sustratos recubiertos con uretano o silicona, bañados con agua sobre sustratos desnudos de Al, Ti, entre otro, tras la remoción con un láser de CO₂. Se confirma que los efectos de la ablación son menores en las muestras recubiertas que en las desnudas [Kim et al, 2011].

4.6.4.4 Aportaciones a través de Informes de Agencias Estatales y/o Internacionales

Quizás uno de los estudios más detallados que se puede consultar en la literatura científica sobre ablación láser en pinturas se debe al equipo interdisciplinar de la Fuerza Aérea de EE. UU en el que participan la Comandancia de Materiales de la Fuerza Aérea, el Laboratorio de Investigación de la Fuerza Aérea, el Instituto de Investigación de la Universidad de Dayton e instituciones privadas de EE. UU [Klingenberg et al, 2007]. En dicho estudio se desarrolla un extenso procedimiento para poner a prueba los sistemas manuales de remoción de pintura mediante láser.

Se pretende con este estudio solventar los inconvenientes que los sistemas de extracción convencionales de pintura producen, fundamentalmente debido a la producción de productos químicos y residuos sólidos.

De esta forma se evaluó la utilización de un láser de TEA-CO₂ de 250 W, un láser Nd-YAG de 40 W y otro de Nd:YAG de 120 W. Se ensayaron gran cantidad de recubrimientos sobre distintos tipos de sustratos: aluminio, acero, grafito-epoxi o fibra vidrio epoxi.

Las características de los láseres empleados fueron:

- (1) Láser CO₂. Longitud de onda: 10,6 μm. Pulso de hasta 1 μs. Frecuencia 0-50 Hz. Rango de fluencia de 4 a 27 J/cm². Frecuencia de 0-50 Hz. Ancho del haz de hasta 50 mm. Energía máxima del haz de 6,5 J. Potencia máxima 250 W
- (2) Láser Nd:YAG. Longitud de onda: 1,064 μm. Pulso de 10-12 ns. Frecuencia 1, 2, 6, 30, 60, 120 Hz. Rango de fluencia de 1,3 a 3,7 J/cm². Energía máxima del haz de 333 mJ. Potencia máxima 40 W
- (3) Láser Nd-YAG Q-switched. Longitud de onda: 1,064 μm. Pulso de 200 ns. Frecuencia 8000 a 35000 Hz. Rango de fluencia de 2,8 a 10 J/cm². Ancho del haz de hasta 10-50 mm. Energía máxima del haz de 5 mJ. Potencia máxima 120 W

Los ensayos se realizaron sobre muestras de 30,5x30,5 cm de materiales comerciales de distintas aleaciones de aluminio: 2024-T3, 7075-T6, acero, fibra de vidrio y resina epoxi, Kevlar, etc.

Los recubrimientos estaban aplicados sobre materiales que estaban pretatados en el caso del aluminio con una conversión crómica, correspondiente a la especificación militar del Departamento de Defensa de EE. UU como MIL-C-5541E, o con un anodizado de cromo (MIL-A-8625) y en el del acero con un zincado. Posteriormente recibieron un *primer*-imprimación- y un *topcoat*-recubrimiento superior-(en algún caso del tipo poliuretano-MIL-PRF-85285-) y en otras ocasiones en el *top* se aplicó un sellante.

Se determinó que las tasas de remoción más altas se obtuvieron con el láser (3) con valores entre 50-140 cm²/min de tasas de extracción dependiendo del espesor y sustrato.

Pero en prácticamente todas las aplicaciones este láser ha superado, por sus mayores tasas de remoción, al resto de láseres del ensayo.

Posteriormente el estudio del que se hace mención determina que la utilización del láser (3) ha afectado ligeramente a los sustratos de grafito-epoxi. También se estudia la afectación de la dureza, resistencia a la tracción y otras propiedades mecánicas de los sustratos metálicos antes y después de ser tratados por los distintos láseres. La afectación más importante parece mostrarse en los ensayos de fatiga.

Los resultados de las distintas aplicaciones de los láseres sobre los recubrimientos se pueden apreciar en la Tabla 4.8 que se acompaña.

Tabla 4.8 Ratios de extracción con tres tipos de láser sobre algunos tipos de recubrimientos [Klingenberg et al, 2007]

Sistema de recubrimiento	Sustratos	Tasa de remoción [cm^2/min]					
		120 W Nd:YAG		250 W CO ₂		40 W Nd:YAG	
		76 μm	152 μm	76 μm	152 μm	76 μm	152 μm
3	2024 T-3 Al-clad sobre aluminio	59	19,5	42,7	23,2	25,8	-
3	Grafito epoxi sobre fibra de vidrio epoxi	139	88,2	63,2	33,4	10,6	5,3
6	Acero 4130	-	42,7	21,4	13	12,7	6,7
1	2024 T-3 Al-clad sobre aluminio	58,5	36,2	26	13	14,1	6,04
5	2024 T-3 Al-clad sobre aluminio	72,4	52,9	43,7	23,2	-	-

Los sustratos no metálicos, en general, quedan afectados sus propiedades mecánicas de forma algo más severa.

Las conclusiones finales son que estos métodos de extracción no muestran discrepancias en las propiedades mecánicas y que los resultados son similares a otros procedimientos conocidos. De los tres láseres ensayados se optaría por el (1) y el (3) al tener tasas de remoción más altas.

En los informes previos que se han ido elaborando por las distintas instituciones que participan en esta publicación [corrdefense.org, 2012] se muestran con más detalle algunos de los aspectos de mayor relevancia de este estudio. Aquí aparecen equipos, como el láser de diodo, que no se ha mostrado en el estudio previo, ya que de todos ellos era el único que no estaba preparado para ser operado de forma manual (Figura 4.29). La potencia de este láser es de 250 W y una longitud de onda de 0,808 y 0,94 μm . Los sustratos sobre los que se ensayan son los mismos que se han indicado y los recubrimientos se muestran en la Tabla 4.9.

Resulta de especial relevancia comprobar que se ha incluido un recubrimiento con el *topcoat*, capa de acabado superior, tipo "APC" que es un recubrimiento con base a un fluoropolímero.



Laser Systems

U.S. AIR FORCE HQ AFMC/LGP-EV

<div style="background-color: green; color: white; padding: 2px; display: inline-block;">• Diode</div>  <ul style="list-style-type: none"> • Highly Portable • Low Cost • Highly Maneuverable • Suited for Small Area Stripping • Adaptable for Glove box Design 	<div style="background-color: yellow; color: black; padding: 2px; display: inline-block;">• Nd:YAG</div>  <ul style="list-style-type: none"> • Highly Portable • Low Cost • Highly Maneuverable • Suited for Small Area Stripping • Adaptable for Glove box Design 	<div style="background-color: pink; color: black; padding: 2px; display: inline-block;">• TEA-CO₂</div>  <ul style="list-style-type: none"> • Ave. Strip Rate • Low-Medium Cost • Suited for Large Area Stripping 	<div style="background-color: yellow; color: black; padding: 2px; display: inline-block;">• Nd:YAG</div>  <ul style="list-style-type: none"> • Highly Portable • Low Cost • Highly Maneuverable • Suited for Larger Area Stripping
--	--	--	--

14

Figura 4.29 Equipos utilizados en los ensayos de extracción de recubrimientos [Kligenberg et al, 2007]

En el informe [corrdefense.org, 2009] también se muestra una tabla de ratios de remoción de recubrimientos que nos da una primera aproximación sobre la tasa de remoción en distintos láseres y recubrimientos (Tabla 4.10).

Tabla 4.9. Recubrimientos ensayados [Kligenberg et al, 2007]



Coating Systems

U.S. AIR FORCE HQ AFMC/LGP-EV

Primer	Topcoat	Service	Comment
MIL-P-23377	MIL-C-85285	Air Force	Chromated Epoxy Primer with Polyurethane Topcoat
MIL-P-23377	APC	Air Force	Chromated Epoxy Primer with Fluoropolymer Topcoat
MIL-P-53030	MIL-C-64159	Army/Marines	Epoxy Primer with Low VOC CARC Topcoat
MIL-P-23377	MIL-C-46168	Army/Marines	Epoxy Primer with CARC Topcoat
10PW 22-2	MIL-C-85285	NASA	Non-chromated Epoxy Primer with Polyurethane Topcoat
Super Korocon	MIL-C-85285	NASA	Non-chromated Epoxy Primer with Polyurethane Topcoat
•Miscellaneous Coatings		Various Stakeholders	Navy Submarine Coating, Powder Coating, Gem-coat ₆

En esta tabla se indican valores de la ratio de remoción que, teniendo en cuenta que 1ft es 0,3048 m y que en el espesor del recubrimiento está expresado en milésimas de

pulgada, es decir que 1 mils es 25,4 μm , se tiene que para los recubrimientos con acabado con fluoropolímeros las tasas de remoción oscilan entre los 238 y 170 cm^2/min para el láser de diodo y de 140 a 76 cm^2/min para el láser de CO_2 . Tasas de remoción que resultan relativamente elevadas si las comparamos con las del resto de los ensayos.

Tabla 4.10. Tasas de remoción frente a recubrimientos y esquema de sistema de láser manual propuesto [corrdefense.org, 2009]



Preliminary Strip Rates (Vendor Sites)

Coating Type	Substrate	Diode		TEA-CO ₂		Nd:YAG		Nd:YAG	
		3 mils	6 mils	3 mils	6 mils	3 mils	6 mils	3 mils	6 mils
MIL-P-23377G MIL-PRF-85285	Aluminum 2024 T-3 Al-Clad	0.064	0.064	0.046	0.025	0.090	0.055	0.056	TBD
MIL-P-23377G MIL-PRF-85285	Graphite Epoxy	0.150	0.095	0.068	0.036	TBD	TBD	0.022	0.012
MIL-P-53030 MIL-C-46168	1010 CR STEEL	TBD	0.046	0.023	0.014	TBD	TBD	0.028	0.014
MIL-P-23377G MIL-C-46168	Aluminum 2024 T-3 Al-Clad	0.063	0.039	0.028	0.014	0.048	0.032	0.030	0.014
MIL-P-23377G APC Topcoat	Aluminum 2024 T-3 Al-Clad	0.078	0.057	0.047	0.025	TBD	TBD	TBD	TBD

Note: All data in ft^2/min

Lasers meet goal of 0.06 ft^2/min / baseline process strip rate

En julio de 2008 se publicó un informe elaborado por el Cuartel General del Aire, el Centro Logístico del Aire de la ciudad de Oklahoma y el Centro de Investigación Láser, estamentos dependientes del ejército de EE. UU. En el citado estudio se aborda un programa completo para demostrar la validez de la remoción láser con un sistema robotizado [Arthur et al, 2008]. Después de un extenso estudio y de la evaluación de diversos láseres de Nd:YAG, de diodos y de CO_2 se seleccionó un láser de CO_2 de 6 kW de potencia de Rofin-Sinar. También se realizó una plataforma para la manipulación robótica (Figura 4.30).



Figura 4.30 Plataforma de robot [Arthur et al, 2008]

El sistema diseñado incorpora un módulo láser que a modo de escáner posibilita crear una topografía de la superficie a la que se le aplicará la remoción (Figura 4.31) El sistema de power SCAN 2D scanning es el seleccionado.



Figura 4.31Cabezal láser con escáner incorporado [Arthur et al, 2008]

En el cabezal láser, se diseña, de igual modo una boquilla de recogida de residuos y otra para la expulsión y enfriamiento de la pieza. Por último, existe un sistema de tratamientos de estos residuos.

En el mismo programa se propone un ensayo completo de diversas aleaciones de aluminio, después de cuatro ciclos de remoción, y se muestra la limitada influencia de la técnica en las características mecánicas. En los aspectos relacionados con el daño mecánico se acompañan los resultados por el particular interés desde el punto de vista de esta memoria.

Las tasas de remoción alcanzadas variaron desde los 1000 hasta los 3000 cm²/ min, dependiendo del espesor del recubrimiento y el tipo de elemento del avión sobre la que se ha aplicado la remoción. La inversión comparándola con los sistemas tradicionales puede ser amortizada en un plazo de 2,5 años.

En un estudio posterior realizado de igual modo por los laboratorios de la Fuerza Aérea de los EUA se realiza un análisis del estado actual de los avances en remoción láser en aviación detallando el estudio previo comentado y desarrollando las siguientes fases previstas [Naguy et al, 2009]. La Tabla 4.11 arroja los resultados obtenidos.

Tabla 4.11. Daño mecánico tras 4 ciclos de pintura y remoción [Naguy et al, 2009]

Performance Criteria	Baseline	Baseline Baked	Laser Stripped	Chemically Stripped	Acceptance Criteria	
Tensile Properties						
Yield Strength (ksi)						
2024 Al - Bare	53.1	52.7	52.7	52.5	Compare with baseline sample	
7075 Al - Bare	75.0	75.7	76.0	75.6		
Tensile Strength (ksi)						
2024 Al - Bare	71.4	71.5	71.6	71.3		
7075 Al - Bare	84.7	85.0	84.9	85.0		
Elongation (%)						
2024 Al - Bare	16.4	17.0	16.9	17.1	Compare with baseline sample	
7075 Al - Bare	13.7	12.7	12.9	13.2		
Fatigue Properties						
Average Cyclic Life (cycles) - Max Stress 45 ksi						
2024 Al - Bare	312,743	192,281	166,619	184,578		Compare with baseline sample
7075 Al - Bare	93,904	118,372	133,809	64,732		
Average Cyclic Life (cycles) - Max Stress 55 ksi						
2024 Al - Bare	40,562	52,628	40,305	57,941		
7075 Al - Bare	36,764	22,776	32,421	31,320		
Ultrasonic Inspection						
Aluminum Honeycomb 0.010" Face Sheet	No discontinuity	No discontinuity	No discontinuity	No discontinuity	No discontinuity	
Aluminum Honeycomb 0.016" Face Sheet	No discontinuity	No discontinuity	No discontinuity	No discontinuity		
Peel Resistance (Average Peel Torque (in-lb/in))*						
Aluminum Honeycomb 0.010" Face Sheet	23.5	22.8	23.2	25.6	Compare with baseline sample	
Aluminum Honeycomb 0.016" Face Sheet	27.9	19.9	27.2	26.1		
Flexural Testing (Average Peak Flexural Load (lb_f))*						
Aluminum Honeycomb 0.010" Face Sheet	950	1172	1267	986	Compare with baseline sample	
Aluminum Honeycomb 0.016" Face Sheet	1447	1557	1202	1436		

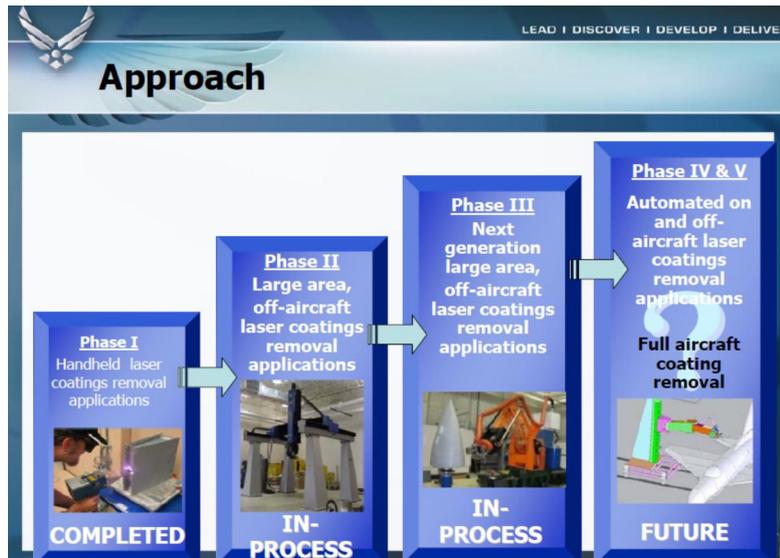


Figura 4.32 Evolución de la investigación con remoción láser en la Fuerza Aérea de los EUA [Naguy et al, 2009]

La Figura 4.32 muestra el conjunto de fases en que se ha dividido el proyecto. En la fase III se pretende utilizar un láser sólido de bloque o columna de CO₂ de 8 kW continuo de potencia máxima. Estos láseres poseen un bajo consumo, un bajo mantenimiento y una alta calidad del haz. Todo ello se pretende integrar en un robot comercial con sistemas, también comerciales, de escaneado de superficies.

En una posterior fase se propone indagar sobre los avances en los láseres de fibra, con longitud de onda de 1070 a 1080 nm, con alta calidad del haz que están disponibles hasta con 20 kW de potencia, los láseres de disco (1030 nm), láser de diodo (780-980 nm), láser de Nd:YAG pulsado (1064 nm).

Otro extenso y completo informe ha sido presentado por el Instituto para la investigación y Asistencia Técnica, IRTA, en EE. UU con la colaboración de la Agencia de Protección Ambiental de California.



Figura 4.33 Aplicación de la remoción láser en aeronaves [Wolf et al, 2009]

Aquí se desarrolla la aplicación de un sistema de remoción láser de forma manual de 100 W en muy diversas aplicaciones. Se indica la posibilidad de utilización en el ya comentado ámbito aeroespacial (Figura 4.33), en tanques de almacenamiento, puentes, plataformas petroleras, cascos de barcos, vehículos de tierra, etc. De particular interés es el estudio de costes que se realiza entre los sistemas de extracción por medios químicos y mediante el uso de un equipo láser en alquiler [Wolf et al, 2009] (Tabla 4.12 y 4.13).

Tabla 4.12 Costes de remoción por láser manual y sistema tradicional en piezas de aeronaves (valor en dólares de EE. UU) [Wolf et al, 2009]

	<i>Extracción de pintura con clorometileno</i>	<i>Extracción de pintura mediante láser</i>
Coste mano de obra	26975	
Coste material para enmascarar las piezas	1620	1620
Coste material de extracción	3960	
Coste de eliminación de los residuos	2475	
Coste de tratamiento de aguas residuales	480	
Coste energía	725	
Coste de alquiler del láser		24300
Coste Total	36235	25920

En el caso de la remoción en depósitos, por ejemplo de agua, también se propone un estudio económico (Figura 4.34) (Tabla 4.13)



Figura 4.34 Aplicación de la remoción láser en depósitos de agua [Wolf et al, 2009]

Tabla 4.13 Costes de remoción por láser manual y sistema tradicional en depósitos de agua (valor en dólares de EE. UU) [Wolf et al, 2009]

	<i>Extracción mediante chorreado</i>	<i>Extracción de pintura mediante láser</i>
Coste de extracción pintura	16486	24729
Coste de enmascarado de piezas	16320	
Coste de eliminación de los residuos	24990	
Coste Total	57796	24729

También se realizan aplicaciones en el ámbito naval y en la extracción de pinturas de grandes vehículos. En la Tabla 4.14 se indica, a modo de resumen, los valores de extracción de pinturas en distintos piezas ensayadas y con distintos procedimientos frente a los sistemas láser.

Tabla 4.14 Comparación de costes de remoción por láser manual y otros sistemas en distintas aplicaciones (valor en dólares de EE. UU) [Wolf et al, 2009]

<i>Aplicación de la extracción</i>	<i>Tecnología de extracción</i>	<i>Extracción de pintura mediante láser</i>	<i>Extracción de pintura con láser</i>
Aeronave	Química	36325	25290
Tanque de almacenamiento	Chorreado arena	57796	24279
Grande vehículos	Chorreado con polímeros	927917	509389
Partes de buques	Horneado	2289	2891

4.7 Síntesis del el estado del arte de los procesos ablativos sobre recubrimientos poliméricos

Los comienzos de los procesos ablativos se centran, como se ha podido documentar, en la utilización fundamentalmente de láseres de excímero que se utilizan con el objetivo de la eliminación de partículas pequeñas que contaminan distintos tipos de superficies. Prácticamente todas las experiencias documentadas hasta mediados de los noventa centran sus resultados en este tipos de láseres y en estas aplicaciones. Se reconoce, eso sí, que el proceso resulta muy lento, siendo recomendable su utilización en aplicaciones en las que se exija una muy alta calidad superficial.

A comienzos de la década de los años 90, pero sobre todo a partir de mediados, se desarrollan varios estudios con la utilización de láseres de TEA-CO₂ pulsados de alta potencia y CO₂ continuos. Existen multitud de ensayos con láseres de potencias entre 500 W hasta 6 kW. [Head et al, 1991] [Kopf et al, 1991] [Tsunemi et al, 1996] [Schweizer et al, 1995] [Cottam et al, 1998] [Tenney et al, 1996]. Se determina que la eficiencia del proceso es efectiva con fluencias que oscilaban entre los 1 a 10 J/cm² de forma habitual, alcanzando, en algunos casos, con los láseres más potentes, hasta niveles de 35 J/cm².

Todo ello dependiendo del tipo de recubrimiento y sustrato. En estos estudios iniciales ya se proponen tasas de remoción que oscilan entre 1000-4500 cm²/min, es decir, entre 5-25 m²/h [Lovoi, 1994] [Tenney et al, 1996], para aplicaciones industriales de extracción de pintura y con sistemas robotizados. En este período inicial se están ensayando y poniendo a punto los sistemas robóticos. Son aún escasas las referencias quedando enmarcadas, casi con exclusividad, en el ámbito aeroespacial.

Prácticamente a la par aparecen multitud de estudios sobre la utilización de láseres de Nd:YAG continuos y pulsados con resultados igualmente eficientes [Lovoi, 1994] [Ashidate et al, 1996] [Freiwald et al, 1998] [Stollenwerk et al, 1999].

De particular interés resulta la patente obtenida en 1998 [Pezzeti et al 1998], que trata de forma específica los recubrimientos con fluoropolímeros y que indica que los láseres de Nd-YAG y TEA-CO₂, en concreto los ensayos con potencias máximas de 250 W, con pulsos del orden de nanosegundos y fluencias del orden de 0,2 a 4 J/cm², son los sistemas más adecuados para la extracción de fluoropolímeros. Se determina incluso una tasa máxima de remoción que oscila entre 1660 a 5000 cm²/min. Valores que parecen excesivos y, en todo caso, sólo alcanzables con sistemas robotizados y no se encuentran respaldados por las evidencias científicas. Se indica que esta tasa depende del láser ensayado, del color del recubrimiento, de la reflectancia y espesor.

Por otro lado, en esta década se encuentran algunos estudios sobre la influencia de la remoción láser en las propiedades de los sustratos. Especialmente interesantes son los estudios realizados por el Ejército de los EE. UU, concretamente la Fuerza Aérea, en sus extensos y completos informes publicados [Head et al, 1991] [Kopf et al, 1991] [Kopf et al, 1991(b)]. Otros autores también realizan estudios sobre el mismo fin [Pantelakis et al, 1995] [Pantelakis et al, 1998]. En general, todos ellos coinciden en mostrar que existe una débil influencia en las propiedades mecánicas de los sustratos ensayados debido al efecto de la remoción láser.

A comienzos de siglo XXI se observa una tendencia hacia el estudio de otro tipo de unidades láseres. De este modo en un artículo de revisión [Li et al, 2000] y también en [Bachmann, 2000], se desarrollan las potencialidades de los láseres de diodo frente a los láseres de uso tradicional, por ser más fáciles de manipular, tener menor precio y necesitar menor mantenimiento, indicando, eso sí, la peor calidad de la luz láser por su divergencia y asimetría y la imposibilidad de obtener pulsos cortos operándose habitualmente de forma continua.

En el año 2003 y posteriormente en el año 2006, se realizan estudios, en esta misma línea con láseres de diodo de alta potencia desde 1,5 a 2,5 kW para la extracción de distintos polímeros: cloro caucho, epoxi poliéster [Schmidt, 2003] [Barletta et al, 2006-1] y [Barletta et al, 2006-2]. Se aplican para la remoción niveles de fluencia muy elevados,

desde 120 J/cm^2 hasta 240 J/cm^2 y se obtienen unas tasas de remoción del orden de $1800 \text{ cm}^2/\text{min}$, que suponen unos $11 \text{ m}^2/\text{h}$, valores en el umbral de la viabilidad industrial.

Desarrollos de procesos ablativos en diversos campos se muestran con láseres de Nd:YAG mediante pulsos cortos como en [Zhou et al, 2001] [Zhou et al, 2002] y [Magyar et al, 2003] en el orden de nano y pico segundos, persistiendo la tendencia a la utilización de láseres de pulsos ultracortos en [Itina et al, 2004] [Zhou et al, 2005] [Litchfield et al, 2006] [Rode et al, 2008].

Una voz discordante [Shuocker et al, 2007] y probablemente bastante realista, recuerda, que las tecnologías de extracción de pintura con láser no resultan competitivas económicamente con respecto a los métodos tradicionales en los que se llegan a alcanzar tasas de remoción del orden de $60 \text{ m}^2/\text{h}$. No obstante nos muestra las ventajas que la metodología presenta sobre todo desde el punto de vista medioambiental.

En el entrono de los años 2005 a 2010 comienza a despertar interés no sólo la remoción láser por medios robotizados, ya relativamente madura, sino también la remoción con sistemas portables o manuales. De este modo, en algunos estudios [Kligenberg et al, 2007] [Wolf et al, 2009], se ensayan láseres que son operados de forma manual para la extracción de gran número de recubrimientos sobre distintos tipos de sustratos. Estos láseres son de Nd:YAG pulsados, CO_2 pulsados y HPDL. Las potencias oscilan entre 50 hasta 250 W, dependiendo del tipo de láser. Los valores de las tasas de remoción más elevadas se han obtenido con láseres de Nd:YAG aunque los láseres de CO_2 pulsados también presentan tasas aceptables pero su manipulación es mucho más compleja. Estos valores oscilaron entre 150 a $40 \text{ cm}^2/\text{min}$ para recubrimientos de 76 a $152 \mu\text{m}$ de espesor. Estas tasas son pequeñas comparadas con los valores que se pueden obtener por medios robóticos. No obstante, para una gran cantidad de procesos industriales entre los que cabe destacar las aeronaves, grandes depósitos exteriores de líquidos y en grandes vehículos, se ha demostrado la eficiencia económica de la remoción manual [Wolf et al, 2009].

En el informe previo que dio origen al artículo de Kligenberg se indica que se realizaron ensayos con recubrimientos fluoropoliméricos. Se obtuvieron valores algo más elevados de los que propone el artículo, en este caso del orden de $240 \text{ cm}^2/\text{min}$. Estos valores se consiguieron con un láser de diodo de 250 W operado en una mesa de CNC, es decir, el procedimiento era semiautomático y no puede considerarse como manual.

Los últimos ensayos de la década se centran en la puesta a punto de sistemas robotizados que incorporan láser para el escaneado de superficies, sistemas de extracción de residuos en continuo y sistemas de optimización de parámetros de remoción también en tiempo real [Arthur et al, 2008] [Naguy et al, 2009]. Se alcanzaron tasas de remoción entre 1000 a $3000 \text{ cm}^2/\text{min}$, dependiendo de la superficie tratada y el espesor del recubrimiento. Los ensayos se realizan con potentes láseres de CO_2 de hasta 8 kW, pulsados y continuos. En

estos estudios también se aborda el daño mecánico de los sustratos tras varios ciclos de pintura y remoción. En general, de nuevo, la influencia es muy débil apreciándose ligeros cambios en las propiedades de fatiga.

Por último, sería interesante estudiar los futuros desarrollos sobre los láseres de fibra, láseres de disco y con los láseres sólidos de CO₂. Estos láseres presentan considerables ventajas por permitir altas potencias y altas calidades del haz.

4.7.1 Propiedades mecánicas de sustratos con recubrimientos poliméricos sometidos a ablación-extracción láser

A lo largo de los últimos 25 años se han efectuado diversos estudios, como se ha podido documentar, sobre la ablación-extracción de pinturas y recubrimientos en distintos tipos de sustratos. A continuación se intentará abordar una visión general de los estudios referidos a los resultados sobre los ensayos mecánicos efectuados y se realizará una comparación de los resultados entre los distintos autores que los han abordado.

Los ensayos que más se reiteran lo son en la aleación de aluminio 2024-T3, aleación de aluminio y cobre, típicamente utilizada en la construcción aeronáutica, especialmente en la estructura de las alas y fuselaje.

Se estudiará los ensayos conocidos sobre la variación de las propiedades del sustrato metálico, límite elástico, resistencia a tracción y alargamiento, tras ser sometido a reiterados ciclos de remoción por láser, entre tres y cinco, dependiendo del autor. Las propiedades de estos sustratos se estudiarán tras estos tratamientos y se compararán con el estado de recepción.

Así para la determinación del límite elástico se observa que existe una variación relativamente pequeña de esta propiedad frente al estado de recepción en la aleación 2024 T3. Se obtienen en prácticamente todos los casos estudiados en la literatura científica [Head et al, 1991] [Tenney et al, 1992] [Pantelakis et al, 1996] [Kligemberg et al, 2007][Arthur et al 2008] valores inferiores al sustrato de referencia (Figura 4.35). A tenor de los resultados se puede decir que los valores no superan el 5% de disminución con respecto a la referencia para el caso más desfavorable. Las horquillas se mueven entre 100,42 % y 95,15 % del valor de referencia. No parece tampoco distinguirse ningún principio de tendencia debido al tipo de láser.

Los recubrimientos extraídos han sido monocapas de resinas de epoxi-poliéster, recubrimientos de dos capas, capa inicial o imprimación de resinas epoxi o resinas de epoxi-poliamida y capa final de poliuretano.

Para el caso de la aleación de aluminio 7075 T6, de aluminio-zinc (utilizadas frecuentemente en aplicaciones para el transporte, en náutica, automovilismo o la aviación, por su alto ratio de resistencia-densidad), tampoco se aprecian variaciones de

relevancia (Figura 4.36). Resulta interesante resaltar que las diferencias muestran, en todos los casos, valores superiores a los valores de referencia. La horquilla fluctúa entre 104,04 % y 102,39 %. Por lo tanto para este tipo de aleación se podría aventurar que la remoción por láser parece producir una ligera mejoría en las cualidades del límite elástico.

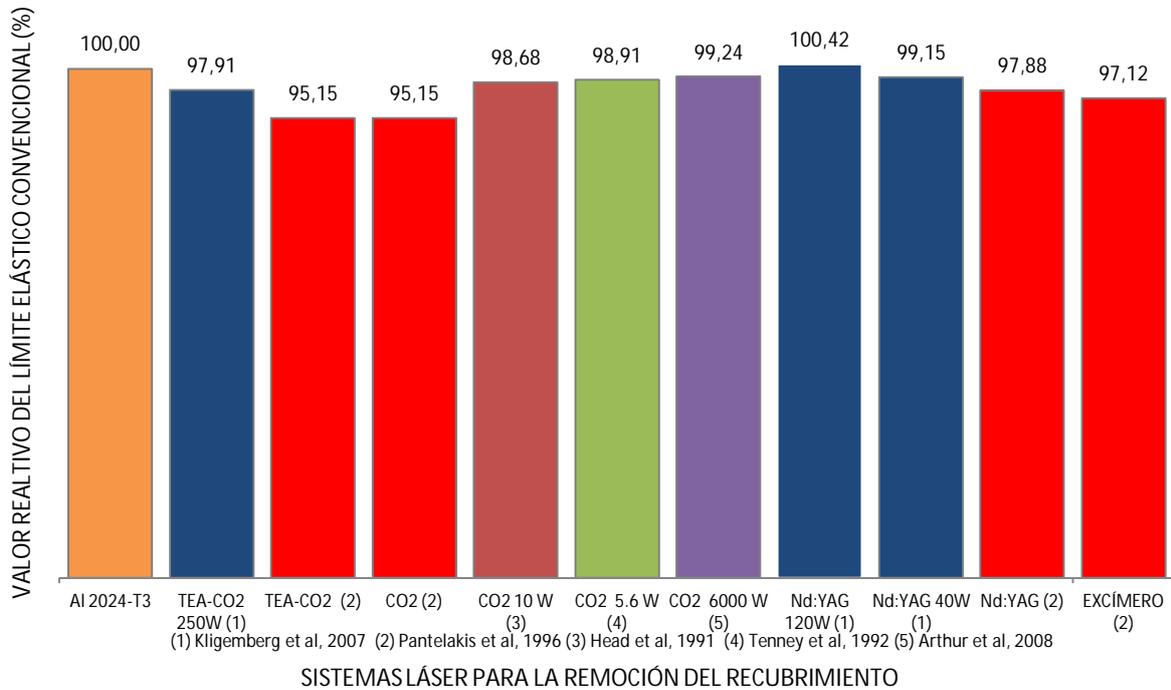


Figura 4.35 Valor relativo del límite elástico convencional de la aleación Al2024 T3 después de al menos tres ciclos de remoción por láser (Fuente: elaboración propia)

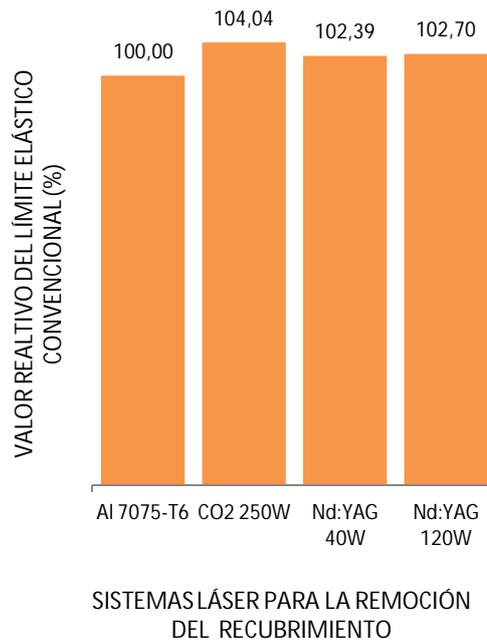


Figura 4.36 Valor relativo límite elástico convencional de la aleación Al 7075 T6 después de al menos tres ciclos de remoción por láser [Kligemberg et al, 2007]

Un estudio con similares características al comentado para el límite elástico se efectuó también para conocer la influencia de la aplicación de la remoción láser después de no menos de tres ciclos de aplicación y remoción de los recubrimientos sobre sustratos de aluminio Al2024-T3, para el caso de la resistencia a la tracción.

Los resultados se muestran en la Figura 4.37, en las que se detecta que, tras la remoción láser, los valores en ningún caso disminuyen más allá del 4-5% con respecto al panel de referencia y que también existen otros ensayos que arrojan incrementos positivos de la resistencia a tracción, en torno al 5 %. En definitiva, los valores obtenidos fluctúan entre 105,35 % y el 96,51%. Parece existir una similitud en el comportamiento entre los valores obtenidos tanto para el límite elástico como para la resistencia a tracción. Es decir si sube el límite elástico también lo hace la resistencia a tracción y viceversa.

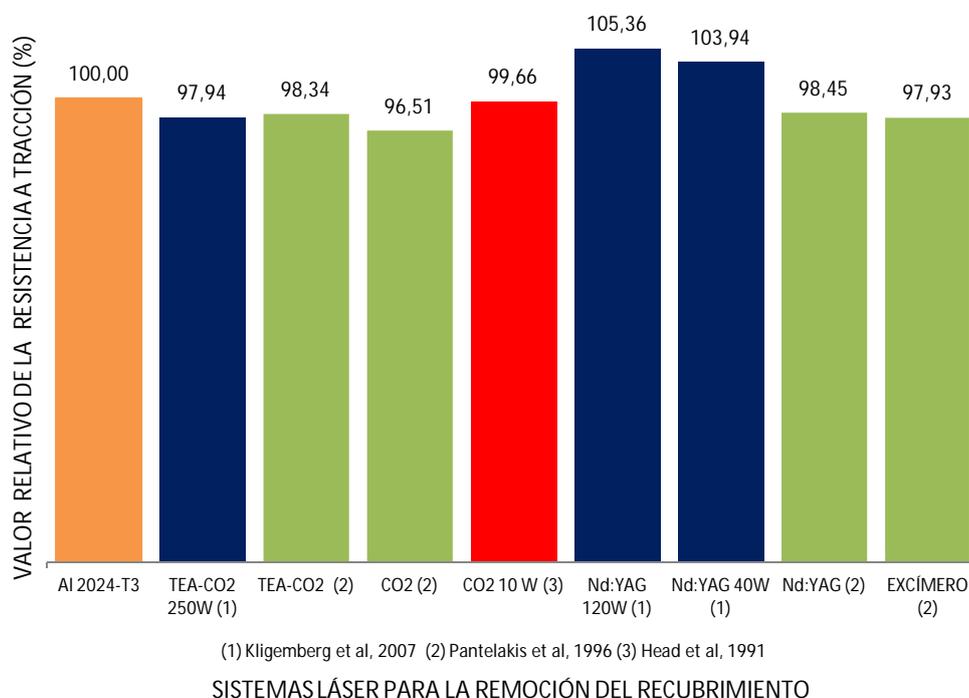


Figura 4.37 Valor relativo de la resistencia a tracción de la aleación Al2024 T3 después de al menos tres ciclos de remoción por láser (Fuente: elaboración propia)

Para la otra aleación ensayada Al 7075 T6 se obtienen los siguientes resultados (Figura 4.38).

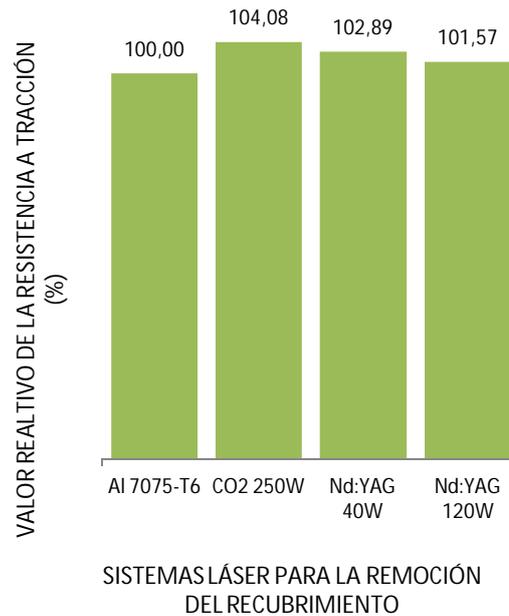


Figura 4.38 Valor relativo de la resistencia a la tracción de la aleación Al 7075 T6 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser [Kligemberg, 2007]

Este comportamiento es similar al detectado para el caso del límite elástico ya que se alcanzan valores en el entorno del 4% superiores al valor de referencia. También se podría indicar que el tratamiento de remoción por láser produce un incremento de la resistencia a tracción.

En definitiva, las variaciones relativas en los valores de la resistencia a la tracción de los sustratos metálicos ensayados se encuentran en el mismo orden que la variación del límite elástico, es decir entre el -4% y el 5%.

También, como se ha indicado, algunos autores estudian las variaciones en el alargamiento porcentual de los sustratos de aluminio tras ciclos de remoción láser.

Se identifican diferencias mucho más acusadas que en las propiedades mecánicas estudiadas con anterioridad. De forma sorprendente en algunas de las configuraciones láser se ha producido un descenso de hasta un 35% en las propiedades del alargamiento (Figura 4.39). Este fenómeno es especialmente detectable en los ensayos realizados por el equipo del profesor Pantelakis con láseres de excímero, Nd:YAG y CO₂. Este mismo autor propone una respuesta a este fenómeno al indicar la posibilidad de inclusión de hidrógeno en la capa superficial del sustrato debido a la descomposición del polímero por el efecto de remoción que pudiera afectar a la microestructura. El alojamiento del hidrógeno en la red cristalina produce un fenómeno de fragilización de la muestra. Se apunta también que debido a que los láseres de excímero actúan en el espectro ultravioleta tienen una acción ablativa del tipo foto-química y, probablemente, esto produce una mayor fijación de hidrógeno y consecuentemente un menor valor del

alargamiento que en los láseres que trabajan en el espectro infrarrojo como los de CO₂ y Nd:YAG cuya acción ablativa es del tipo mecánica-térmica.

En el resto de autores este fenómeno no se atisba y las propiedades de alargamiento tienen un comportamiento completamente distinto. De hecho se aprecian aumentos del alargamiento en el nivel del 9% en Al-2024 T3 y disminuciones del 7% en las aleaciones 7075-T6 sobre el valor de referencia (Figura 4.39 y 4.40).

No existe, por tanto, ningún tipo de modelo común en los ensayos realizado sobre placas de aluminio que nos permitan inferir un comportamiento en las propiedades del alargamiento. Es evidente que las distintas configuraciones de lo láser utilizadas para los ensayos deben ser las causantes de los fenómenos detectados y estas pueden afectar de forma muy acusada a las propiedades del alargamiento.

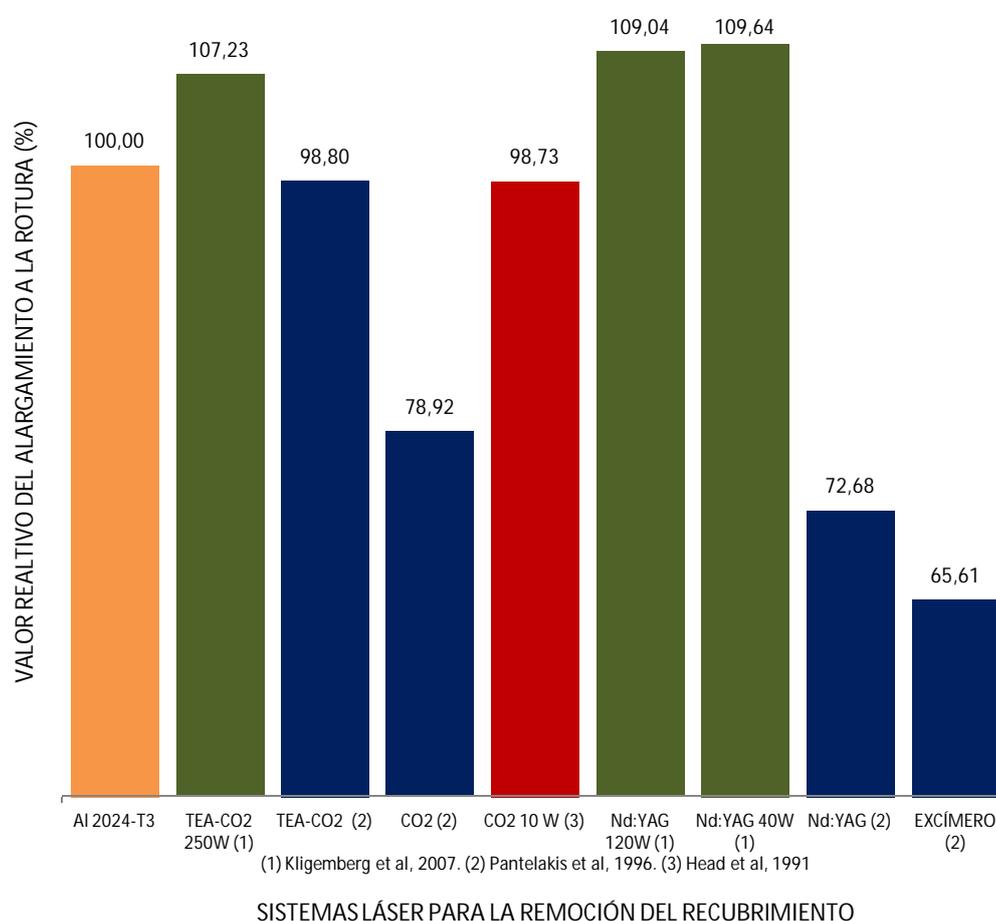


Figura 4.39 Valor relativo del alargamiento a la rotura de la aleación Al2024 T3 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser (Fuente: elaboración propia)

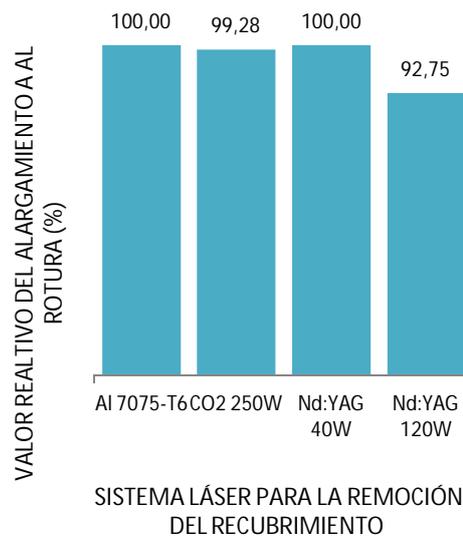


Figura 4.40 Valor relativo del alargamiento porcentual de la aleación Al 7075 T6 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser [Kligemberg, 2007]

En definitiva y como conclusión los datos que se pueden extraer de la literatura científica, referidos a sustratos de aluminio de la serie 2024 T3 y 7075 T6, indican que tanto para el límite elástico como para la resistencia a tracción estas propiedades parecen quedar levemente influidas por los sistemas de remoción láser. Ahora bien, para las propiedades de alargamiento parecen existir fenómenos no identificados con claridad, que producen influencias notables y que pueden llegar a fragilizar el material y producir disminuciones severas de esta propiedad.

4.8 Resumen del capítulo

Se ha presentado los principios y fundamento de los láseres de aplicación en la industria actual, para ello se han analizado los tipos de láser más comunes y sus aplicaciones industriales. De igual modo se han caracterizado los parámetros tecnológicos de los equipos láser y debido al particular interés en esta memoria, se ha tratado de forma más detallada los principios y mecanismos de la ablación láser.

Por último, se ha realizado un estado del arte sobre la acción láser en procesos ablativos centrándose en los ensayos y resultados últimos, pues en este último periodo se aportan los resultados de mayor interés acotando el estudio, de igual forma, a aplicaciones de recubrimientos sobre superficies metálicas.

REFERENCIAS

- [Aboites, 1998] Aboites, V. *El láser 2ª edición*. Edit. Fondo de cultura económica. México. 1998
- [Amnon, 1989] Amnon, Y. *Quantum Electronics* (3ª ed.). Edit. Wiley. 1989
- [Arieli, 2012] Arieli, R; A. Requena, C. Cruz; A. Bastida; J. Zúñiga. *La aventura del láser*. (en línea) Universidad de Murcia. España. 2012 Disponible en web <<http://www.um.es/LEQ/láser/index.htm>> Consultado 1/11/2012
- [Arthur et al, 2008] Arthur, J; Bowman, R; Straw, R. *Robotic Laser Coating Removal System* (en línea). Disponible en web < <http://www.serdp.org/Program-Areas/Weapons-Systems-and-Platforms/Surface-Engineering-and-Structural-Materials/Coating-Removal/WP-200526> > Consultado 2/11/2012
- [Ashidate et al, 1997] Ashidate, S; Obara, M. *Rust and paint stripping from power transmission towers with a pulsed Nd:YAG laser*. XI International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference. 3092. pp 740-743. 1997
- [Bachmann, 2000] Bachmann, F. *High Power Diode Laser Technology and Applications*. In High-Power Lasers in Manufacturing. Edit. Xiangli Chen, Tomoo Fujioka, Akira Matsunawa. Proceedings of SPIE. 3888. 2000
- [Bachmann, 2003] Bachmann, F. *Industrial applications of high power diode lasers in materials processing*. Applied Surface Science. 208. pp 125-136. 2003
- [Bachs, 1988] Bachs, L; Cuesta, J; Carles, N. *Aplicaciones industriales del láser*. Edit. Marcombo. Barcelona. España. 1988
- [Bagdasarovcrystals, 2012] Bagdasarov Crystal Group. *Products* (en línea). Disponible en web < <http://www.bagdasarovcrystals.com/v1/index.php?id=2&sid=16> > Consultado 8/11/2012
- [Basting et al, 2005] Basting, D; Marowsky, G. *Historical Review of Excimer Láser Development*. Excimer Láser Technology. Ed. Springer. 2005.
- [Barletta et al, 2006(a)] Barletta, M; Gisario, A; Taglaferri, V. *Advance in paint stripping from aluminium substrates*. Journal of Materials Processing Technology. 173. pp 232–239. 2006
- [Barletta et al, Barletta, M; Gisario, A. *An application of neural network solutions*

- 2006(b)] *to láser assisted paint stripping process of hybrid epoxy-polyester coatings on aluminum substrates*. Surface & Coatings Technology. 200. pp 6678–6689. 2006
- [Barkusky et al, 2011] Barkusky, F; Bayer, A; Klaus, M. *Ablation of polymers by focused EUV radiation from a table-top laser-produced plasma source*. Appl Phys A. 105. pp 17–23. 2011.
- [Branon et al, 1991] Brannon, J.H, SchoH, D, Kay, E. *Ultraviolet Photoablation of a Plasma-Synthesized Fluorocarbon Polymer*. Applied Physics. A 52. pp 160-166. 1991
- [Brierre, 2009] Brierre, R. *Laser CO2.png* (en línea) Disponible en web<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laser_CO2.png> Consultado 11/02/2013
- [Brygo et al, 2006] Brygo, F; Dutouquet, Ch; Le Guern, F; Oltra, R; Semerok, A; Weulersse, J.M. *Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation*. Applied Surface Science. 252. pp 2131–2138. 2006
- [Burns et al, 1996] Burns, FC; Cain, SR. *The effect of pulse repetition rate on laser ablation of polyimide and polymethylmethacrylate-based polymers*. Journal of Physics D-Applied Physics. 29 (5). pp 1349-1355. 1996
- [Carl Zeiss, 2012] Carl Zeiss S.A. *Láseres oftalmológicos* (en línea) Disponible en web < <http://www.zeiss.es/c12568ef003df8fe/Contents-Frame/5cb6950673bc b88ac12579a30059b76b>> Consultado 8/11/2012
- [CEM DI-025,2003] *Procedimiento DI-025 rugosímetros de palpador*. Centro Español de Metrología. Madrid. 2003
- [Cheng et al, 2010] Cheng, G.X; Kwee, T.J; Tan, K.P; Choo, Y.S; Hong, M.HI. *Laser cleaning of steel for paint removal*. Appl Phys A. 101. pp 249–253. 2010
- [Chuang et al, 1988] Chuang, T.J; Domen, K; Modl, A. *Radical Formation and Surface-Reaction Induced by Laser-Radiation in the Ch2I2-Al System*. Journal of vacuum science & technology a-vacuum surfaces and films. 7 (3). pp 1764-1765. 1989
- [Chung, Wu, 2007] Chung, C.K; Wu, M.Y . *A hybrid CO₂ laser processing for silicon etching*. Optics Express. 15 (12). 2007
- [Clean Laser, 2012] Clean Laser GmbH. *Clean Laser System* (en línea) Disponible en web <<http://cleanlaser.de/wEnglish/produkte/>>

- produktuebersicht.php? navanchor =2110009> Consultado 8-11-2012
- [Cook et al, 2000] Cook, CM; Haake, JM; Zediker, MS; Cryderman, MD. *High power direct diode laser applications and advanced processes*. ICALEO(R) 2000: Proceedings of The Laser Materials Processing Conference, VOL 89, 89: A59-A68. 2000
- [corrdefense.org, 2012] Departamento de Defensa. EE. UU. *Hand Laser Paint Stripping* (en línea). Disponible en web <http://www.corrdefense.org/.../1020Handheld_Láser_Paint_Stripping_Randy%20Straw_HQ_AFM_C-LG.ppt> Consultado 2/11/2012
- [Cottam et al, 1998] Cottam, CA; Emmony, DC; Cuesta, A; Bradley, RH. *XPS monitoring of the removal of an aged polymer coating from a metal substrate by TEA-CO₂ laser ablation*. Journal of Materials Science. 33 (13). pp 3245-3249. 1998
- [Courtouly et al, 2009] Coutouly, J; Deprez, P; Breaban, F; Longuemard, J.P. *Optimisation of a paint coating ablation process by CO₂ TEA laser: Thermal field modelling and realtime monitoring of the process*. Journal of Materials Processing Technology. 209. pp 5730–5735. 2009
- [Cuesta, 2010] Cuesta, A. *Tecnología Láser: Aplicaciones Industriales*. Marcombo. Barcelona. 2010.
- [Csele, 2004] Csele, M. *Fundamentals of Light Sources and Lasers*. Edit. Wiley. 2004
- [Davis, 1996] Davis, C.C: *Lasers and Electro-Optics*. Edit. Cambridge University Press. Nueva York. EE. UU. 1996
- [Dekruif, 2003] Dekruif, D.W. *Industry survey and research of depaint methods*. Aerospace Coatings Removal and Coatings Conference. 2003
- [Ding, 2006] Ding, K. *Laser Shock Peening*. Edit. Woodhead Publishing, Limited Cambridge. Reino Unido. 2006
- [Dornier Luffahrt GmbH, 1996] Dornier Luffahrt. *New techniques for paint removal*. Project n°: BE 5107-92. Contract n°: BRE2-CT92-0151. Unión Europea. 1996
- [Duarte, 2003] Duarte, F.J. *Tunable Laser Optics*. Elsevier-Academic. Nueva York. EE. UU. 2003.
- [Dupont et al, 1995] Dupont, A; Caminat, P; Bournot, P; Gauchon, Jp. *Enhancement of Material Ablation Using 248, 308, 532, 1064 Nm Laser-Pulse With a Water Film on The Treated Surface*. Journal of Applied Physics.

- 78 (3). pp 2022-2028. 1995
- [Fepa-abrasives, 2012] FEPA. *Federation of European Producers of abrasives* (en línea). Disponible en web <<http://www.fepa-abrasives.org>> Consultado 9/11/2012
- [Frauenpreiss, 2003] Frauenpreiss, T. *CO₂ Lasers: The industrial workhorse*. The Photonics Handbook. pp 202-204. 2003
- [Freiwald et al, 1998] Freiwald, D; Peebles, H; Case, R. *Industrial laser-based coatings removal systems*. SPIE Conference on High-Power Laser Ablation. Santa Fe. Nuevo Mexico. 1998
- [Galantucci et al, 1997] Galantucci, LM; Gravina, A; Chita, G; Cinquepalmi, M. *An Experimental Study of Paint-Stripping Using an Excimer Laser*. Polymers & Polymer Composites. 5 (2). pp 87-94. 1997
- [Gaspard et al, 2008] Gaspard, S; Oujja, M. *Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints*. Applied Surface Science. 255. pp 2675–2681. 2008
- [George et al, 2009] George, S; Leraas, J; Langford, S; Dikison, J.T. *Interaction of 157-nm excimer laser radiation with fluorocarbon polymers*. Applied Surface Science. 255. pp 9558–9561. 2009
- [Geusic et al, 1964] Geusic, J. E.; Marcos, H. M.; Van Uitert, L. G. *Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*. Applied Physics Letters. 4 (10). pp 182. 1964
- [Gobernardo et al, 1997] Gobernardo Mitre, I; Prieto, AC; Zafiropulos, V; Spetsidou, Y; Fotakis, C. *On-line monitoring of laser cleaning of limestone by láser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence*. Applied Spectroscopy. 51 (8). pp 1125-1129. 1997
- [Godard et al, 1994] Godard, B; Murer, P; Stehle, M; Laborde, P; Bonnet, J; Pigache, D. *1-Kw Excimer-Laser (10j X 100hz)*. Applications Annales de Physique. 19 (5). pp 203-204 Suppl. 1994
- [Gómez et al, 2006] Gómez, C; Costela, A; García Moreno, I; Sastre, R. *Comparative study between IR and UV laser radiation applied to the removal of graffiti on urban buildings*. Applied Surface Science 252. pp 2782–2793. 2006.
- [Gordon et al, 2007] Gordon, P; Balogh, B; Sinkovics, B. *Thermal simulation of UV laser ablation of polyimide*. Microelectronics Reliability. 47. pp 347–353. 2007

- [Guía GUM, 2010] BIPM-Bureau International des Poids et Mesures-. Trad. Centro Español de Metrología. *Guía GUM* (en línea). Disponible en web < <http://www.cem.es/sites/default/files/gum20digital1202010.pdf>> Consultado 2/11/2012
- [Grojo et al, 2007] Grojo, D, Cros, A. *Experimental investigation of ablation mechanisms involved in dry laser cleaning*. Applied Surface Science. 253. pp 8309–8315. 2007
- [Haake et al, 2004] Haake, J.M; Zediker, M.S; Zadiker, M.S. *High power direct diode laser successes*. High-Power Diode Laser Technology and Applications II. 5336. pp 107-115. 2004
- [Hall et al,1962] Hall, R.N; Fenner, G.E; Kingsley, J.D; Soltys, T.J; Carlson, R.O. *Coherent Light Emission From GaAs Junctions*. Physical Review Letters 9 (9). pp 366-368. 1962
- [Head et al, 1991] Head, J.D; Niedzielski, J.P. *Laser paint stripping*. Final Report. Wright-Patterson Air Force Base. Ohio. EE. UU. 1991
- [Hua et al, 2004(a)] Hua, M; Shi, X, Cheund, E; Yuan, W. *Limit analysis for laser removal of micron contaminant colloidal silicon dioxide particles from the super-smooth optical glass substrate by pulse Nd:YAG laser*. Optics & Laser Technology. 37. pp 9-20. 2004
- [Hua et al, 2004(b)] Hua, M; Shi, X, Cheund, E; Yuan, W. *Laser removal of micron contaminant colloidal refractory and poor laser absorption particles from super-smooth optical substrate*. Journal of Materials Processing Technology 153–154. pp 1074–1080. 2004
- [Iga, 1994] Iga, K. *Fundamentals of Laser Optics*. Edit. Plenum Press. Nueva York. EE. UU. 1994.
- [Ion, 2005] Ion, J.C. *Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application*. Edit. Butterworth-Heinemann. 2005
- [Itina et al, 2004] Itina, T.E; Hermann, J; Delaporte, Ph; Sentis, M. *Modeling of metal ablation induced by ultrashort laser pulses*. Thin Solid Films. 453 –454. pp 513–517. 2004
- [Jain et al,1982] Jain, K; Wilson C.G; Linb B.J. *Ultrafast deep-UV lithography with excimer laser*. IEEE Electron Device Lett. Vol. EDL-3. pp 53. 1982:
- [Jain, 1990] Jain, K. *Excimer Laser Lithography*. SPIE Press. Bellingham. EE. UU. 1990

- [Jercezek et al, 2004] Jezersek, M; Milani, M. *Real-time optodynamic monitoring of pulsed laser decoating rate*. Ultrasonics. 42. pp 37–41. 2004
- [kalipedia, 2012] Grupo Prisa. *Los semiconductores*.(en línea)Disponible en web http://www.kalipedia.com/tecnologia/tema/electronica/teoria-bandas.html?x=20070822klpington_123.Kes&ap=3>Consultado 11/02/2012
- [Kane, 2007] Kane, D.M *Laser Cleaning II*. Edit. World Scientific. Nueva York. EE. UU. 2007
- [Kim et al, 2001] Kim, Y.H, et al. *Interaction of beam and coated metals at high power continuous irradiation*. Optics and Lasers in Engineering. 49. pp 780–784. 2011
- [Kligemberg et al, 2007] Klingenberg M; Debora, A. *Transitioning laser technology to support air force depot transformation needs*. Surface & Coatings Technology. 202. pp 45–57. 2007
- [Koechner, 1992] Koechner, W. *Solid-State Laser Engineering*. 3ª Ed. Edit. Springer-Verlag. 1992
- [Kopf et al, 1991(a)] Kopf, P; Pichon, D; Little, Ar. *Paint removal from composites and protective coating development. Final Report*. Wright-Patterson Air Force Base. Ohio. EE.UU. 1991.
- [Kopf et al, 1991(b)]. Kopf, P; Cheney, J; Jhon, M; Little, Ar et al. *Automated laser depainting of aircraft survey of enabling technologies. Final Report*. Wright-Patterson Air Force Base. Ohio. EE. UU. 1991.
- [Küper et al, 1989] S. Küper, M. Stuke. *UV-Excimer-Láser Ablation of Polymethylmethacrylate at 248 nm: Characterization of Incubation Sites with Fourier Transform IR- and UV-Spectroscopy*. Applied Physics. 54(4). 1989
- [Lafargue et al, 1998] Lafargue, P.E; Chaoui, N. Millon, E; Muller, J.F; Derule, H; Popadenec, A. *The laser ablation/desorption process used as a new method for cleaning treatment of low carbon steel sheets*. Surface and Coatings Technology. 106. pp 268–276. 1998
- [Laserline, 2012] Laserline GmbH. *Aplicaciones de diodo láser* (en línea) Disponible en web < <http://www.laserline.de/diodo-laser-es/procesamiento-de-materiales-por-laser.html>> Consultado 8/11/2012
- [Latham et al, 2000] Latham, W.P, et al. *Applications of the Chemical Oxygen-Iodine*

- Laser*. SPIE Vol. 3887. Edit. Wayne Solomon. 2000
- [Laufer, 1996] Laufer, G. *Introduction to Optics and Lasers in Engineering*. Edit. Cambridge University Press. Cambridge. Nueva York. 1996
- [Lee et al, 1999] Lee, J.M; Watkins, K.G; Steen, M. *Free surface damage expert control of laser cleaning*. Procde ICALCO-99 (Laser Institute of America). pp 128-133. EE. UU. 1999
- [Leisher et al, 2012] Leisher, P. *Commercial High-Efficiency 885-nm Diode Lasers* (en línea) Disponible en web <http://www.nlight.net/nlight-files/file/technical_papers/SSDLTR%202009%20High%20Efficiency%20885%20nm%20Diode%20Lasers.pdf> Consultado 25/10/2012
- [Lovoi, 1994] Lovoi, P. *Laser paint stripping offers control and flexibility*. Laser Focus World. pp 74-78. 1994.
- [Li et al, 1996] Li, L; Lawrence, J; Spencer, JT. *Materials processing with a high power diode laser*. ICALCO'96 - Proceedings of the Laser Materials Processing Conference. 81. E38-E47. 1996
- [Li et al, 2001] Li, T; Lou, Q. *Selective removal of cobalt binder in surface ablation of tungsten carbide hardmetal with pulsed UV laser*. Surface and Coatings Technology. 145. pp 16-23. 2000
- [Li, 2000] Li, L. *The advances and characteristics of high-power diode laser materials processing*. Optics and Lasers in Engineering. 34. pp 231-253. 2000
- [Litchfield et al, 2006] Litchfield, R.E; Critchlow, G.W; Wilso, S. *Surface cleaning technologies for the removal of crosslinked epoxide resin*. International Journal of Adhesion & Adhesives. 26. pp 295–303. 2006
- [Liu et al, 1998] Liu, K; Garmire, E; Phipps, C. *Predicting Laser Coating Removal Rates*. SPIE Conference on High-Power Laser Ablation. Santa Fe. Nuevo Mexico. 1998
- [Magyar et al, 2003] Magyar, J; Sklyarov, A. *Silicon dioxide thin film removal using high-power nanosecond lasers*. Applied Surface Science. 207. pp 306–313. 2003
- [Maiman, 1960] Maiman, T.H. *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature. 187 (4736). pp 493–494. 1960
- [Mao, 2005] Mao, S. *Laser ablation*. Fundamentals & Applications. (en línea).

- Disponible en web <<http://www.jlab.org/FEL/LPC/05lpc-mao.pdf>> Consultado 26/10/2012
- [Méndez, 2009] Méndez, N. *Láser de CO₂ aplicaciones en corte y grabado*. Universidad Autónoma Metropolitana. México. 2009 (en línea). Disponible en web <http://docencia.izt.uam.mx/mfg/láseres1/material_adicional/co2/pagwebláseresCO_2.html> Consultado 01/11/2012.
- [Miller et al, 1998] Miller, J.C; Haglund, R.F. *Laser Ablation and Desorption*. Edit. Academic. Nueva York. EE. UU. 1998
- [Mongelli et al, 2005] Mongelli, G; Marqusee, J; Pellerin, C. *Portable Handheld Láser Small Area supplemental Coatings Removal System*. U.S. Department of Defense. Wright-Patterson AFB. Ohio. EE. UU. 2005
- [Molpeceres et al, 1996] Molpeceres, J.L; Tomás, M.J; Pérezk, B; Lear, L. *Recubrimientos superficiales con láseres de diodos de alta potencia*. (en línea) Disponible en web <<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>> Consultado 2/11/2012
- [Naguy et al, 2009] Naguy, T; Straw, R. *Laser Technology for Aerospace Maintenance and Sustainment Applications*. Laboratorio de investigación de la Fuerza Aérea. EE. UU. 2009
- [Nathan et al, 1962] Nathan, M. I; Dumke, W.P; Burns, G; Eneldo, F.H; Lasher, G. *Stimulated Emission of Radiation from GaAs p-n Junctions* Applied Physics Letters. 1 (3). 1962
- [Oliver et al, 1992]. Oliver, W.C., Pharr, G.M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J. Mater. Res. 7. pp 1564-1583. 1992.
- [Orza, 1998] Orza, J.M *Una introducción a las aplicaciones industriales de los láseres. Aspectos económicos y nuevos desarrollos*. Rev. Metal. 34(2). 1998.
- [Otra et al, 1996] Otra, R; Yavas, O; Cruz, F; Bouillon, J.P, Sartori, C. *Modelling and diagnostic of pulsed laser cleaning of oxidized metallic surfaces*. Applied Surface Science. 96-98. pp 484-490. 1996
- [Palafox et al, 2003] Palafox, G. N; Wicker, R; Elkins, C. *Rapid in-vitro physiologic flow experimentation using rapid prototyping and particle image velocimetry*. 2003 Summer Bioengineering Conference. 419. 2003

- [Pantelakis et al, 1996] Pantelakis, S; Kermanidis, Th; Haidemenopoulus, G.N. *Mechanical behavior of 2024 A1 alloy specimen subjected to paint stripping by laser radiation and plasma etching*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 25. pp 139-146. 1996
- [Pantelakis et al, 1998] Pantelakis G; Haidemenopoulos, G.N. *Effect of novel paint removal processes on the fatigue behavior of aluminum alloy 2024*. Surface and Coatings Technology. 106. pp 198–204. 1998
- [Park et al, 1995] Park, H; Grigoropoulos, C; Leung, W; Tam, A. *A Practical Excimer Laser-Based Cleaning Tool for Removal of Surface Contaminants*. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology-Part A. 17 (4). pp 631-643. 1995
- [Patel, 1964] Patel, C.K. *Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂*. Physical Review.136(N ó 5A).p p. A1187–A1193. 1964
- [Pavel et al, 2011] Pavel, N; Tsunekane, M; Taita, T. *Composite, all-ceramics, high-peak power Nd:YAG/Cr4+:YAG monolithic micro-laser with multiple-beam output for engine ignition*. Optics Express. 19 (10). pp 9378–9384. 2011
- [Peligrad et al, 2000] Peligrad, A; Schmidt, M; Li, L; Spencer, J.T. *Ash characteristics in controlled diode laser pyrolysis of chlorinated rubber*. Optics & Laser Technology. 32. pp 49-57. 2000.
- [Pezzeti et al, 1998] Pezzeti, F, Riva, F. *Procedimiento para eliminar recubrimientos a base de resinas fluorocarbúricas*. Patente España 2109047. Int. Cl.:B23K /00. Asignado a Smalti Riva S.p.A. 1998.
- [Prinsloo et al, 2007] Prinsloo, F.J; Van Heerden, S.P; Ronander, E. *Efficient TEA CO₂ laser based coating removal system*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 6346. 2007.
- [Raiber et al, 1995] Raiber, A; Plege, B; Holbein, R; Callies, G; Dausinger, F; Hugel, H. *Paint-Stripping With A Xecl-Laser - Basic Research And Processing Techniques*.Tenth International Symposium On Gas Flow And Chemical Lasers. 2502. pp 670-675. 1995
- [Rauth et al, 2007] Rauh, M; Ihlemann, J, Koch, A. *Laser surface roughening of PTFE for increased bonding strength*. Appl. Phys. A 88. pp 231–233. 2007
- [Reutzels, 1999] Reutzels, E.W; Sills, C.A. *And investigation of laser based coating removal*. Procede ICALEO-99 (Laser Institute of America). pp 138-

144. EE. UU. 1999
- [Roberts, 2004] Roberts, DE. *Pulsed laser coating removal by detachment and ejection*. Applied Physics A-Materials Science & Processing. 79 (4-6). pp 1067-1070. 2004
- [Rode et al, 2008] Rode, A.V; Freeman, D. *Scanning the laser beam for ultrafast pulse laser cleaning of paint*. Appl Phys A. 93. pp 135–139. 2008
- [Rofin, 2012 (a)] Rofin. Slab Láser. Rofin (en línea) Disponible en web <http://www.rofin.com/en/products/co2_lasers/slab_láser/> Consultado 8/11/2012
- [Rofin España, 2012] Rofin España. *Marcado láser* (en línea) Disponible en web <<http://www.rofin.es/es/aplicaciones/marcado-láser/>> Consultado 8/11/2012
- [Rubahn, 1999] Rubahn, H.G. *Laser applications in surface science and technology*. Edit. Jon Wiley & Sons. Reino Unido. 1999
- [Rybczynski et al, 2005] Rybczynski, I, et al. *Evaluation of Laser De-Painting System*. Department of the Air Force. EE. UU. 2015
- [Schmidt et al, 1999] Schmidt, M; Li ,L; Spencer, J; Key, P. *A comparative study of the effects of laser wavelength on laser removal of chlorinated rubber*. Applied Surface Science. 138–139. pp 418–423.1999.
- [Schmidt et al, 2000] Schmidt, M; Li, L Spencer, J. *Ablation of a chlorinated rubber polymer and TiO ceramic mixture with a Nd:YAG laser*. Applied Surface Science. 154–155. pp 53–59. 2000
- [Schmidt et al, 2003] Schmidt, M.J; Li, L; Spencer; J.T. *An investigation into the feasibility and characteristics of using a 2.5 kW high power diode laser for paint stripping*. Journal of Materials Processing Technology. 138. pp 109–115. 2003
- [Schmidt, 2001(a)] Schmidt, M.J; Li, L; Spencer, J.T. *Removal of chlorinated rubber coatings from concrete surfaces using an RF excited CO₂ laser*. Journal of Materials Processing Technology. 114 (2). pp 139-144. 2001
- [Schmidt, 2001(b)] Schmidt, M.J; Li, L; Spencer, J.T. *Removal of chlorinated rubber coatings from concrete surfaces using a 120-W high power diode laser*. Surface & Coatings Technology. 141 (1). pp 40-47. 2001
- [Schroeder et al, 1998] Schroeder, K; Schuocker, D. *Ultra-high-power lasers and their industrial applications*. Lasers Physics, 8 (1). pp 38-46. 1998

- [Schuöcker, 1999] Schuöcker, D. *High Power Lasers' in Production Engineering*. World Scientific Pub. 1999
- [Schuocker et al, 2007] Schuocker, GD; Bielak, R. *Laser ablation and competitive technologies in paint stripping of heavy anti-corrosion coatings*. XVI International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers. 6346. pp 34633-34633. 2007.
- [Schweizer et al, 1995] Schweizer, G; Werner, L. *Industrial 2 kW Teal CO₂ Laser for Paint Stripping off Aircraft*. Bohn, WI; Hugel, H. Tenth International Symposium On Gas Flow And Chemical Lasers. 2502. pp 57-62. 1995
- [Silfvast, 1996] Silfvast, W.T. *Lasers Fundamentals*. Edit. Cambridge University Press .1996
- [Shin et al, 2007] Shin, B.S; Oh, J.Y; Sohn, H. *Theoretical and experimental investigations into laser ablation of polyimide and copper films with 355-nm Nd:YVO₄ laser*. Journal of Materials Processing Technology. 187–188. 2007
- [Schmitz, 1991]. Schmitz, W. *CO₂ Pellet Blasting for Paint Stripping/Coatings Removal*. First Annual International Workshop on Solvent Substitution. U.S. Department of Energy and U.S. Air Force. Phoenix. Arizona. EE. UU. pp. 11-13. 1991
- [Silfvast, 2004] Silfvast, W. *Laser fundamentals. Second edition*. Edit. William T. Silfvast. EE. UU. 2004
- [Srinivasan et al, 1988(a)] Srinivasan, R; Braren, B. *Influence of Pulse Width on Ultraviolet-Laser Ablation of Poly (Methyl Methacrylate)*. Applied Physics Letters. 53 (14). pp 1233-1235. 1988
- [Srinivasan et al, 1988(b)] Srinivasan, R; Sutcliffe, E; Braren, B. *Ablation and Etching of Polymethylmethacrylate by Very Short (160 Fs) Ultraviolet (308 nm) Laser-Pulses*. Applied Physics. 51 (16). pp 1285-1287. 1987
- [Stauter et al, 1996] Stauter; C; Fontaine, J; Engel, Th. *Real-time determination of the amount of removed material during short pulses laser micromachining*. Applied Surface Science. 96-98. pp 522-527. 1996
- [Stollenwerk et al, 1999] Stollenwerk, J; Hoffmann, HD; Ortmann, J; Bonati, G; Schmdt,G; Wisenbach,K; Propawe, R; Haas, C.R. *High speed removal and structuring of surfaces in the automotive industry with a new diode pumped high average power Q -Switch solid state laser*

- source. Christensen, P. ICALEO (R)'99: Proceeding Of The Laser Materials Processing Conference. 87(1-2). pp B19-B27. 1999
- [Sundar et al, 2009(a)] Sundar, M; Mativenga, P.T; Li, L; Crouse, P.L. *Laser removal of TiN from coated carbide substrate*. Int J Adv Manuf Technol. 45. pp 1169–1178. 2009
- [Sundar et al, 2009(b)] Sundar, M; Whitehead, Mativenga, P.T, Li, L, Cooke, K.E. *Excimer láser decoating of chromium titanium aluminium nitride to facilitate re-use of cutting tools*. Optics & Laser Technology. 41. pp 938–944. 2009
- [Svelto, 1998] Svelto, O. *Principels of laser. Fourth edition*. Edit. Plenum Pres. Nueva York. EUA. 1998
- [Tam et al, 1998] Tam, A; Park, H; Grigoropoulos, C *Laser cleaning of surface contaminants*. Applied Surface Science. 127. pp 721–725. 1998
- [Tenney et al, 1996] Tenney, D; Holiday, J; Keranem, D. *Final report on laser paint removal*. Joint Policy Coordinating Group On Depot Maintenance. Tasking Directive 1-90. Navy ALPS. EE. UU. 1996
- [Trump, 2012(a)] Trump Inc. *Trum Laser Technology* (en línea) Disponible en web <http://www.trumpf-láser.com/en/products/co2-lásers_axial-flow-lásers/truflow-12000-w.html> Consultado 8/11/2012
- [Tsunemi et al, 1996] Tsunemi, A; Hagiwara, K; Saito, N; Nagasaka, K; Miyamoto, Y; Suto, O; Tashiro, H. *Complete Removal off Paint from Metal Surface by Ablation With A TEA CO₂ laser*. Appl. Phys. A 63. pp 435-439. 1996
- [Tsunemi et al, 1998] Tsunemi, A; Endo, A; Ichishima, D. *Paint removal from aluminum and composite substrate of aircraft by laser ablation using TLA CO₂ lasers*. Ed .Phipps, CR. High Power Laser Ablation, 1-2. 3343. pp 1018-1022. 1998
- [Vounisou et al, 2010] Vounisiou, P; Selimis, A; Tserevalakis, G; Melessanaki, K; Poli, P; Filippidis, G; Beltsios, G; Georgiu, S; Fotakis, C. *The use of model probes for assessing in depth modifications induced during láser cleaning of modern paintings*. Appl Phys A. 100. pp 647–652. 2010
- [Walter, 2000] Walter, C. *Short pulse laser removal of organic coatings*. High-Power Laser Ablation III. Edit Proceedings of SPIE. 4065. 2000
- [Wang et al, 2003(a)] Wang, Z.B, Hong, M.H; Lu, Y.F; Wu, D.J; Lan, B; Chong, T.C. *Femtosecond laser ablation of polytetra-fluoroethylene Teflon in*

- ambient air*. J. Appl. Phys. 93(10- 15). pp 6375-6380. 2003
- [Wang et al, 2003(b)] Wang, Z, Zeng, X; Huang, W. *Parameters and surface performance of laser removal of rust layer on A3 steel*. Surface and Coatings Technology. 166. pp 10–16. 2003
- [Wilson et al, 1987] Wilson, J; Hawkes, J.F.B. *Lasers: principles and applications*. Prentice Hall International Series in Optoelectronics. 1987
- [Wikipedia, ablación láser, 2012] Wikipedia. *Ablación láser* (en línea) Disponible en web <http://es.wikipedia.org/wiki/Ablaci%C3%B3n_l%C3%A1ser#Referencias> Consultado 26/10/2012
- [Wiki-laser ablation, 2013] Wikipedia. *Ablation laser* (en línea) Disponible en web http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_ablation>Consultado 12/12/2013
- [Wolf et al, 2009] Wolf, K, Krincher, R; Ermalovich, J. *Laser Strip: A Portable Hand-Held Laser Stripping Device for Reducing VOC, Toxic and Particulate Emissions*. Institute for Research and Technical Assistance, IRTA. EE. UU. 2009
- [Yacobi, 2003] Yacobi, B.G. *Semiconductor materials: an Introduction to basic principles*. Edit. Springer. 2003
- [Yung et al, 2002] Yung, K.C; Zeng, D.W; Yue T.M. *High repetition rate effect on the chemical characteristics and composition of Upilex-S polyimide ablated by a UV Nd:YAG laser*. Surface and Coatings Technology. 160. pp 1-6. 2002
- [Zapka et al, 1991] Zapka, W; Tam, A.C; Ziemlich, W. *Laser Cleaning of Wafer Surfaces and Lithography Masks*. Microelectronic Engineering. 13. pp 547-550. 1991
- [Zapka et al, 1993] Zapka, W; Ziemlich, W. *Laser cleaning removes particles from surfaces*. Microelectronic Engineering. 20. pp 171-183. 1993
- [Zehavi et al, 1981] Zahavi, J; Schmitt, G. *Solid particle erosion of polymeric coatings*. Wear. 71. pp 191-210. 1981
- [Zhou et al, 2002]] Zhou, X; Imasaki, K, et al. *Estimation of Laser Ablation Surface Cleaning Efficiency*. International Journal Advance Manufacturing Technology. 19. pp 642–645. 2002
- [Zhou et al, 2001(a)] Zhou, X; Imasaki, K; Furukawa, H. *Simulation study and experiment on laser-ablation surface cleaning*. Optics & Laser. Technology. 33. pp 189–194. 2001

- [Zhou et al, 2001(b)] Zhou, X; Imasaki, K; Furukawa, H; Umino, H; Sakagishi, K; Nakai, S. Yamanaka, C. *A study of the surface products on zinc-coated steel during laser ablation cleaning*. Surface and Coatings Technology. 137. pp 173-174. 2001
- [Zhou et al, 2005] X.L. Zhou, X.L; Wen, W; Zhang J.S; Sun, D.B et al. *A mathematical model of the removal of gold thin film on polymer surface by laser ablation*. Surface & Coatings Technology. 190. pp 260– 263. 2005

CAPITULO 5

DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 5. Descripción de los experimentos

5.1 Introducción

En este capítulo se describirán los experimentos que se han realizado para realizar el análisis comparativo entre los procesos de eliminación de recubrimientos antiadherentes en superficies metálicas por vía pirolítica y por láser. Se establecerá y discutirá un programa de ensayos.

Igualmente se indicarán y analizarán las limitaciones que se han establecido a la hora de seleccionar los ensayos o experimentos más apropiados para cada caso.

5.2 Justificación de los experimentos

Como se indicó inicialmente el objetivo de esta memoria es establecer un estudio en superficies metálicas que hubieran sido recubiertas con fluoropolímeros y tras la extracción o remoción de los citados recubrimientos por las vías pirolíticas y láser indagar sobre la bondad de los citados sistemas de extracción.

Los recubrimientos fluoropoliméricos que han sido estudiados se han limitado a recubrimientos ricos con FEP y PTFE. Esto es debido a que los dos tipos mencionados cubren de forma adecuada dos tipologías de recubrimientos de fluoropolímeros con cualidades distintas. Por un lado los recubrimientos con PTFE están formados por sistemas multicapas que oscilan en espesores entre 10-40 μm . Se trata habitualmente de formulaciones resueltas por medio de dispersiones acuosas que son aplicadas por sistemas de rociado convencional y en los que la capa final, rica en PTFE, polimeriza a modo de difusión superficial, similar a un proceso de sinterización, sin formar un film [Drobny, 2005] [McKeen, 2006].

Los recubrimientos fluoropoliméricos con FEP o con PFA son en la actualidad resueltos, de igual modo, con sistemas multicapa pero, preferiblemente, la capa final rica en fluoropolímero es aplicada en polvo. Tanto los fluoropolímeros con PFA o con FEP forman un film o lámina en la capa final y, por ello, son considerados termoplásticos, más típicamente. Los espesores de los recubrimientos terminados con FEP o PFA son de igual magnitud entre sí y, en general, de dos a tres veces o más superiores a los obtenidos con PTFE. Un recubrimiento típico en FEP o PFA tiene un espesor entre 60-100 μm ,

dependiendo de la aplicación. Entre ambos tipos de recubrimientos, FEP y PFA, la diferencia sustancial se obtiene por la capacidad de alcanzar más altas temperaturas en el PFA que en el FEP. No obstante los procedimientos de extracción, tanto por vía pirolítica como mediante láser, no tienen diferencias apreciables pues estos dependen, en gran proporción, del color de la capa final y también del espesor [Pezzeti et al 1998] [Kligenberg et al, 2007] [Wolf et al, 2009]. Los formuladores que suministran las capas intermedias de los recubrimientos fluoropoliméricos en FEP y PFA, los que realmente dan color al recubrimiento pues el film de FEP ó PFA es transparente, acostumbran a aplicar los mismos colores. En definitiva no cabe esperar diferencias de importancia en los procedimientos de extracción de los recubrimientos de FEP o PFA, por ello se ha aplicado el estudio únicamente a uno de ellos. Las conclusiones obtenidas para, en este caso el FEP, podrían se extrapoladas a la remoción del PFA.

En cuanto al sustrato metálico seleccionado para los ensayos debe indicarse que los materiales metálicos usualmente recubiertos son aleaciones ligeras de aluminio, aceros al carbono y aceros inoxidable. Existe también una importante aplicación en aceros recubiertos con capas delgadas de aluminio [Acelor, 2012]. Otros materiales metálicos pueden ser recubiertos con fluoropolímeros pero los son en mucha menor medida (entre ellos, fundiciones de hierro, aleaciones de magnesio y, rara vez, aleaciones de cobre).

Es conocido que la influencia de la remoción pirolítica se basa fundamentalmente en la temperatura necesaria para la degradación térmica del recubrimiento. En este caso, se deben alcanzar valores próximos a 500 °C [McKeen, 2006] [Ebnesajjad, 2004]. Los sustratos metálicos de acero al carbono o de acero inoxidable sometidos a estas temperaturas no producen afecciones en las propiedades mecánicas de los mismos de magnitud relevante. No obstante en las aleaciones ligeras de aluminio es previsible que la influencia de la degradación térmica tenga mayor importancia pues la temperatura de fusión del aluminio puro es de 660 °C. Efectos similares cabe esperar por la aplicación láser pues es conocido que tras la ablación puede aparecer una afección térmica, mecánica e incluso química [Mongelli et al, 2005] [Miller et al, 1998] [Mao , 2005], que previsiblemente será de mayor relevancia en la aleaciones ligeras que en los aceros.

Por todo ello, y en definitiva, se seleccionó una aleación representativa de aluminio para realizar el estudio comparativo que se plantea en esta memoria. La experiencia acumulada desde hace más de 20 años, como aplicador de recubrimientos antiadherentes fluoropoliméricos, de la sociedad Técnicas y Materiales Antiadherentes de Córdoba S.L, en la cual participa el autor de esta memoria desde su fundación, ha permitido seleccionar la aleación ligera de aluminio de uso más común para estos recubrimientos.

Por último, y tras las conclusiones obtenidas en el capítulo 5, se ha identificado la necesidad de utilizar láseres de media-alta potencia para la ablación de pinturas en la

industria [Kligenberg et al, 2007] [Arthur et al ,2008] [Naguy et al ,2009] [Wolf et al, 2009]. Si bien no existen conclusiones definitivas sobre la selección de la mejor tecnología se ha optado por seleccionar un láser de Nd:YAG, habitualmente utilizado para estos procedimientos, de alta calidad del haz y de potencia máxima de 2000 W. El sistema ha sido implementado en un robot.

En cuanto a la tecnología pirolítica seleccionada se ha optado por un horno eléctrico de túnel o continuo que cuenta con una cinta continua y que permite alcanzar temperaturas de 500 °C.

5.3 Programa de ensayos

Una vez determinados los fluoropolímeros a aplicar y los sustratos metálicos, e identificados los procedimientos de remoción láser y de remoción pirolítica, se han realizado una serie de ensayos o experimentos para estudiar las características de los sustratos y polímeros, la descripción detallada de los métodos de aplicación y remoción y, por último, los ensayos para establecer las diferencias entre los procesos estudiados.

5.3.1 Ensayos de caracterización. Identificación EC n°

Inicialmente se han realizado unos ensayos previos con el objetivo de caracterizar los sustratos y recubrimientos aplicados. Estos ensayos se han identificado por las letras EC, ensayos de caracterización, y un n° del ensayo. En la Tabla 5.1 se indican los mismos.

Tabla 5.1 Ensayos para la caracterización de los sustratos de aluminio y los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE

<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Identificación</i>
Sustrato de aluminio	Composición	EC 1
	Caracterización microestructural (estado de suministro. Condición H34)	EC 2
	Caracterización microestructural (estructura recristalizada. Condición O)	EC 3
	Caracterización de las partículas constituyentes	EC 4
Recubrimientos de FEP y PTFE	Espectrometría de infrarrojos	EC 5
	Caracterización del recubrimiento por microscopia electrónica (SEM)	EC 6
	Microdureza	EC 7
	Dureza lápiz	EC 8
	Ensayo de adhesión. Corte por enrejado	EC 9
	Determinación del color	EC 10

5.3.2 Procedimientos de aplicación-remoción de fluoropolímeros. Identificación PR n°

Para de identificar el procedimiento de aplicación de los recubrimientos fluoropoliméricos, tanto de FEP como de PTFE, así como establecer los datos de remoción, tanto pirolíticos como por vía láser, se han realizado documentos que registran detalladamente estos procesos. Estos documentos se identifican por las letras PR y un n° de ensayo. En la Tabla 5.2 se indican los procedimientos ensayados

Tabla 5.2 Procedimientos de la aplicación y remoción de los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE

<i>Caracterización</i>	<i>Procedimientos</i>	<i>Identificación</i>
Aplicación recubrimiento	Aplicación-Polimerizado PTFE	PR 1
	Simulación Aplicación Polimerizado PTFE	PR 2
	Aplicación-Polimerizado FEP	PR 3
	Simulación Aplicación Polimerizado FEP	PR 4
Remoción recubrimiento	Despolimerizado láser	PR 5
	Despolimerizado pirólisis	PR 6
	Simulación despolimerizado pirólisis	PR 7

Se debe tener en cuenta que algunos de los procedimientos de aplicación y remoción han sido replicados en el laboratorio con el objeto de delimitar las posibles variaciones en los resultados debido al aumento de la incertidumbre de una aplicación industrial. De este modo tanto las curvas de polimerizado y despolimerizado han sido simuladas en las instalaciones de los laboratorios de la Universidad de Córdoba para mejorar la consistencia de los resultados.

5.3.3 Ensayos sobre características de los sustratos o fluoropolímeros en varias fases del ciclo. Identificación del sustrato: ES n°. Identificación de los fluoropolímeros: EFP n°

Para poder realizar un análisis de los procedimientos de extracción por las vías mencionadas, se han seleccionado una serie de placas, chapas o probetas con las que se ha reiterado el proceso de aplicación-remoción de los fluoropolímeros en tres etapas. Se ha estimado, y se ha podido comprobar, que después de repetir el proceso en este número de veces, es posible identificar las tendencias de las propiedades ensayadas.

Los experimentos se centran en determinar la afectación en las propiedades superficiales y mecánicas. Para ello se han elegido una serie de ensayos característicos para valorar

este nivel de afectación. Por un lado la rugosidad y espesor del sustrato y, por otro, las propiedades mecánicas relacionadas con la tenacidad, ductilidad y resistencia. Los ensayos se han identificado con la letra “ES”, ensayos del sustrato, para los ensayos sobre el sustrato y un nº, y en el caso de los ensayos sobre los recubrimientos con “EFP”, ensayo sobre fluoropolímero, y un número. En la Tabla 5.3 se indican los ensayos realizados.

Tabla 5.3. Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser

<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Identificación</i>
Sustrato de aluminio (varias fases)	Rugosidad chapa	ES 1
	Espesor de chapa	ES 2
	Alargamiento porcentual	ES 3
	Limite elástico convencional	ES 4
	Resistencia a tracción	ES 5
	Energía absorbida	ES 6
	Dureza Vickers	ES 7
	Tamaño de grano	ES 8
	Tamaño de partículas	ES 9
Recubrimientos de FEP y PTFE (varias fases)	Rugosidad recubrimiento	EFP 1
	Espesor recubrimiento	EFP 2
	Ángulo de contacto	EFP 3

En cuanto a los ensayos propuestos sobre los recubrimientos aplicados se han realizado aquellos que permitan inferir alguna información de relevancia, bien sobre el proceso en sí de aplicación de los recubrimientos, bien sobre alguna de las propiedades de mayor relevancia que se les exige a estos, como la capacidad de desmoldeo o antiadherencia. Por ello se ha propuesto determinar el espesor de los recubrimientos, la rugosidad de los mismos y el ángulo de contacto.

5.3.4 Procedimientos para elaborar las probetas. Identificación PT nº

Por último se han generado procedimientos para elaborar las probetas necesarias para realizar los ensayos indicados como ES 3, ES 4, ES 5, ES 6, ES 7, ES 8 y ES 9. Estos también se denominan procedimientos para probetas y se identifican con PT, probetas de trabajo, y un nº. Se indican en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Procedimientos para elaborar las probetas de los ensayos ES3 hasta ES7

<i>Procedimientos para elaborar probetas</i>	<i>Identificación</i>
Probeta ensayo de tracción	PT 1
Probeta ensayo energía absorbida	PT 2
Probeta dureza Vickers	PT 3
Probeta ensayo metalográfico	PT 4

5.3.5 Síntesis del programa de ensayo

En conclusión, se distinguen finalmente tres tipos de ensayos: uno destinado a la caracterización y otros dos a la variación de datos en las aptitudes del sustrato o recubrimiento; y dos tipos de procedimientos: unos de aplicación-remoción y otros para la realización de probetas (Tabla 5.5)

Tabla 5.5 Tipos e ensayos y procedimientos establecidos en esta memoria

<i>Ensayos/Procedimientos</i>	<i>Tipo</i>	<i>Identificación</i>
Ensayos de caracterización- EC	Sustrato	EC 1, EC 2, EC 3, EC 4
	Polímero	EC 5, EC 6, EC 7, EC 8, EC 9 y EC 10
Procedimientos de aplicación-remoción- PR	Aplicación	PR 1, PR2, PR3 y PR 4
	Remoción	PR 5, PR 6
Ensayos en el sustrato (varias fases)- ES		ES 1, ES 2, ES 3, ES 4, ES 5, ES 6, ES 7, ES 8, ES 9
Ensayos en el recubrimiento (varias fases)- EFP		EFP 1, EFP 2, EFP 3
Procedimiento elaboración de probetas- PT		PT 1,PT 2,PT 3, PT 4

5.4 Caracterización de los sustratos y recubrimientos. Identificación EC

Se irán describiendo, a continuación, los ensayos a los que han sido sometidos los recubrimientos y sustratos y que son considerados estables, es decir, sin variación destacable, en los diversos ciclos de aplicación y remoción. Estos ensayos son considerados como de caracterización de sustratos y recubrimientos.

A modo de síntesis se indicarán los valores obtenidos, que posteriormente se explicaran, sobre sustratos y recubrimientos utilizados, en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resultados de los ensayos para la caracterización de los sustratos de aluminio y los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE

<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Resultados</i>	<i>Id.</i>
Sustrato de aluminio	Composición	EN- AW-5251 H34	EC 1
	Caracterización microestructural	Estructura de aleación endurecida y deformada. Condición H34	EC 2
		Estructura de grano recocida. Condición O.	EC 3
		Caracterización de las partículas constituyentes: Al(FeMn)S, MgSi	EC 4
Recubrimientos de FEP y PTFE	Espectrometría de infrarrojos	FEP picos de absorbancia en $\nu= 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu= 1153 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu= 983 \text{ cm}^{-1}$ PTFE picos de absorbancia en $\nu= 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu= 1153 \text{ cm}^{-1}$	EC 5
	Caracterización del recubrimiento por microscopia electrónica (SEM)	FEP Aspecto de film. No se aprecia compuestos metálicos PTFE Aspecto heterogéneo con inclusiones metálicas	EC 6
	Microdureza	FEP 28-38 MPa 8 μm , 22 MPa 20 μm PTFE 70 MPa 0,3 μm , 60 MPa a 2 μm	EC 7
	Dureza lápiz	FEP HB-B PTFE 2H-H	EC 8
	Corte por enrejado	FEP Clasificación 0 PTFE Clasificación 0	EC 9
	Determinación del color	FEP RAL 6025 PTFE RAL 9004	EC 10

5.5 Sustrato de aluminio. Composición. Ensayo EC1

Se prepararon 34 paneles de 140x120 mm de 1,2 mm de espesor, por medio del cizallado de chapas comerciales de la aleación de aluminio al magnesio EN AW-5251 H34 según la designación contemplada en la norma UNE-EN 573-3:2009 [UNE-EN 573-3:2009]. Los paneles se numeraron de forma correlativa desde el n° 1 hasta el n° 34. La numeración se efectuó con un puntero eléctrico de forma manual.

Tabla 5.7. Distribución de las placas de Al EN AW-5251 H34 de 140x120, e=1,2 mm

	<i>Remoción vía pirólisis</i>	<i>Remoción vía láser</i>	<i>Control (no recubiertas)</i>
Recubiertas con FEP	N° (1-7)	N° (8-15)	N° 33-34
Recubiertas con PTFE	N° (16-23)	N° (24-32)	

En la Figura 5.1 se muestra una imagen de una de las probetas o paneles de aluminio utilizados.



Figura 5.1 Probetas o paneles de aluminio EN- AW-5251 H34 en estado de recepción

Se crearon dos grupos de 16 paneles para la aplicación de recubrimientos con capas finales ricas en fluoropolímero de PTFE y FEP. Dentro de cada grupo de fluoropolímero se crearon dos subgrupos, uno destinado a la remoción láser y otro a la remoción por pirólisis, formado por 8 unidades en cada caso. Se dejaron dos paneles para el control del material y sus propiedades en estado de suministro.

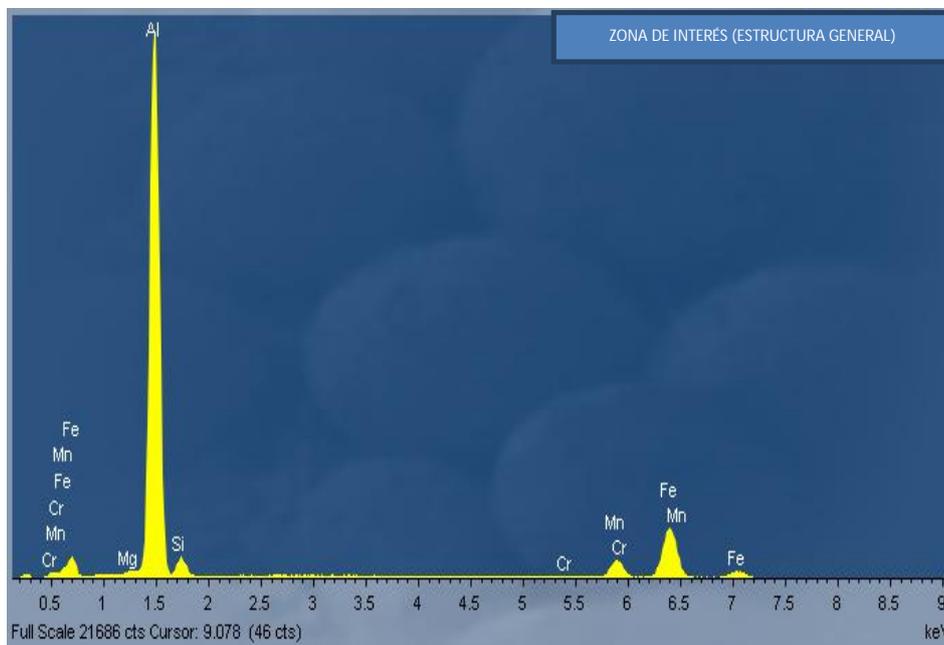


Figura 5.2 Espectro de la estructura general de los paneles analizados

El material utilizado en la presente investigación fue la aleación de aluminio EN-AW 5251 ya que conocido su buen comportamiento a temperaturas relativamente elevadas como las necesarias para la polimerización de los fluoropolímeros. Se verificó la composición de las placas de aluminio por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL

JSM 6300, con un voltaje de aceleración de 20,00 kV y una magnificación de 2300, obteniéndose que los valores fueran coherentes con los que indica la norma UNE 38347:2004 [UNE 38347:2004] para esta aleación. La Figura 5.2 muestra el espectro que se obtiene en el microscopio electrónico y en la (Tabla 5.8) la composición química.

Tabla 5.8 Composición química en peso de los paneles ensayados en este trabajo

Elementos	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Análisis	0,15	0,37	0,07	0,52	1,89	0,02	0,37	0,01	96,59
NORMA UNE 38347	0-0,40	0-0,50	0-0,15	0,1-0,5	1,7-2,4	0-0,15	0-0,15	0-0,15	RESTO

El magnesio es el principal elemento en la aleaciones de aluminio de forja de la serie 5XXX. La solubilidad máxima de magnesio en aluminio es aproximadamente del 2% en peso a temperatura ambiente y del 14,9% en peso a la temperatura de 451 °C. El diagrama binario de fases se muestra en la Figura 5.3 [ASM Handbook, 1998].

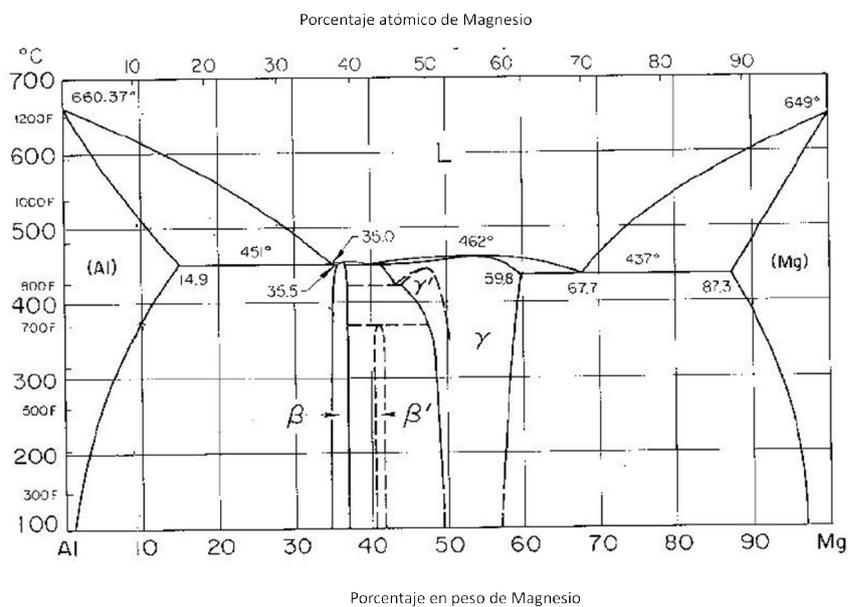


Figura 5.3 Diagrama de fases binario Al-Mg [ASM Handbook, 1998]

Cabe esperar, para el contenido en magnesio de esta aleación, que no se produzca precipitación de la fase β , generalmente como Al_3Mg_2 o Al_8Mg_5 [Hatch, 1984].

Tanto el hierro como el silicio están presentes en cantidades bajas (~ 0,5% en peso de cada uno) como impurezas. Adiciones menores de titanio, cromo, manganeso, cobre y zinc se añaden como aditivos para mejorar la resistencia y propiedades de corrosión. El titanio se añade para que actúe como un refinador de grano [ASM Handbook, 1998].

El material se suministró en forma de chapa de 1,2 mm de espesor y en estado de tratamiento H34. Por definición la condición H34 corresponde al material endurecido por deformación en frío, medio duro, y posteriormente estabilizado por calentamiento durante corto tiempo de 120 °C a 175 °C, para mejorar la ductilidad, estabilizar las

propiedades mecánicas y evitar reblandecimiento por envejecimiento UNE 38347 [UNE 38347, 2004].

5.6 Sustrato de aluminio. Caracterización estructural en estado de suministro. Condición H34. Ensayo EC 2

Para la caracterización estructural se extrajeron por corte con abundante refrigeración tres muestras correspondientes a las secciones: (DL-TL), (TL-NL) y (NL-DL), según se aprecia en la Figura 5.4 de una de las probetas iniciales en estado de suministro.

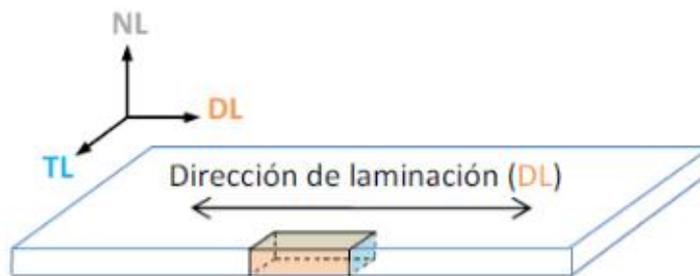


Figura 5.4 Representación esquemática de la orientación de las muestras extraídas

Donde:

- DL Dirección de laminación
- DT Dirección transversal a la de laminación perteneciente a su plano
- DN Dirección normal a la superficie de la pieza laminada

De ellas se prepararon tres probetas metalográficas utilizando resina acrílica de curado en frío, con terminación de pulido hasta sílice coloidal.

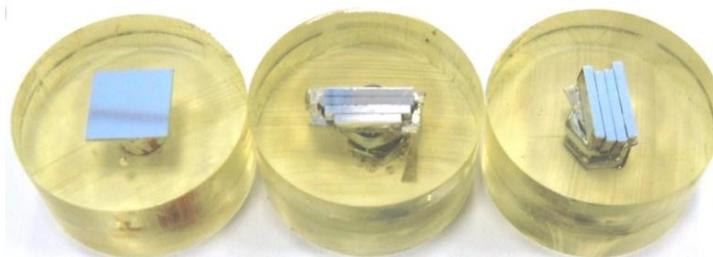


Figura 5.5 Preparación metalográfica de las probetas. De izquierda a derecha: DL= Dirección de laminación, NL= Normal de laminación, TL= Transversal de laminación

La estructura de pulido sin ataque químico (Figura 5.6) muestra una matriz " α ", es decir una solución sólida muy rica de aluminio, y una dispersión de partículas de intermetálicos (utilizando una técnica de iluminación del microscopio con contraste diferencial interdifereencial-DIC).

Las investigaciones microestructurales se llevaron a cabo utilizando el microscopio LeicaTM DMI5000 M, equipado con software de análisis de imagen Zeiss KS300TM.

Muestras del material se cortaron utilizando una cortadora de diamante de velocidad lenta para minimizar la deformación. Posteriormente las muestras se montaron en resina de auto-curado en frío, desbastadas hasta grado 1200 con papel SiC, pulidas con suspensión de diamante de 9 y 3 μm , y una etapa de acabado con pulido final de sílice coloidal en suspensión de 0,05 μm .



Figura 5.6 Micrografía en estado de suminsitro sin ataque químico y pulido

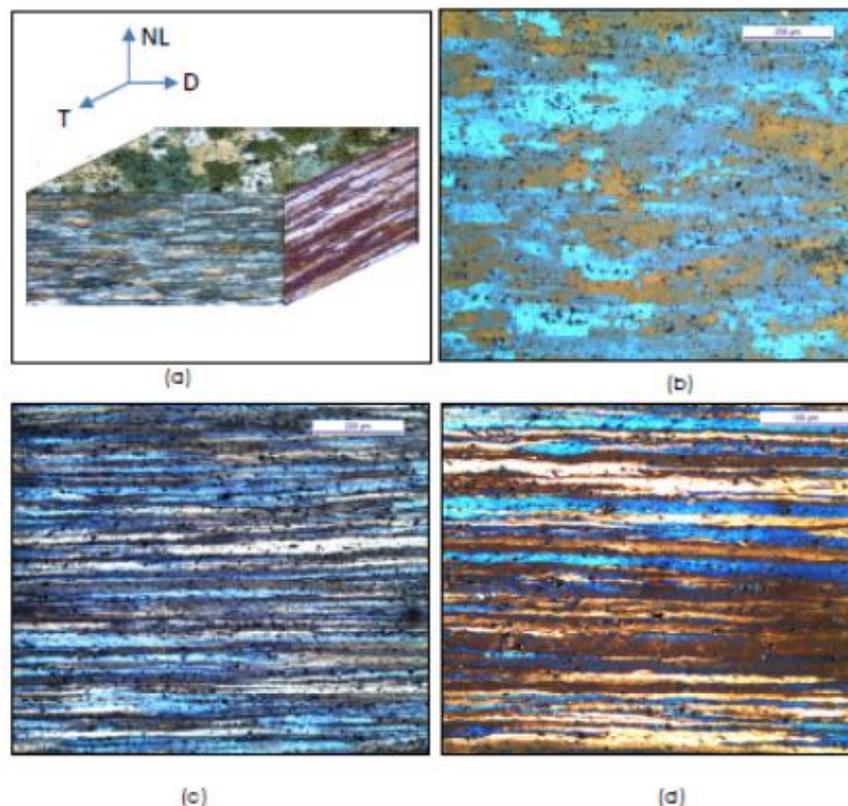


Figura 5.7 Estructura de grano correspondiente al estado de endurecimiento por deformación de recepción. (a) esquema 3D, (b) cerca de la superficie en la sección DL-TL, (c) a mitad del espesor en la sección NL-DL y (d) a mitad del espesor en la sección TL-NL.

La estructura atacada electrolíticamente con reactivo *Barker* a 20 voltios durante 2 minutos (anodizado) con un cátodo de acero inoxidable produce una estructura típica de una aleación endurecida y deformada en frío como la estudiada en este caso. Las

fotografías de la estructura que se muestran en la Figura 5.7 fueron obtenidas con luz polarizada y un filtro sensible.

5.7 Sustrato de aluminio. Caracterización estructural con estructura de grano recristalizada .Condición O. Ensayo EC 3

Como quiera que el material una vez puesto en servicio incorporará los recubrimientos fluoropoliméricos del tipo FEP y PTFE, se debe tener en cuenta la influencia de estos tratamientos de polimerizado en la estructura del sustrato de aluminio.

Para ello se procedió previamente a efectuar diversos tratamientos térmicos, a partir del estado de recepción, para encontrar las temperaturas pico de recristalización para cada aplicación FEP y PTFE. Dichos tratamientos se efectuaron anisotérmicamente, es decir con temperatura variable, en coincidencia con las velocidades de calentamiento, ($^{\circ}\text{C}/\text{min}.$), aplicadas en los procesos reales de polimerizado y que se analizarán más adelante con detalle en el apartado 5.13 y 5.14. Alcanzadas las temperaturas de tratamiento las muestras se enfriaron al aire. Dichos tratamientos se recogen en la siguiente Tabla 5.9.

Tabla 5.9 Velocidad de calentamiento realizada en las probetas para la determinación de las temperaturas de recristalización para la aplicación de PTFE y FEP

<i>Tipo de aplicación</i>	<i>Velocidad de calentamiento [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]</i>	<i>Límite de temperaturas ensayadas [$^{\circ}\text{C}$]</i>
FEP	5	300, 325, 350*
PTFE	22	375, 385, 395*

*Temperaturas pico a las que se observó la microestructura totalmente recristalizada.

Tras los tratamientos aplicados en las condiciones de temperatura y velocidad de calentamiento ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) correspondientes al recubrimiento FEP, la evolución de la estructura de grano se muestra en la Figura 5.8, 5.9(a), 5.9 (b) y 5.10. Se pueda observar con claridad la disminución de la dureza Vickers y la formación de la estructura cristalizada a la temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La simulación de los tratamientos térmicos se efectuó en los laboratorios de tratamientos térmicos de la Universidad de Córdoba. Las precauciones y metodología se detallan en el apartado 5.15. La dureza Vickers se midió en cada probeta. El procedimiento detallado de medición se indica en el apartado 5.19.

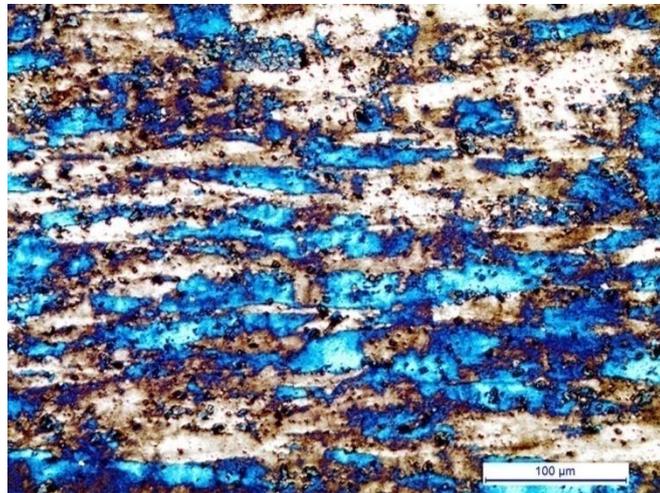
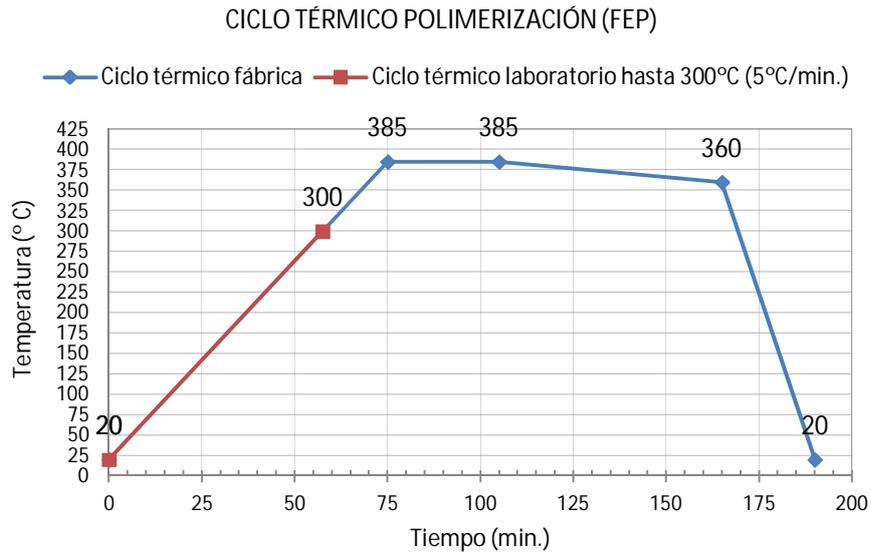


Figura 5.8 Tratamiento térmico (en rojo) según curva de polimerizado del FEP hasta 300°C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento con algunos núcleos recristalizados (abajo), HV10=76.

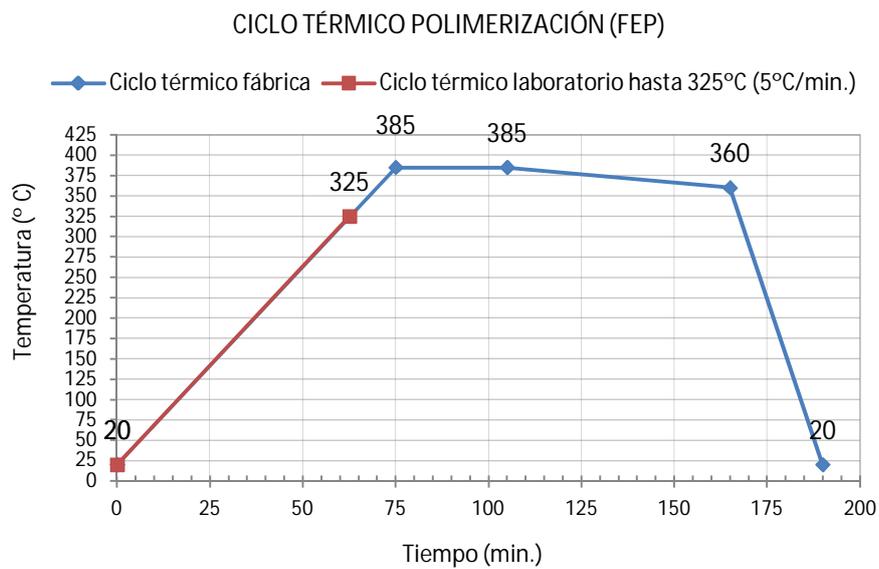


Figura 5.9 (a) Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del FEP hasta 325°C

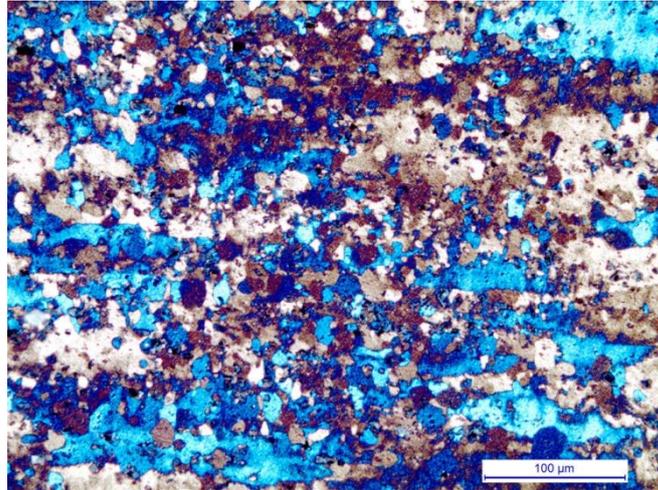


Figura 5.9 (b) Estructura de este tratamiento de 335°C recrystalizada aproximadamente al 50%, HV10=68.

CICLO TÉRMICO POLIMERIZACIÓN (FEP)

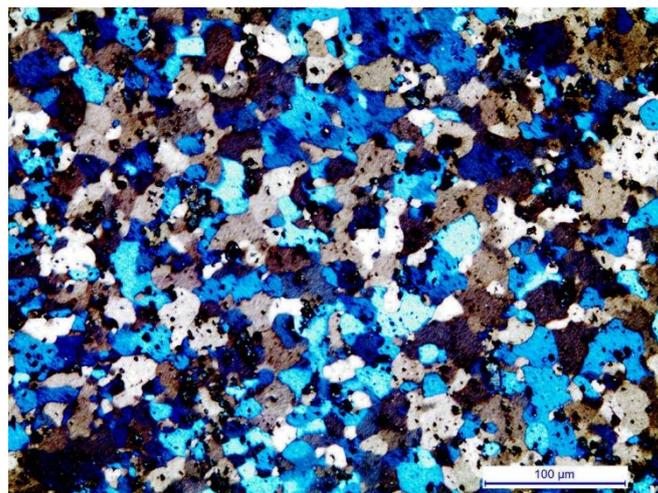
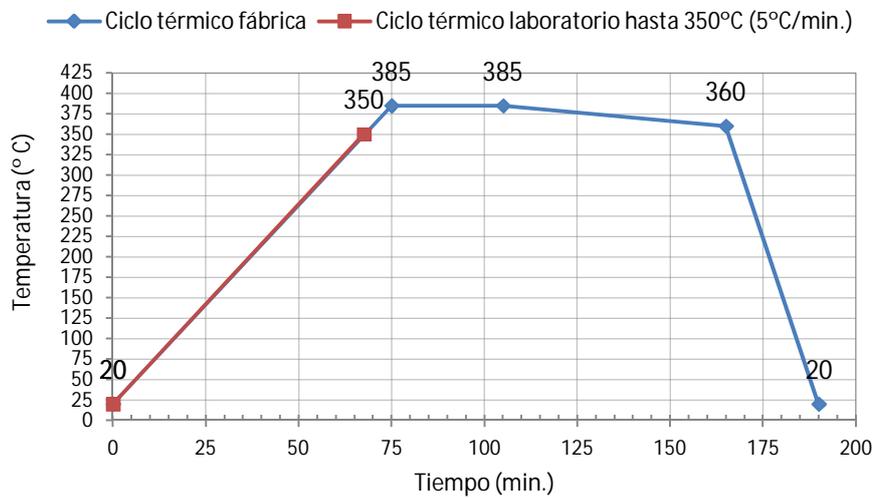


Figura 5.10 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del FEP hasta la temperatura de 350°C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento completamente recrystalizada (abajo), HV10=52

Asimismo y tras los tratamientos aplicados en las condiciones de temperatura y velocidad de calentamiento correspondientes al recubrimiento PTFE (22 °C/min) recogidos en la Tabla 5.9, la evolución de la estructura de grano se muestra en las Figuras 5.11, 5.12, 5.13 (a) y 5.13 (b).

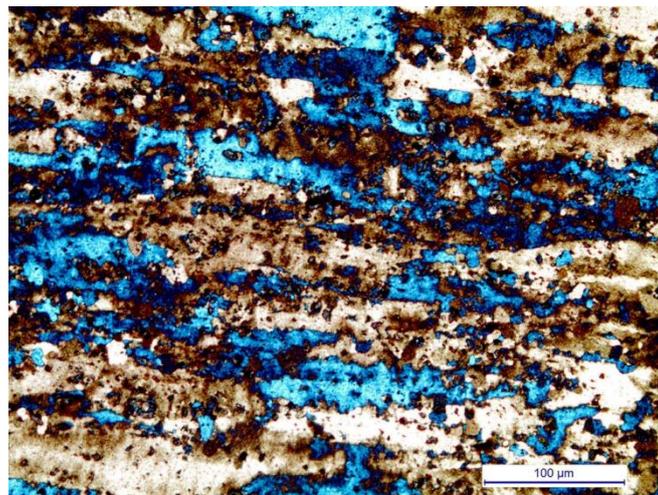
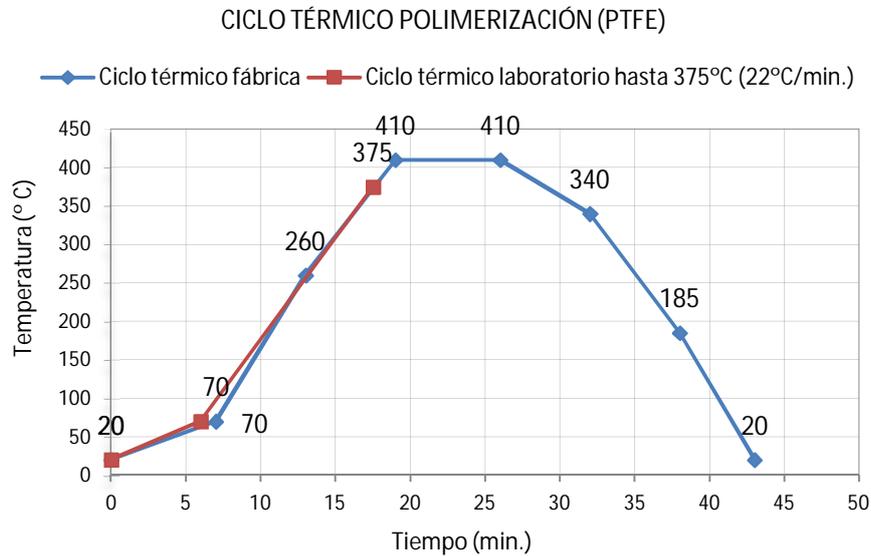


Figura 5.11 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del PTFE hasta la temperatura de 375 °C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento con algunos núcleos recrystalizados (abajo), HV10 =74

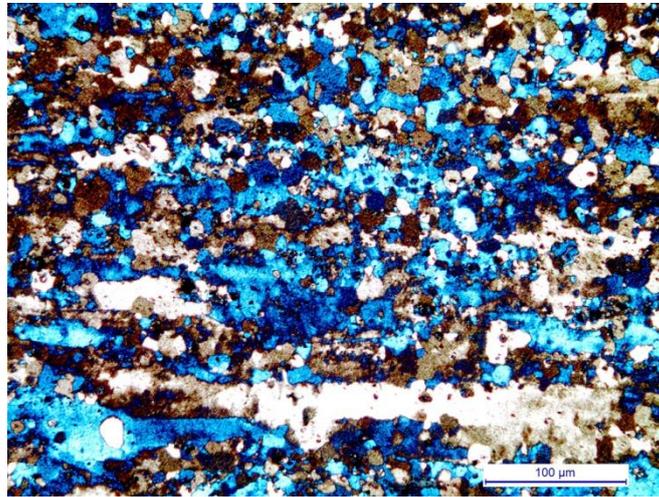
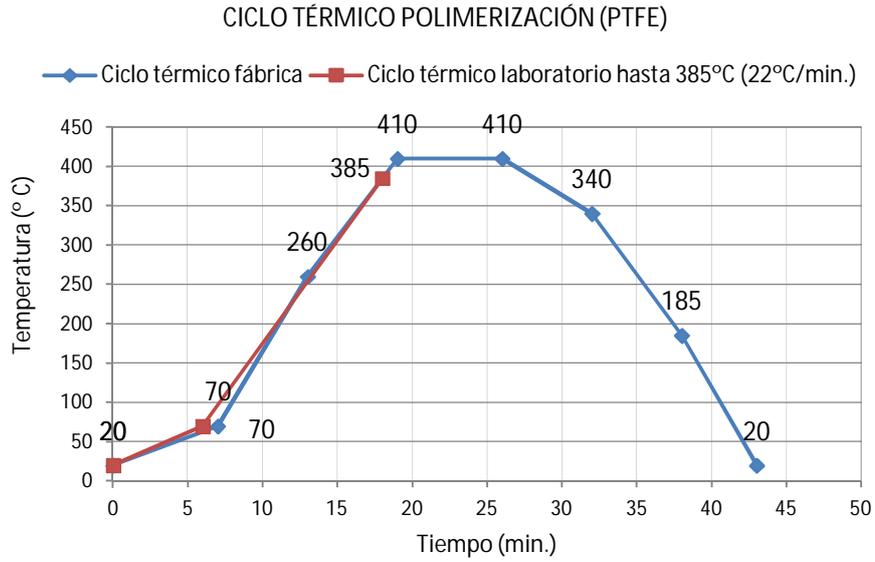


Figura 5.12 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del PTFE hasta 385 °C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento recristalizada aproximadamente al 60 %, HV10=66

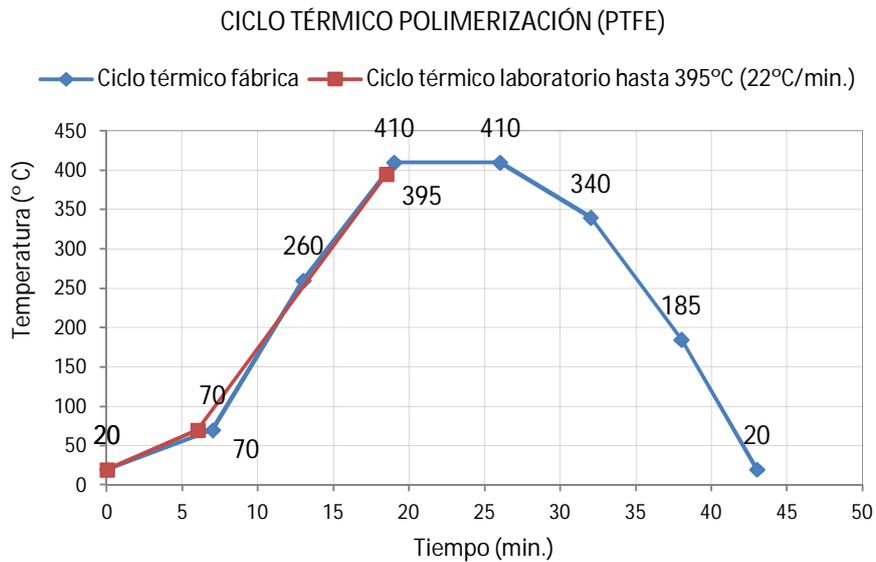


Figura 5.13(a) °C Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del PTFE hasta 395 °C

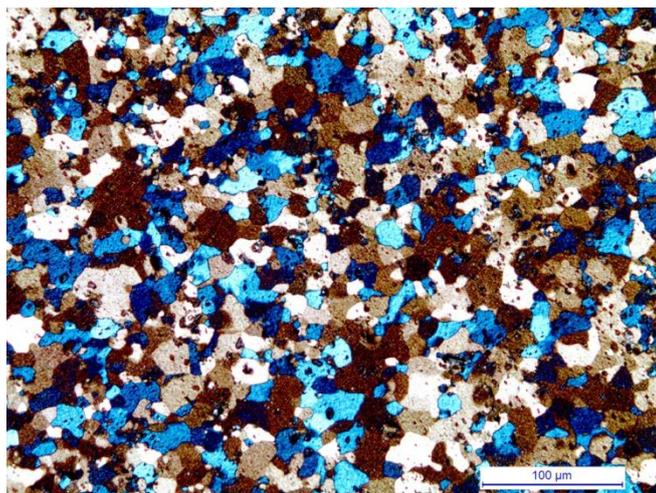


Figura 5.13 (b) Estructura correspondiente a este tratamiento 395 °C del PTFE completamente recrystalizada, HV10=52

La correlación entre la dureza medida en la escala Vickers (HV10) y la evolución microestructural, se recoge en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10 Evolución de la dureza Vickers HV10 tras los distintos tratamientos efectuados sobre una probeta en estado de suminsitro (H34) para el fluoropolímero FEP y PTFE

	H34	Proceso FEP [5 °C/min]			Proceso PTFE [22 °C/min]		
Temperatura máxima [°C]		300	325	350	375	385	395
Dureza Vickers HV10	82	76	68	52	74	66	52

Para la condición de material recrystalizado, la estructura final está formada por una población heterogénea de tamaños de granos cuasi-equiaxiales con una distribución similar, tanto en la muestra recrystalizada siguiendo el proceso de aplicación FEP, como en la muestra recrystalizada siguiendo el proceso de aplicación PTFE. Por otro lado, la dureza Vickers parece haberse estabilizado en 52 en ambos tipos de fluoropolímeros tras el recrystalizado completo.

Para esta condición de material recrystalizado se estudiarán los tamaños medios de grano ASTM [ASM Handbook, 1998]. Estos se han determinado por el método planimétrico, trazando una rejilla de seis líneas horizontales y midiendo las longitudes de los granos interceptados en cada línea (Figura 5.14).

Lo datos que se han obtenido se reflejan en la Tabla 5.11 para el caso del FEP.

Tabla 5.11 Datos de la longitud interceptada "l" en la estructura recrystalizada en el proceso FEP

Valores estadísticos para la longitud (l) interceptada de grano [mm]			
Valor min	0,0736	Desv.Estandard	0,00659
Valor max	0,04462	Suma	2,0401
Rango	0,03726	Nº medidas	110
Valor medio	0,01854		

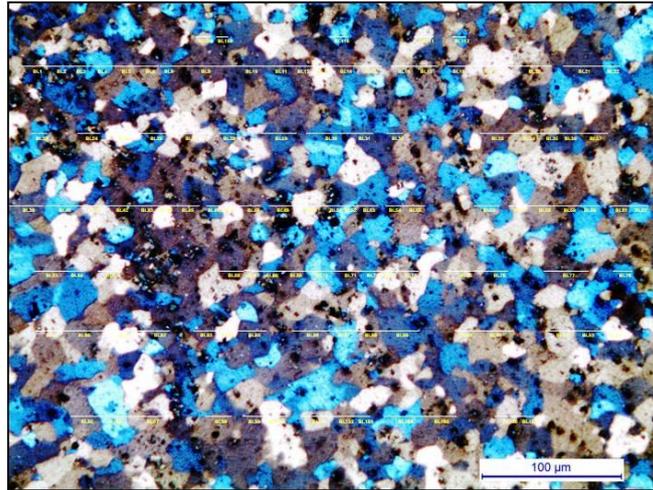


Figura 5.14 Trazado de rejilla de un a estructura de Al 5251 plenamente recrystalizada debido al fluoropolímero FEP hasta alcanzar la temperatura de 350 °C y tras el enfriamiento al aire

Para el caso del fluoropolímero PTFE se alcanzan ahora los datos que refleja la Tabla 5.12, obtenidos a través del conteo de las longitudes de los granos de una rejilla de seis líneas horizontales sobre la muestra metalográfica (Figura 5.15)

Tabla 5.12 Datos de la longitud interceptada "l" en la estructura recrystalizada en el proceso PTFE

<i>Valore estadísticos para la longitud (l) interceptada de grano [mm]</i>			
Valor min	0,0598	Desv.Estandard	0,00603
Valor max	0,04331	Suma	2,9288
Rango	0,03271	Nº medidas	165
Valor medio	0,01775		

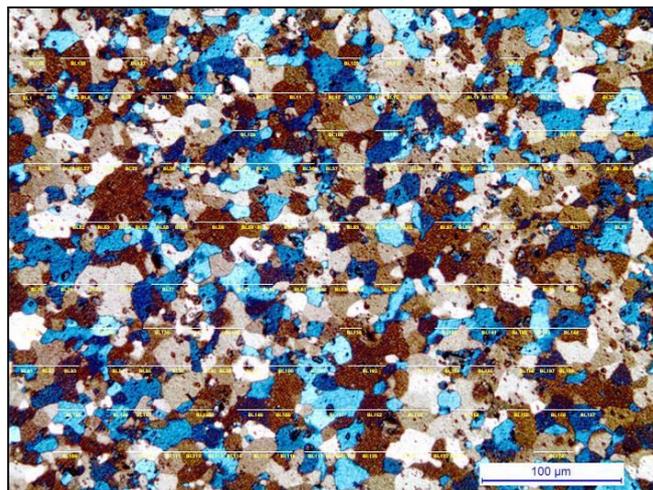


Figura 5.15 Trazado de rejilla de un a estructura de Al 5251 plenamente recrystalizada debido al fluoropolímero PTFE hasta alcanzar la temperatura de 395 °C y tras el enfriamiento al aire

La cuantificación de las diversas características microestructurales (tipos de granos y partículas) proporciona conocimiento adicional con respecto a la naturaleza de la

estructura. Para medir el tamaño del grano, se aplicó el método planimétrico de intercepción definido en la Norma ASTM E-112:2010 [ASTM E112: 2010], que nos permite determinar el tamaño medio de grano en función de la longitud media interceptada de acuerdo a la expresión:

$$G = -6,664 \times \log_{10}(\bar{l}) - 3,328 \tag{5.1}$$

Siendo G el tamaño de grano y \bar{l} la longitud media interceptada.

Para las estructuras de la aleación de aluminio completamente recristalizada y de acuerdo a los valores medios obtenidos para las longitudes interceptadas, se han calculado los tamaños medios de grano, resultando:

$$G_{\text{Tamaño medio ASTM}}^{FEP} = [-6,664 \times \log_{10}(0,01854)] - 3,228 = 8,22$$

$$G_{\text{Tamaño medio ASTM}}^{PTFE} = [-6,664 \times \log_{10}(0,01775)] - 3,228 = 8,34$$

Además del tamaño de grano medio calculado por la expresión anterior se ha determinado la distribución de frecuencias de las respectivas longitudes interceptadas en la estructura recristalizada (Figura 5.16) y la distribución de frecuencias del tamaño de grano (Figura 5.17) para cada uno de los tratamientos térmicos asociados al FEP o al PTFE.

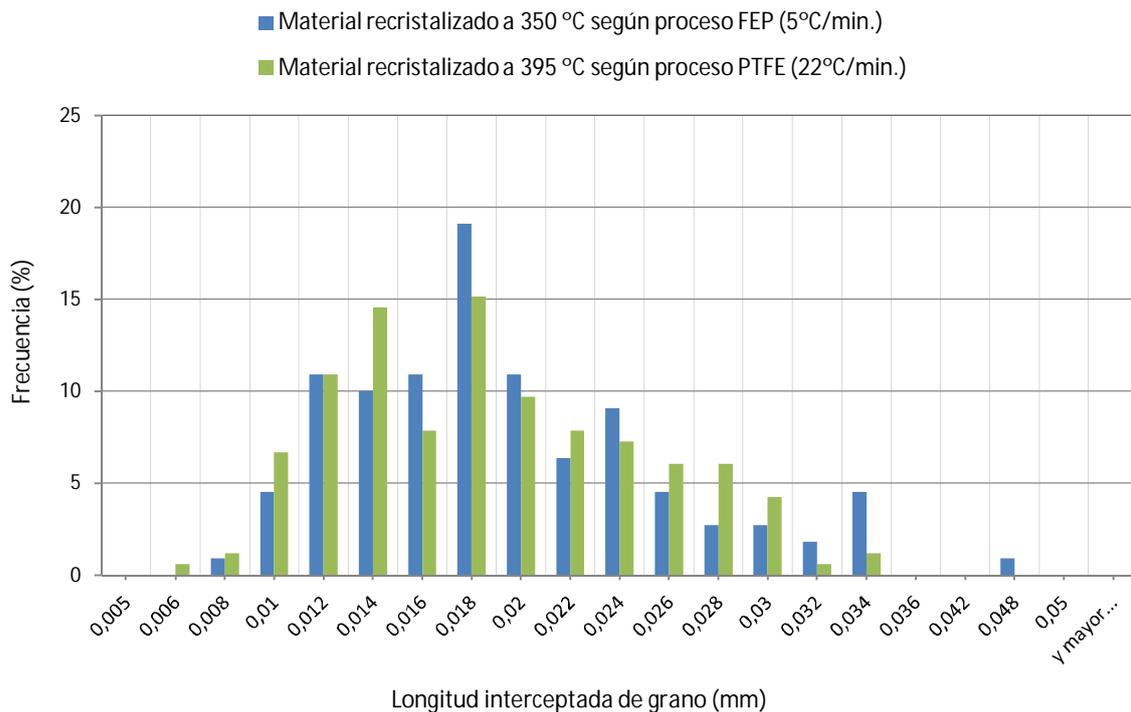


Figura 5.16 Histograma de frecuencias de la longitud interceptada de la estructura recristalizada (O) para la temperatura umbral de recristalización y según la curva de polimerizado para el FEP y el PTFE

Se observa una relativa heterogeneidad en los tamaños de los granos recristalizados que probablemente vendrá inducida por los mecanismos de recristalización. Éstos pueden clasificarse en mecanismos continuos, que suceden homogéneamente por toda la estructura, y en mecanismos discontinuos, que suceden heterogéneamente. En las aleaciones base-Al la recristalización está fuertemente influenciada por la presencia de

partículas constituyentes y dispersoides [ASM Handbook, 1998]. Debido al desajuste cristalino causado por su presencia gruesas partículas intermetálicas de Al(Fe, Mn)Si de (1-10 μ) están rodeadas por regiones deformadas de alta energía almacenada, que proporcionan localmente una mayor fuerza motriz para la recrystalización (Figura 5.18). Las gruesas partículas ricas en Fe/Mn o Si, que son las únicas no disueltas en la matriz, crean deformación incompatible en la matriz circundante durante la deformación en frío. Durante la recrystalización, nuevos granos pueden nuclearse en las zonas deformadas alrededor de las partículas.

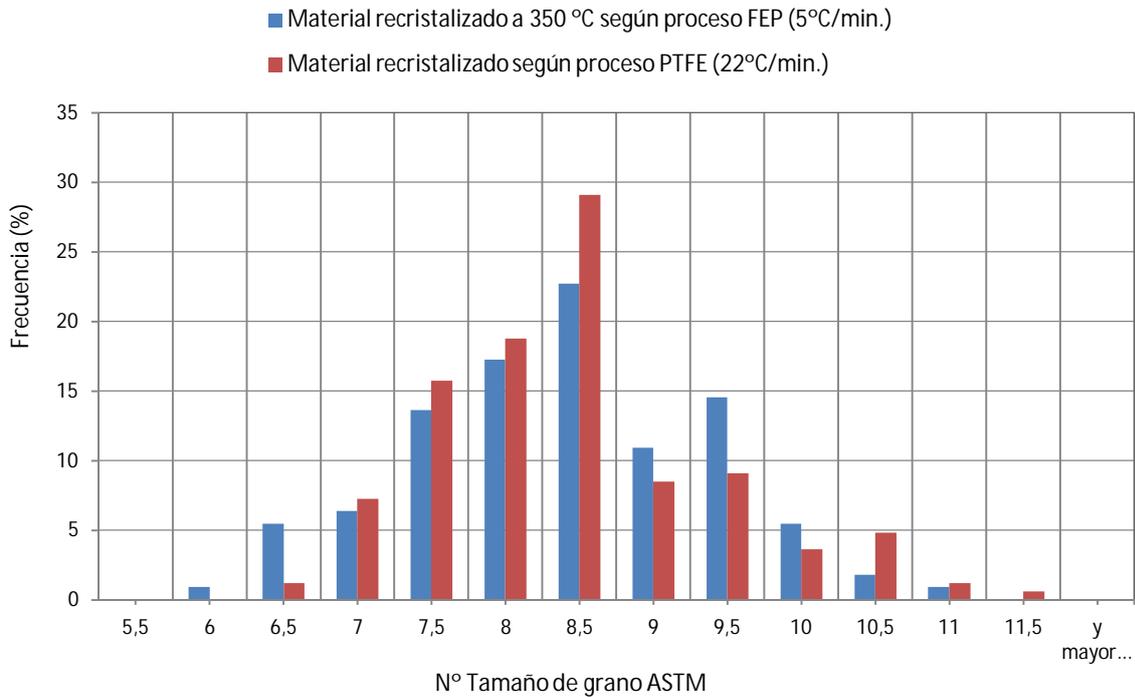


Figura 5.17 Histograma de frecuencias del tamaño de grano de la estructura recrystalizada (O) para la temperatura umbral de recrystalización y según la curva de polimerizado para el FEP y el PTFE

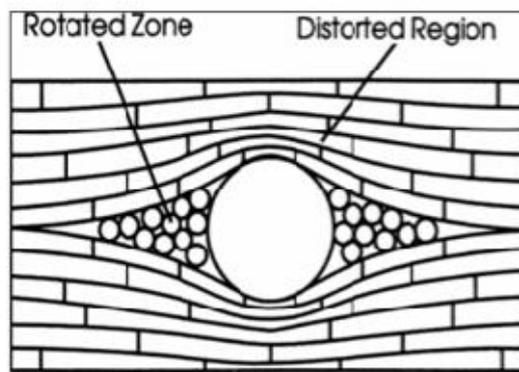


Figura 5.18 Región deformada alrededor de una gruesa partícula intermetálica en un policristal deformado [Humphreys et al, 1995]

Al observar los datos anteriores se deduce que en ambas condiciones de recrystalización (según procesos seguidos para las aplicaciones FEP y PTFE), se obtienen resultados similares tanto para la longitud interceptada como para el tamaño de grano y, por

consiguiente, cabe esperar que también para la propiedad mecánica asociada (dureza Vickers) y que, por ello, no aparezcan diferencias relevantes.

Los datos se muestran a modo de síntesis en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Datos de la longitud interceptada "l", del tamaño de grano y de dureza Vickers en la estructura recristalizada (O) en los procesos PTFE y FEP

Condición	Longitud media interceptada [mm]	Tamaño medio de grano ASTM	Dureza Vickers [HV10]
Material recristalizado a 350°C, según proceso FEP (5°C/min.)	0,01854647	8,22	52
Material recristalizado a 395°C, según proceso PTFE (22°C/min.)	0,01775067	8,34	52

5.8 Sustrato de aluminio. Caracterización de las partículas constituyentes.

Ensayo EC 4

Dos tipos de partículas constituyentes se identificaron en la microestructura en la condiciones H34 y O (Figura 5.19) por un lado, partículas facetadas de color gris, y por otro, partículas oscuras más redondeadas. Utilizando el análisis de EDS, espectroscopía de energía dispersiva, del equipo de microscopía electrónica de barrido, MEB (en inglés SEM) ya citado para la determinación de los componentes de la aleación, las partículas fueron identificadas como ricas en Al(Fe,Mn)Si, y Mg_xSi respectivamente (Figura 5.20 (a) y (b))

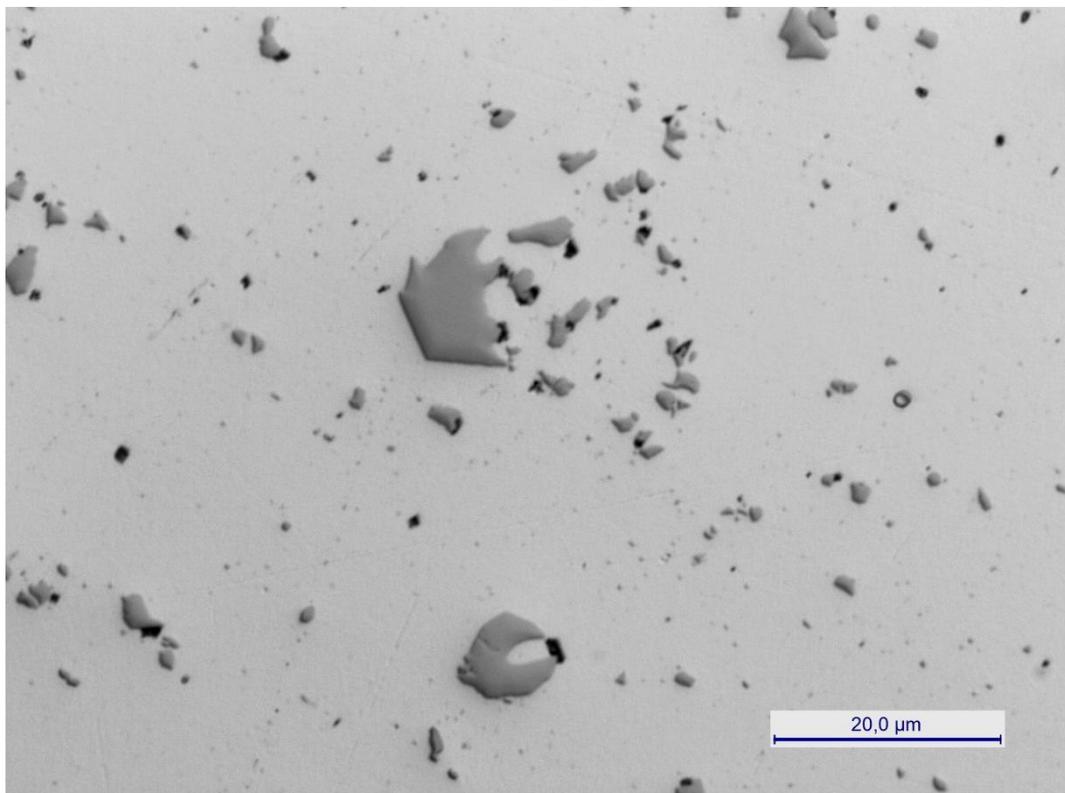


Figura 5.19 Micrografía de la estructura de partículas constituyentes en Al 5251-O mostrando los tipos observados. Partículas grises Al(Fe,Mn)Si y partículas negras (Mg_xSi)

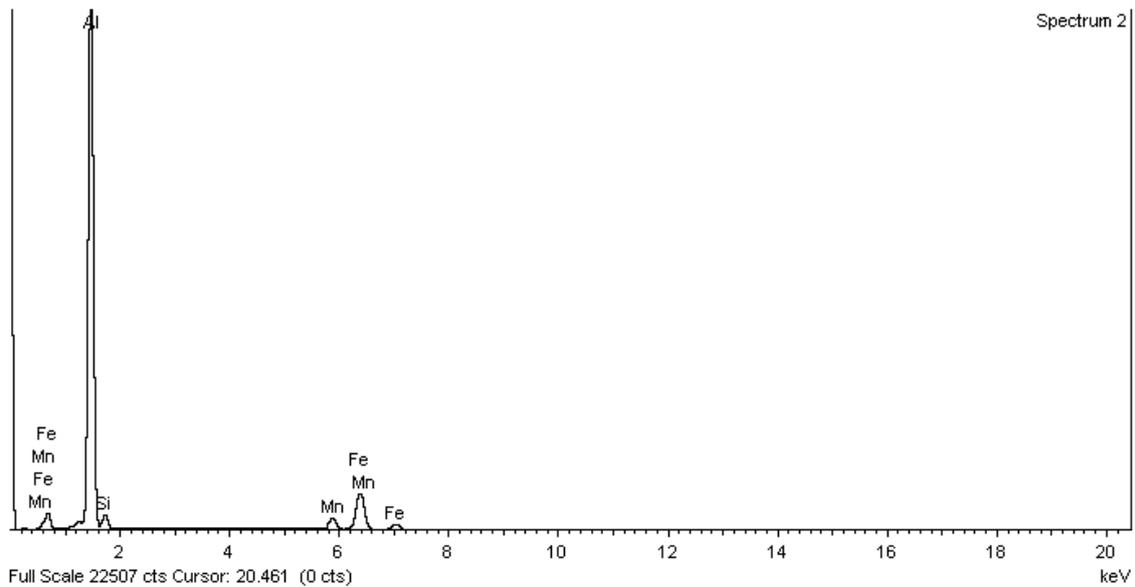


Figura 5.20 (a) 2 Espectro de la estructura de las partículas de Al(FeMn)Si

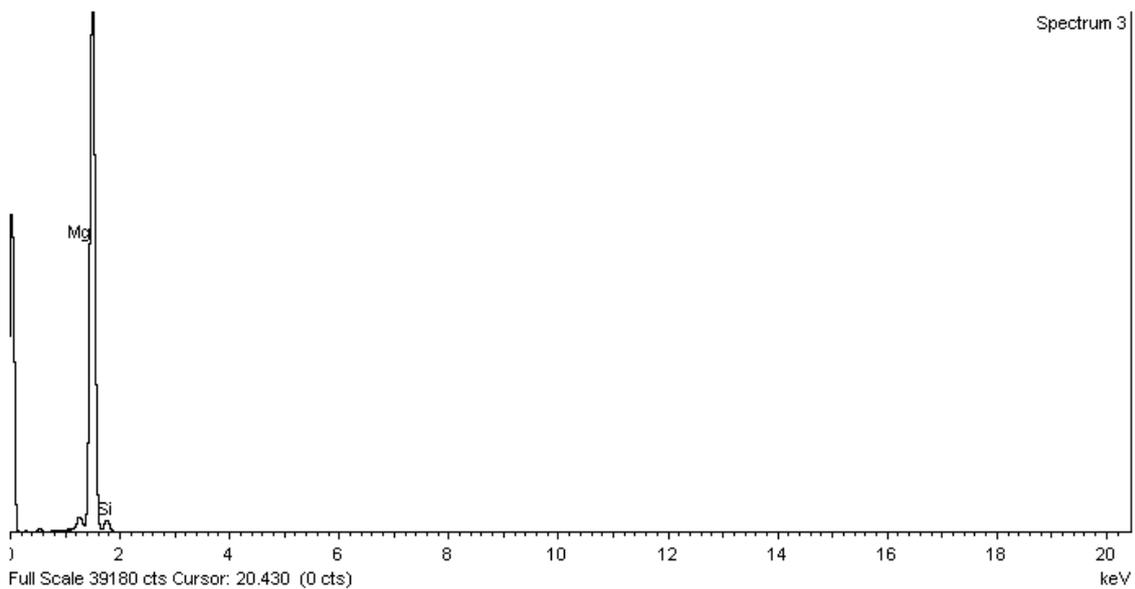


Figura 5.20 (b) Espectro de la estructura de las partículas de MgSi

Según el diagrama de fases de las aleaciones de Al-Mg estas partículas se pueden clasificar en dos rangos de tamaños: partículas finas (0,5-1 μm) y partículas gruesas (> 1 μm). Se ha podido determinar que la mayor parte de la fracción de área, A_f , lo ha sido por α -partículas con un tamaño medio aproximado a las 2 μm .

Además de la caracterización de las partículas constituyentes se ha realizado la cuantificación de partículas por el software de análisis de imagen *Image Pro Plus* [Image Pro Plus, 2007] aplicando los principios morfométricos y estereológicos de metalografía cuantitativa según la norma ASTM E112:2010 [ASTM E112: 2010], atendiendo tanto a la determinación de las fracciones de área como de los diámetros equivalentes correspondientes, según la expresión:

$$D_{Eq} = \sqrt{\frac{4 \times Area}{\pi}} \tag{5.2}$$

Una imagen de una muestra del sustrato metálico en estado de suministro H34 se muestra en la Figura. 5.21.

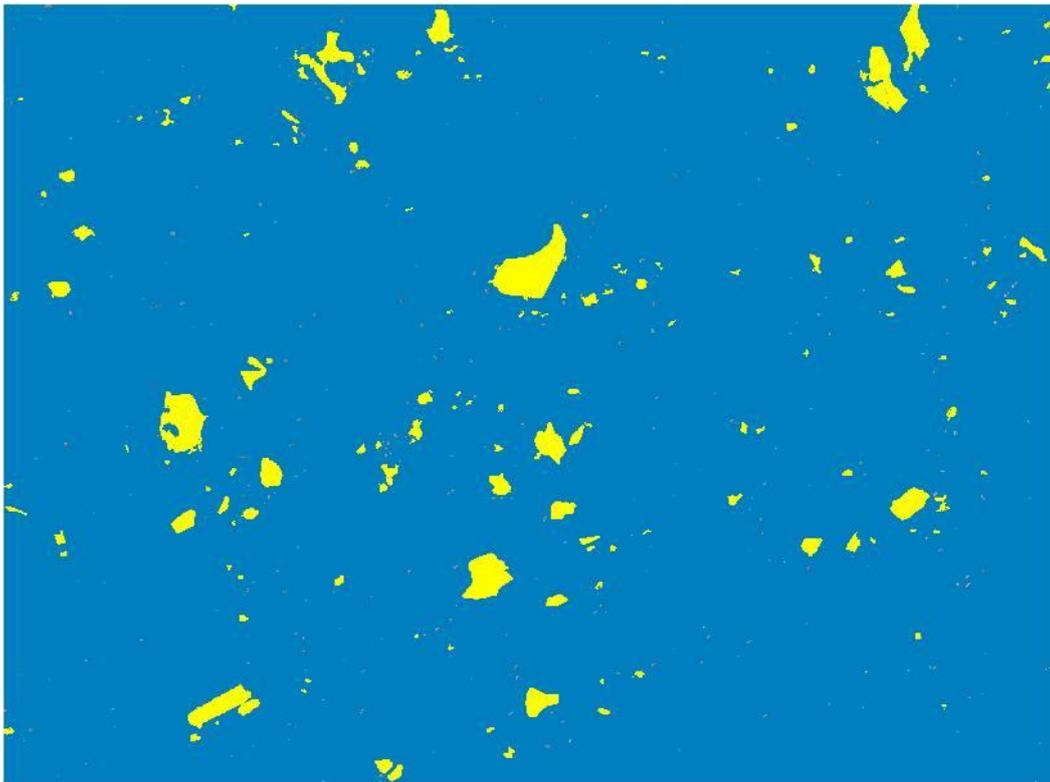


Figura 5.21 Micrografía de partículas en la condición H34, segmentada para su análisis

Los resultados medidos a través del software han permitido determinar que existe un 2,94 % del área ocupado por las partículas y el 97,06 % es de la matriz de la alaeación. Los diámetros equivalentes calculados se reflejan en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14 Valores estadísticos de áreas y diámetros equivalentes de las partículas en estado H34

	<i>Area partícula</i> [μm^2]	<i>D equivalente</i> [μm]
mínimo	0,50	0,80
máximo	89,12	10,65
media	5,12	1,93
desviación típica	11,71	1,67
Suma	763,85	287,64
Muestras	149	149

Además de la información anterior se incluyen los histogramas de frecuencias tanto para los diámetros equivalentes como para las áreas calculadas con objeto de poder caracterizar con más detalle la tipología de las partículas que se estudian (Figura 5.22 y 5.23).

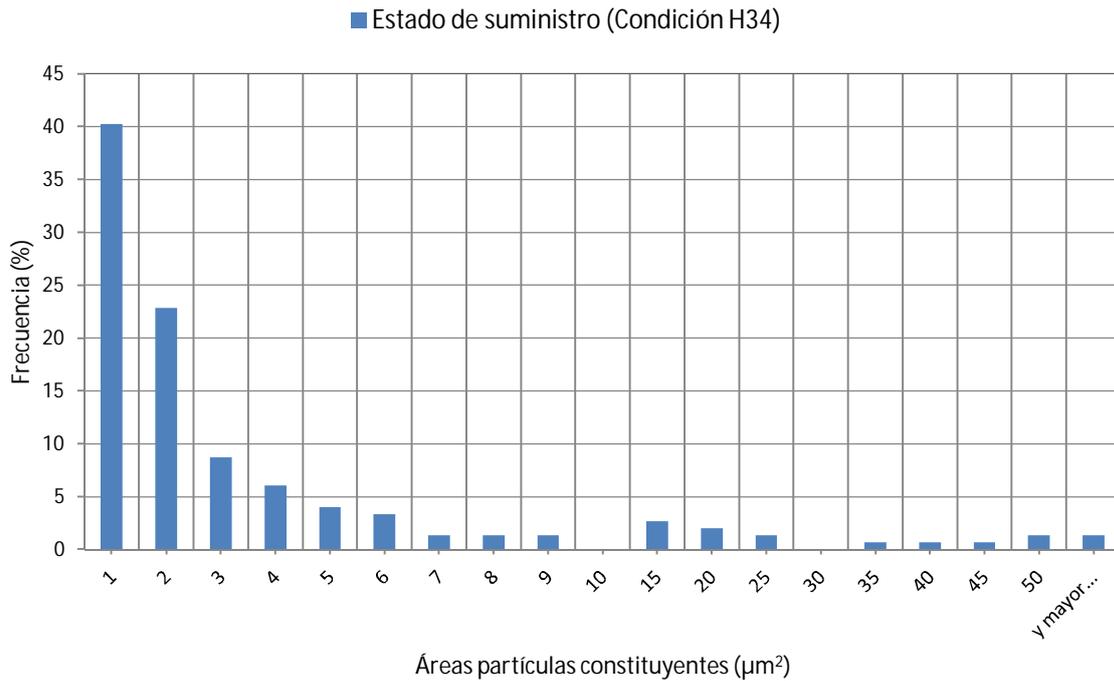


Figura 5.22 Histograma de distribución áreas de las partículas constituyentes en estado H34

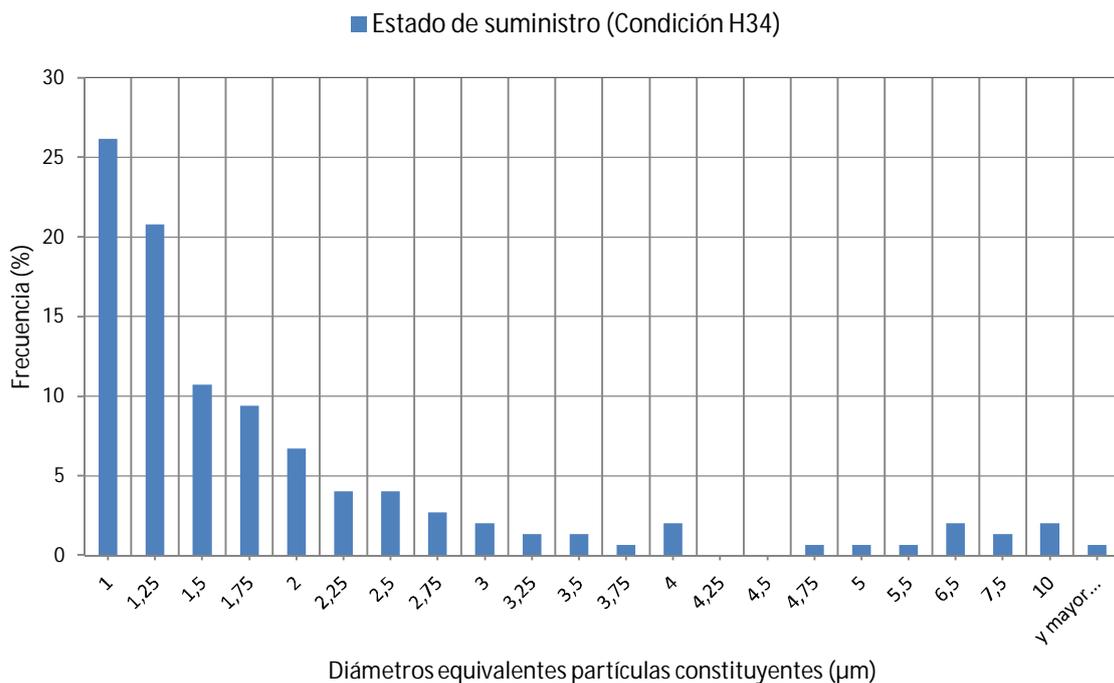


Figura 5.23 Histograma de distribución de diámetros equivalentes de las partículas constituyentes en estado H34

Para la condición de material recristalizado el análisis de partículas constituyentes, arrojó los resultados que se muestran a continuación. Se distinguen los sustratos metálicos que provienen de la aplicación del fluoropolímero PTFE y fluoropolímero FEP. En la Figura 5.24 se indica la imagen recristalizada de una muestra de sustrato que ha sido sometida al procedimiento FEP y PTFE.

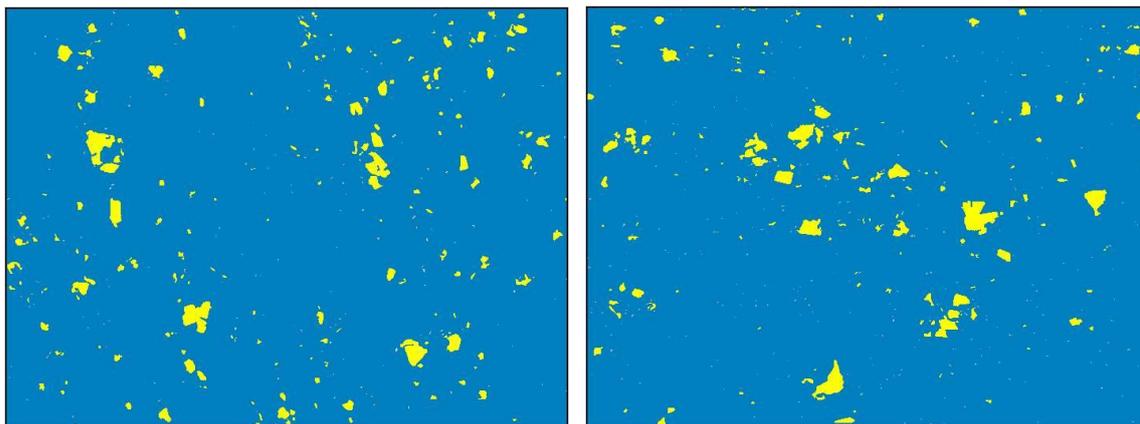


Figura 5.24 Micrografía de partículas en estado de pulido sin ataque, material recristalizado a 350°C, siguiendo proceso FEP (izquierda), en estado de pulido sin ataque, material recristalizado a 395°C, siguiendo proceso PTFE (derecha)

Se midieron las áreas de las partículas en cada caso y se recojieron en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Valores estadísticos de áreas de las partículas según el procedimiento FEP y PTFE

	Area partícula PTFE [μm^2]	Area partícula FEP [μm^2]
mínimo	0,50	0,80
máximo	79,32	58,77
media	4,94	4,24
desviación típica	9,56	7,70
Suma	825,42	794,81
Muestra	187	167

Se pudo determinar que el 3,06 % corresponde a partículas y el 96,94 % a la matriz para el caso del FEP y el 3,17 % y el 96,83 % para el caso del PTFE.

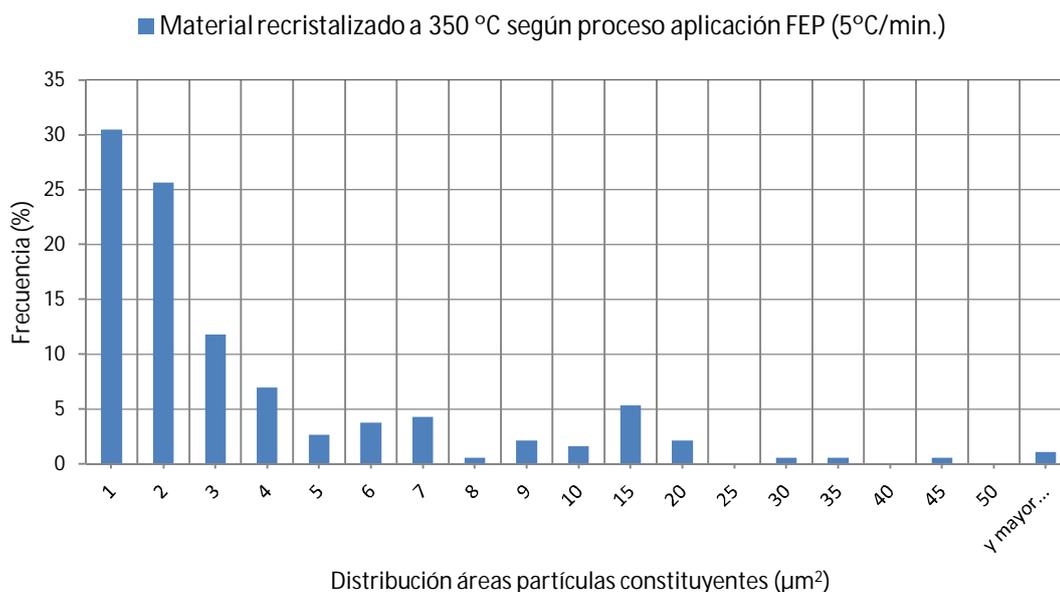


Figura 5.25 Histograma de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra recristalizada según el proceso FEP

También se realizaron los histogramas de frecuencias de la distribución de áreas para el proceso FEP y el PTFE (Figura 5.25 y 5.26).

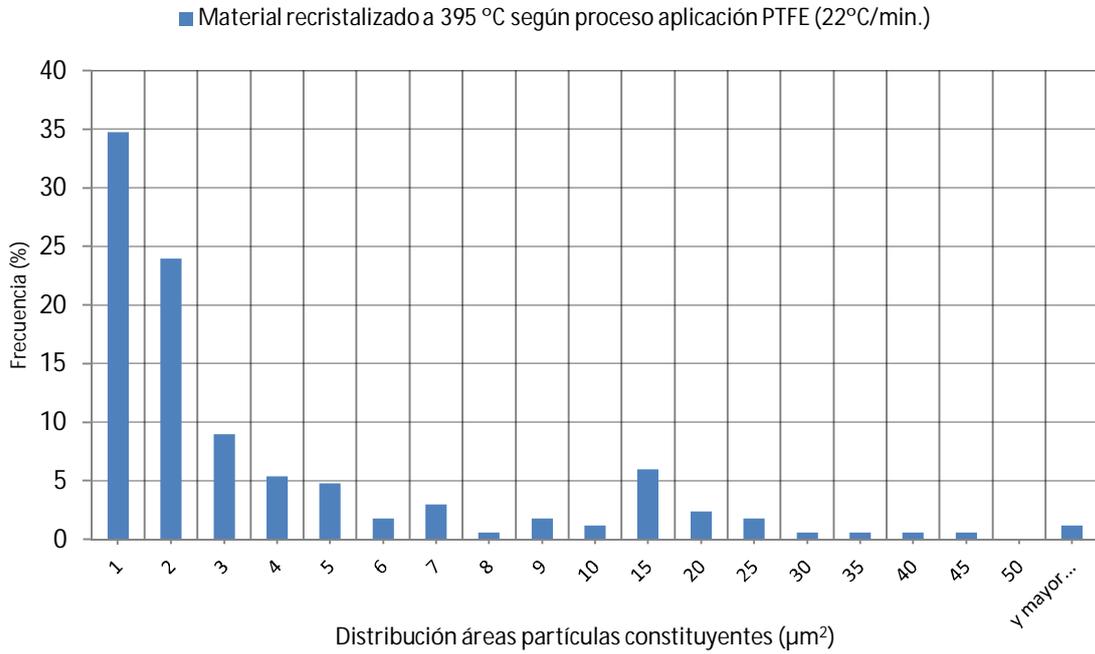


Figura 5.26 Histograma de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra recristalizada según el proceso PTFE

La Figura 5.27 muestra comparativamente la distribución de áreas de partículas constituyentes, en ambas condiciones de recristalización.

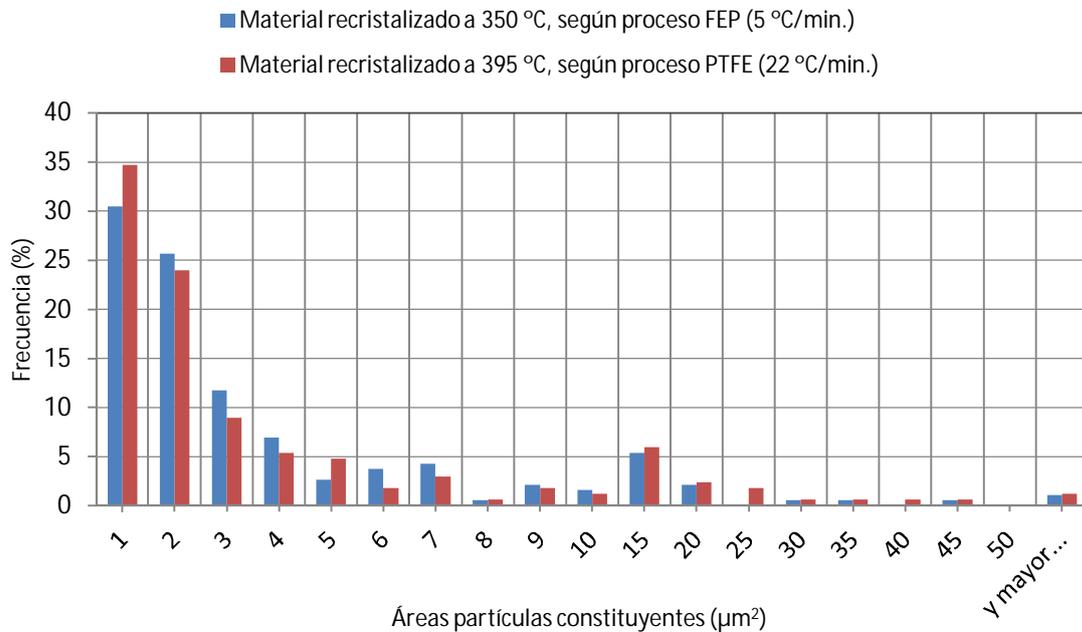


Figura 5.27 Histograma comparativo de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra recristalizada según el proceso PTFE y FEP

Los resultados obtenidos en el análisis de partículas constituyentes, resultan muy similares para ambas condiciones de recristalización, tanto en sus tamaños como en su distribución, lo que induce a pensar que la población de partículas no resulta afectada en cualquiera de las condiciones de recristalización estudiadas, traduciéndose en un tamaño medio de grano y, probablemente, durezas similares en ambas condiciones. Ello puede ser debido al hecho de que la mayor parte de la población de partículas está constituida por precipitados primarios ricos en Fe/Mn que, debido a su alto punto de fusión (>700°C), no pueden disolverse y posteriormente precipitar a las temperaturas hasta ahora empleadas (350 °C y 395 °C) en los procesos estudiados.

Por último, si se realiza un estudio comparativo entre la muestra en estado de recepción y tras los respectivos tratamientos recristalizada, se tiene de nuevo, que la variación resulta poco perceptible (Figura 5.28).

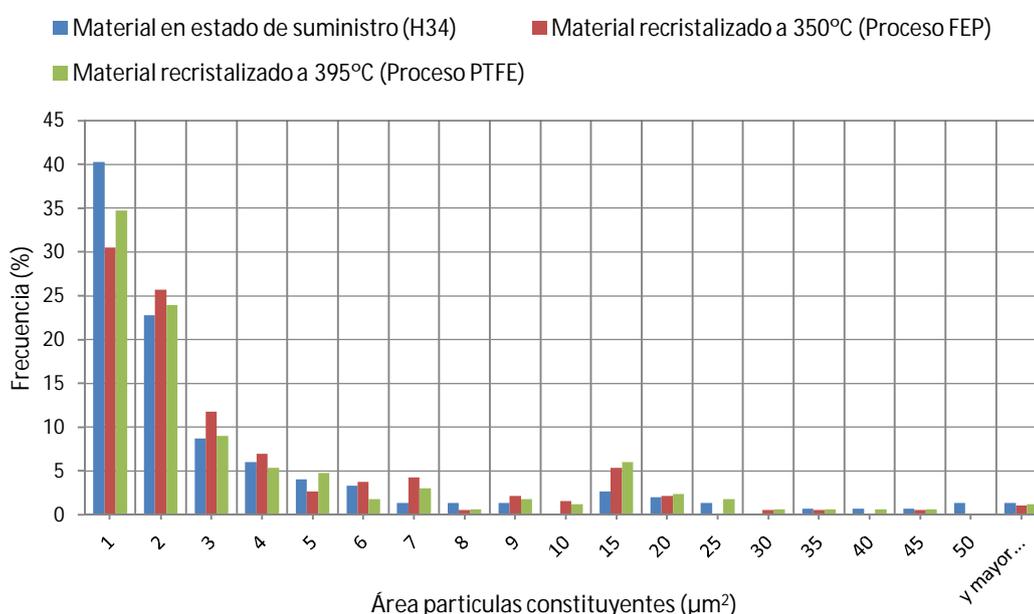


Figura 5.28 Histograma comparativo de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra sin recristalizar (estado de recepción H34) y recristalizada según el proceso PTFE y FEP

5.9 Espectrometría de infrarrojos. Ensayo EC 5

Este ensayo se emplea para caracterizar la tipología del fluoropolímero aplicado, independientemente de la información suministrada por el fabricante. Esta técnica permite determinar una huella características del material a estudiar a través del nivel de absorbancia del material con los distintos números de onda, en el campo del infrarrojo. El número de onda es una magnitud de frecuencia que indica el número de veces que vibra u oscila una onda en una unidad de distancia. En campos como la espectroscopia de

infrarrojos, resulta más útil emplear como unidad los ciclos por centímetro (o centímetros recíprocos, cm^{-1}). Esta magnitud es la inversa de la longitud de onda.

Los espectros se han obtenido con el espectrómetro en modo de reflectancia total atenuada (ATR). Se trata de un espectrómetro con divisores de haz de Ioduro de Cesio (CsI), detector de Sulfato de TriglicinaDeuterada (DTGS) y una sola reflexión ATR con cristal de Germanio (Ge) (Figura 5.29).



Figura 5.29 Equipo FT-MIR Bruker Tensor 27 para espectrometría de infrarrojos

Se han tomado diversas lecturas en la placa de PTFE que se muestran en la Figura 5.30. Se ha podido detectar una absorbanza característica en $\nu=1209 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu=1153 \text{ cm}^{-1}$ identificándose como representativos de los enlaces de C-F [Matienzo et al, 1994].

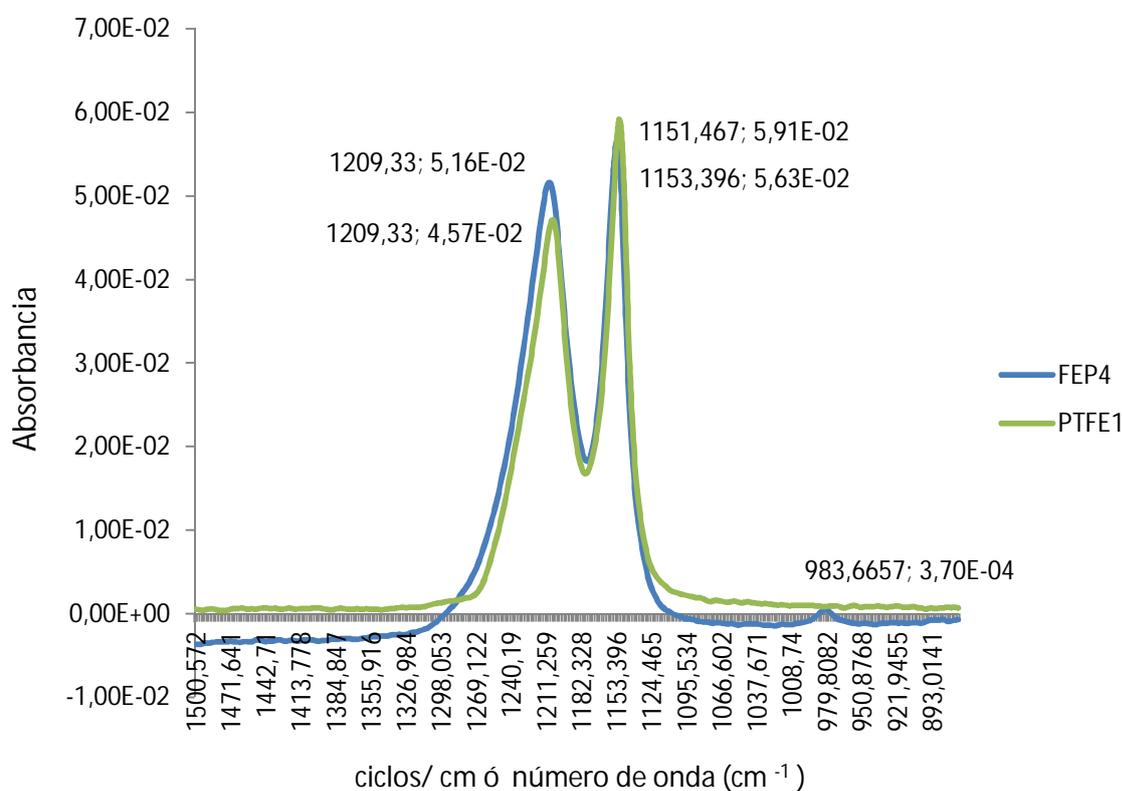


Figura 5.30 Absorbancia frente al número de onda (cm^{-1}) características del PTFE y del FEP

Para el caso del fluoropolímero FEP se han obtenido picos de absorbancia característica en $\nu = 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1153 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 983 \text{ cm}^{-1}$. Al no aparecer absorbancia en el fluoropolímero PTFE en el valor 983 cm^{-1} se puede caracterizar como tal.

Para asegurar que el fluoropolímero FEP es de tal tipo y no PFA se debe realizar un estudio más pormenorizado en el entorno de 983 cm^{-1} ya que ambos fluoropolímeros comparten los mismos picos de absorbancia en $\nu = 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1153 \text{ cm}^{-1}$. Para ello se ha realizado un análisis más detallado en este orden.

A la luz de los datos obtenidos, cabría esperar que, si el fluoropolímero utilizado hubiese sido del tipo PFA, deberían haber aparecido un pico característico a un valor $\nu = 995 \text{ cm}^{-1}$ y otro cercano a 989 cm^{-1} , tal como se muestra en la Figura 5.31, cosa que no ha sucedido. En definitiva, se puede concluir que el polímero analizado es del tipo FEP.

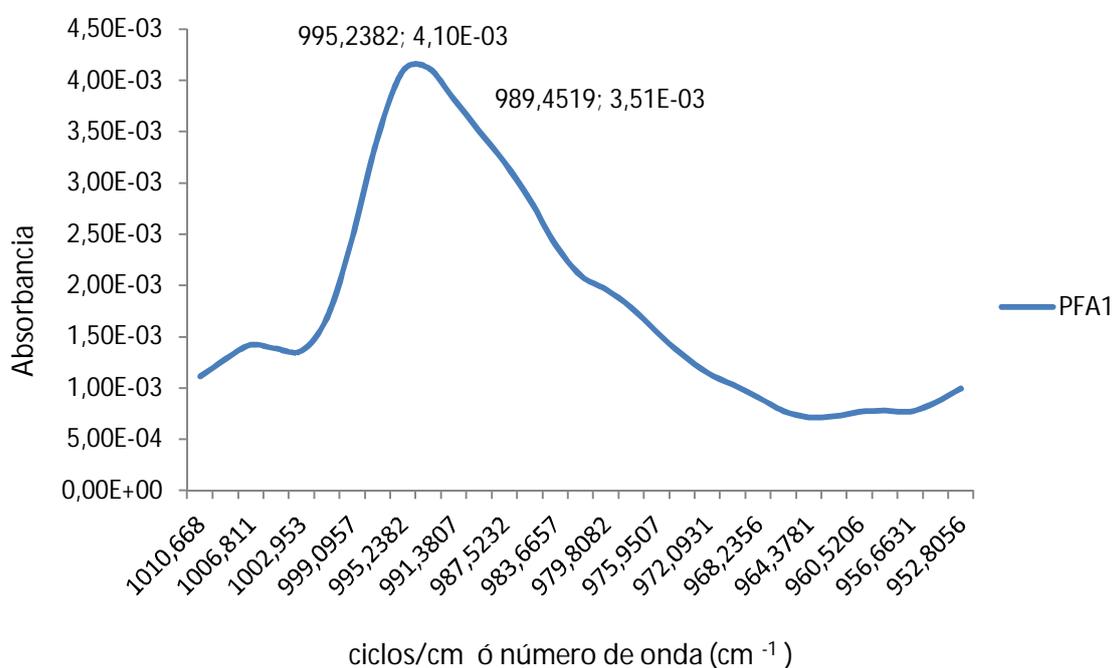


Figura 5.31 Absorbancia frente al número de onda (cm^{-1}) características del PFA en el rango de 990 cm^{-1}

5.10 Caracterización por microscopía electrónica de barrido. Ensayo EC 6

Utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM 6300, con un voltaje de aceleración 20,00 kV, se han obtenido una serie de imágenes del recubrimiento rico en FEP y en PTFE, con distintos niveles de magnificación (Figuras 5.32 a 5.34).

Las micrografías obtenidas no permiten diferenciar aspectos relevantes en los fluoropolímeros. Únicamente es posible detectar inclusiones más o menos heterogéneas en el caso del PTFE, bien debido a cargas metálicas, cerámicas u otro tipo, o a la estructura propia de crecimiento y de unión de las partículas constituyentes del propio fluoropolímero.

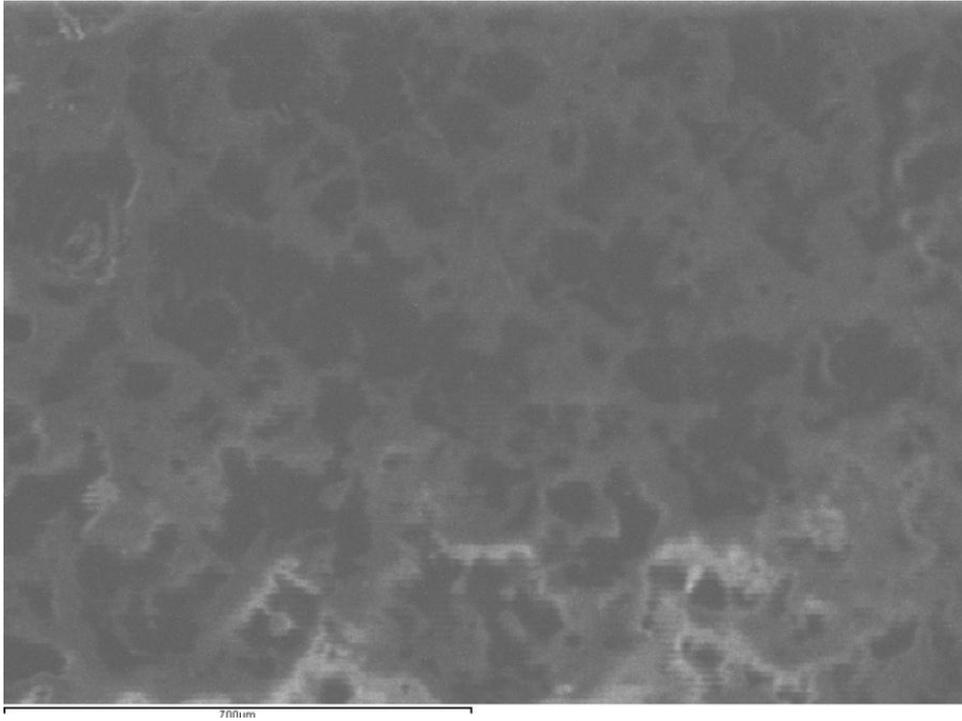


Figura 5.32 Aspecto microscópico del fluoropolímero FEP (longitud acotada corresponde a 700 μm)

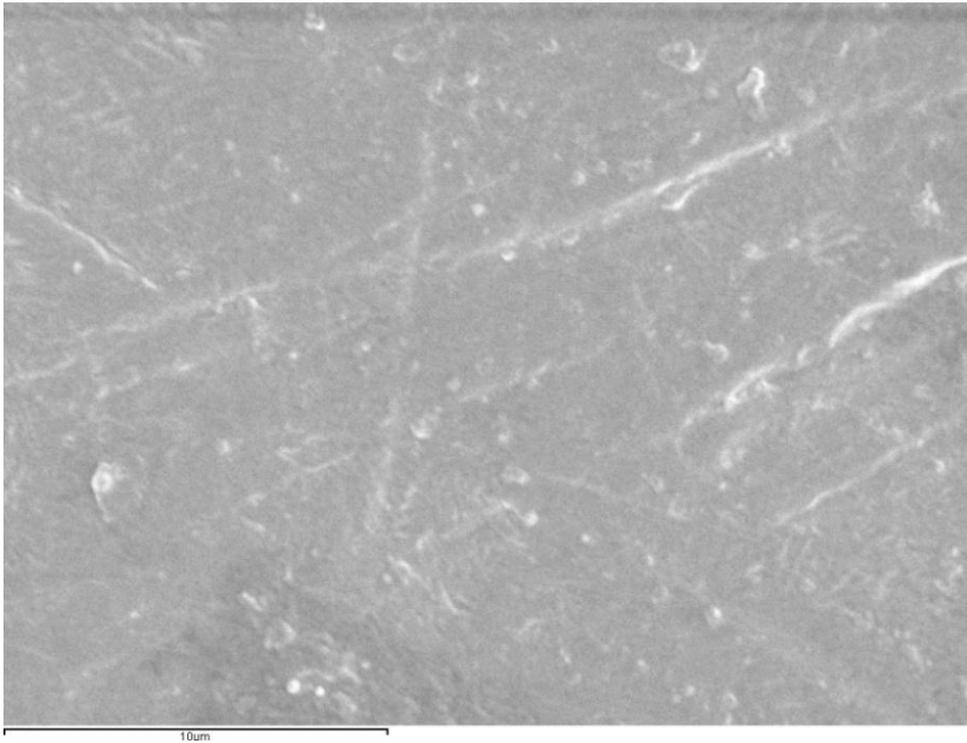


Figura 5.33 Aspecto microscópico del fluoropolímero PTFE (longitud acotada corresponde a 10 μm)

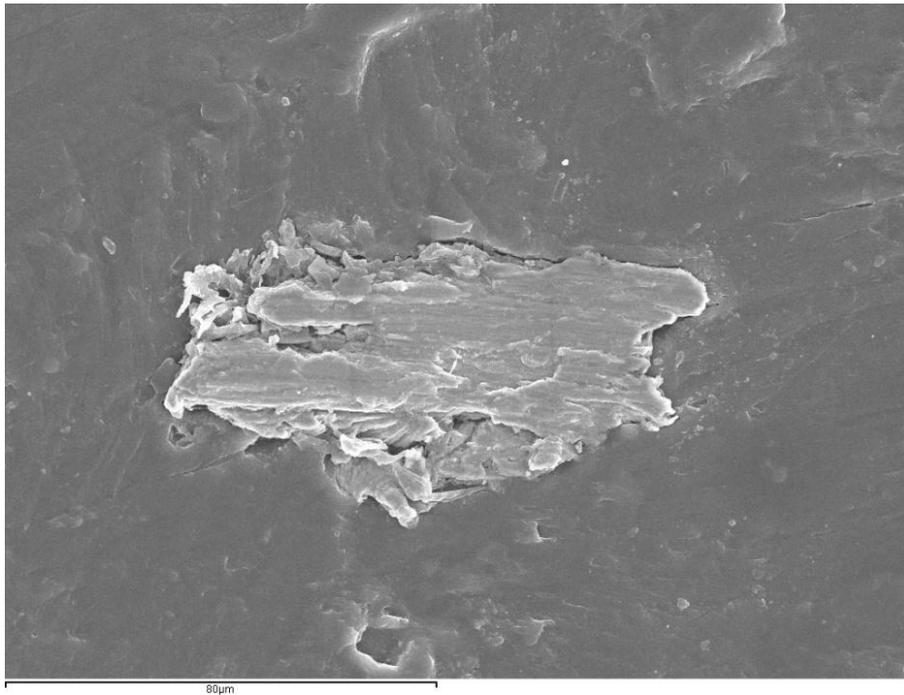


Figura 5.34 Aspecto microscópico del fluoropolímero PTFE, en el centro carga metálica con Fe, Ni y Cr (longitud acotada corresponde a 10 μm)

5.11 Microdureza de los recubrimientos. Ensayo EC 7

La determinación de la microdureza y de las propiedades elasto-plásticas de los recubrimientos, se ha realizado mediante un ultra-microdurómetro Fischerscope H100 (Figura 5.35), capaz de medir continuamente la fuerza aplicada y la profundidad de penetración, empleando un indentador Vickers [Loubet et al, 1986]. Los ensayos se han realizado con valores de carga aplicada de hasta 300 mN en el caso del FEP y de 10 mN en el caso del PTFE, las cuales se han aplicado gradualmente en 25 etapas, con un tiempo de reposo entre dos niveles de carga de 1 segundo.



Figura 5.35 Microdurómetro Fischerscope H100 con indentador tipo Vickers

Los cálculos de dureza se han obtenido por aplicación del método de Oliver y Pharr [Oliver et al, 1992].

El equipo de ensayo selecciona la carga de forma automática para penetrar en un 10% del espesor de la superficie que mide, en este caso, la capa de recubrimiento. De ahí la diferencia de carga aplicada entre el ensayo con FEP y con PTFE. En la Figura 5.36 se muestra la relación entre la carga aplicada y la profundidad de indentación para el FEP y en la Figura 5.38 para el PTFE.

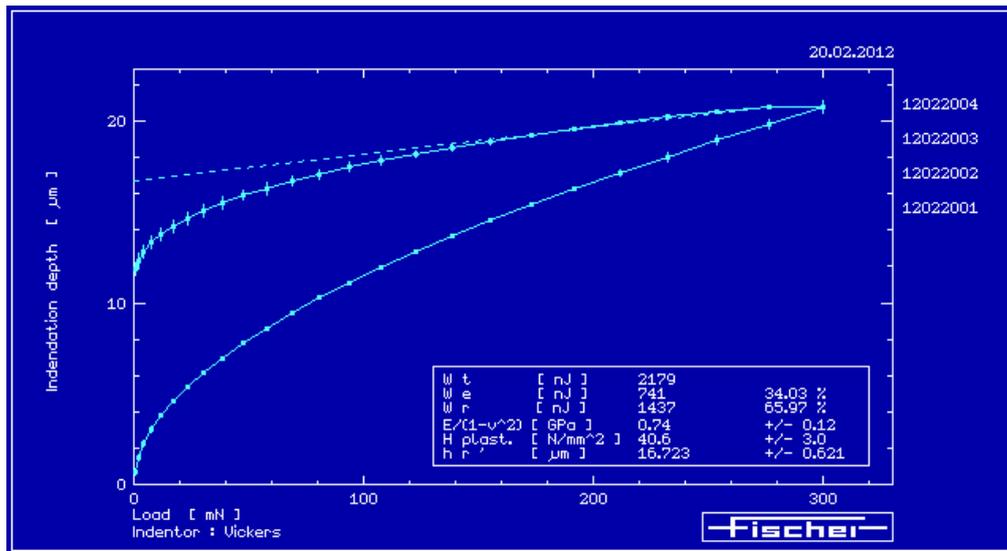


Figura 5.36 Profundidad de indentación versus carga aplicada. Curva de carga (inferior) y curva de descarga (superior) para el recubrimiento FEP

Teniendo en cuenta que la dureza no deja de ser sino la expresión de una carga por unidad de superficie y que conociendo que el extremo del indentador es una pirámide con las caras a 136 °, se puede relacionar la dureza en función de la profundidad alcanzada por el indentador. De esta manera en las Figuras 5.37 y 5.39 se puede apreciar las diferencias de dureza del recubrimiento expresadas en N/mm² en función de la profundidad del indentador. La medición se ha reiterado en cuatro ocasiones y en cuatro lugares distintos y las figuras muestran la dispersión en las medidas en función de la profundidad de la indentación alcanzada.

Los valores de la dureza, expresados en N/mm² ó MPa, para el fluoropolímero FEP alcanzan niveles que van desde la 28 a 38 N/mm² a 8 μm de profundidad hasta un valor de 22 N/mm² en el entorno de las 20 μm (Figura 5.37).

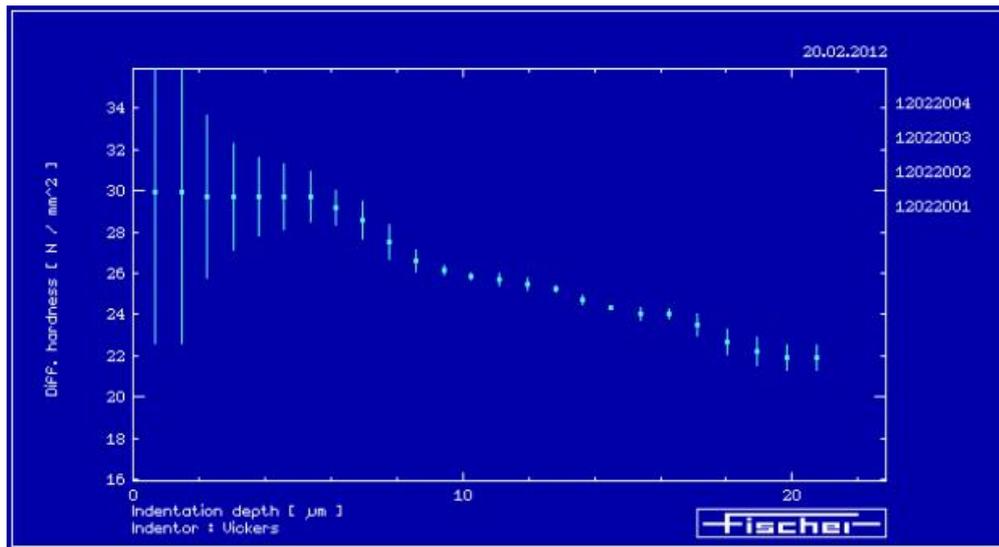


Figura 5.37 Diferencias de dureza [N/mm²] versus profundidad indentación para el recubrimiento FEP

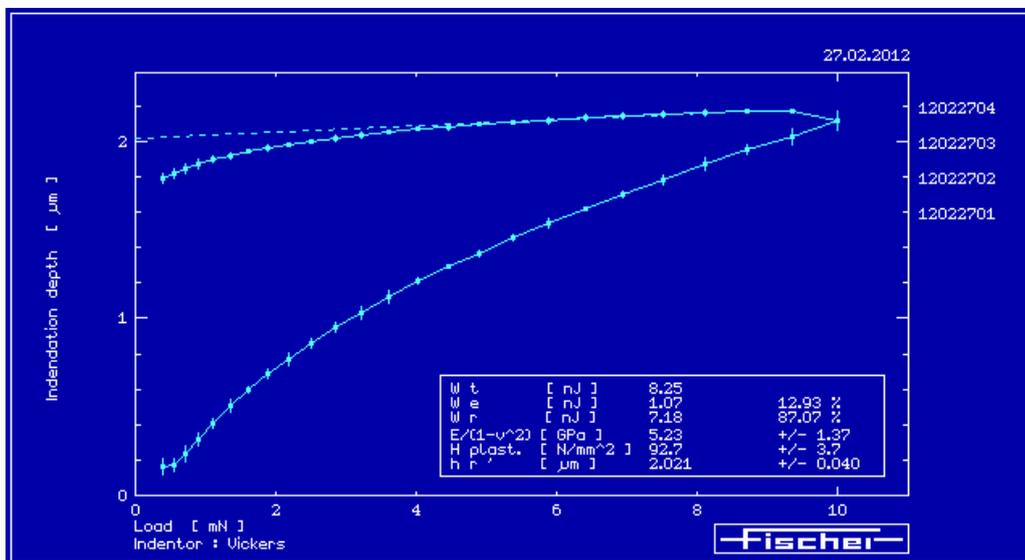


Figura 5.38 Profundidad de indentación versus carga aplicada. Curva de carga (inferior) y curva de de descarga (superior) para el recubrimiento PTFE

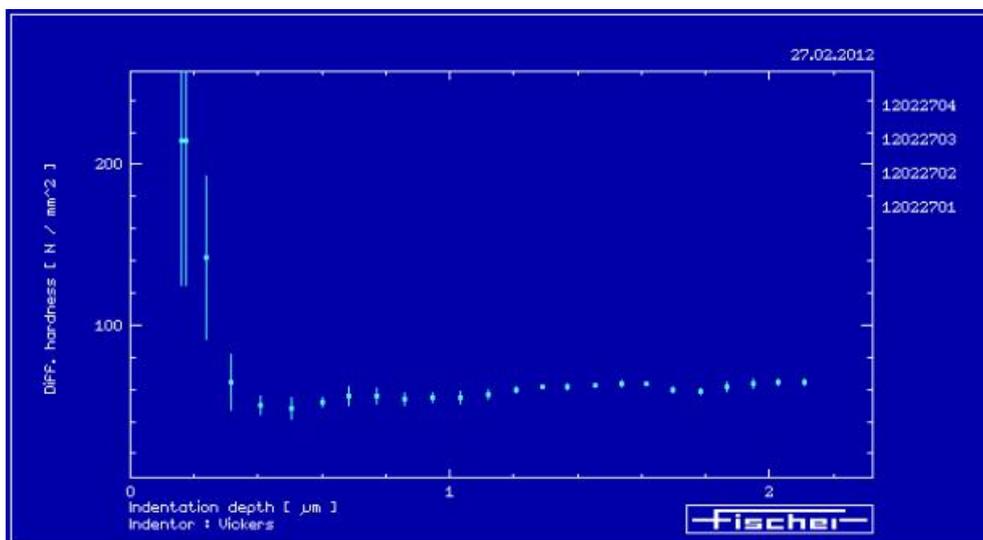


Figura 5.39 Diferencias de dureza [N/mm²] versus profundidad indentación para el recubrimiento PTFE

En el caso del fluoropolímero PTFE se aprecia unos valores de dureza que oscilan entre los 70 N/mm² para una profundidad de 0,3 μm hasta 60 N/mm² para una profundidad de 2 μm (Figura 5.39).

En las gráficas (Figuras 5.36 y 5.38) correspondientes a las curvas de carga y descarga frente a la profundidad, aparece una línea discontinua (parte superior), que indica la curva de descarga teórica elástica. La curva inferior del gráfico es conocida como curva de carga y la superior continua como curva de desacarga.

5.12 Ensayo de dureza lápiz. Ensayo EC 8

Se ha aplicado la norma UNE-48269:1995 [UNE 48269: 1995] que describe un método para determinar la dureza de la película seca de pinturas, barnices y afines empleando lápices con dureza conocida. La dureza lápiz puede definirse como la dureza correspondiente a la mina más dura que no consigue romper la película en una longitud superior de 3,5 mm.

Según se indica en el procedimiento de la norma se preparan los lápices comprendidos entre durezas 6H hasta 6B. Se toma el lápiz de mayor dureza y se traza una línea recta hacia delante de unos 7 mm. Se determina en qué momento el lápiz utilizado ha dejado una huella en el sustrato menor de 3,5 mm, en este momento se asocia la dureza de este lápiz a la dureza lápiz del recubrimiento (Figuras 5.40 y 5.41).

El ensayo se repite dos veces en tres placas. Los ensayos se han realizado tanto para el fluoropolímero rico en PTFE, obteniéndose una dureza al corte que oscila entre 2H-H, y para el caso del fluoropolímero FEP, una dureza que oscila entre HB-B.



Figura 5.40 Juego de lápices utilizado en el ensayo de dureza lápiz [UNE 48269, 1995]



Figura 5.41 Marcas de dureza lápiz en fluoropolímero FEP y PTFE [UNE 48269, 1995]

5.13 Ensayo de adhesión. Corte por enrejado. Ensayo EC 9

Para determinar la adhesión al sustrato de los recubrimientos se ha hecho uso de la norma UNE-ISO 2409:2007 [UNE-ISO 2409: 2007]. Se ha utilizado un equipo TQC/SP300 *cross cut adhesion test kit* (Figura 5.42). La desarrolla un procedimiento para realizar una serie de incisiones a modo de red cuadrada hasta alcanzar el sustrato.



Figura 5.42 Equipo para el ensayo de adhesión

Realizadas las incisiones según el patrón cuadrado previsto en el kit, con el sistema de corte previsto para ello, tal como indica la norma (Figura 5.43 y 5.44), en tres lugares diferentes del recubrimiento a analizar y una vez retirada la cinta según el procedimiento descrito (Figura 5.45), se ha obtenido una clasificación del recubrimiento. De este modo tanto el PTFE negro como el FEP han obtenido un clasificación 0. En una escala que va desde el 0 hasta el 5, en que la clasificación 0 indica que los bordes de las incisiones son perfectamente lisas y que ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido.

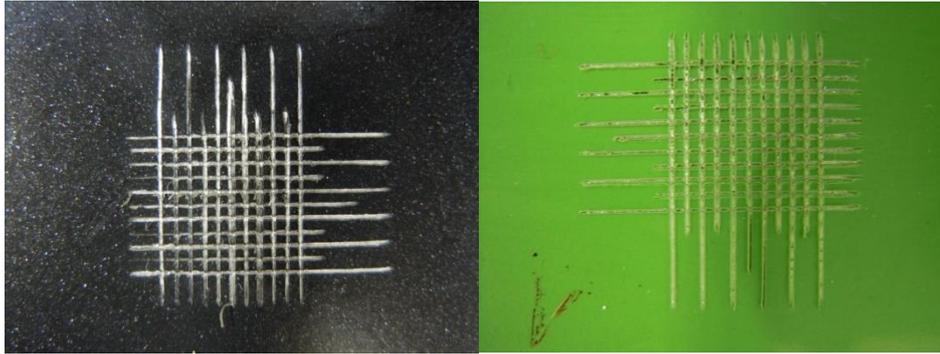


Figura 5.43 Aspecto de las cuadrículas en el ensayo de corte por enrejado UNE-ISO 2409:2007 en capa final de PTFE (izquierda) y FEP (derecha)

También fueron ensayadas las imprimaciones o *primer* utilizados en la aplicación del PTFE y en la de FEP, en un caso en color azul y en otro en color verde. Se obtiene una clasificación 1 para la imprimación azul, es decir se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones y el área del enrejado afectada no es superior al 5%. (Figura 5.44 izquierda). En el caso de la imprimación verde de los tres ensayos efectuados dos mostraron una clasificación 0 y uno de ellos clasificación 1 (Figura 5.44 derecha).



Figura 5.44(a) Aspecto de las cuadrículas en el ensayo de corte por enrejado UNE-ISO 2409:2007 en imprimación de PTFE (izquierda) y FEP (derecha)

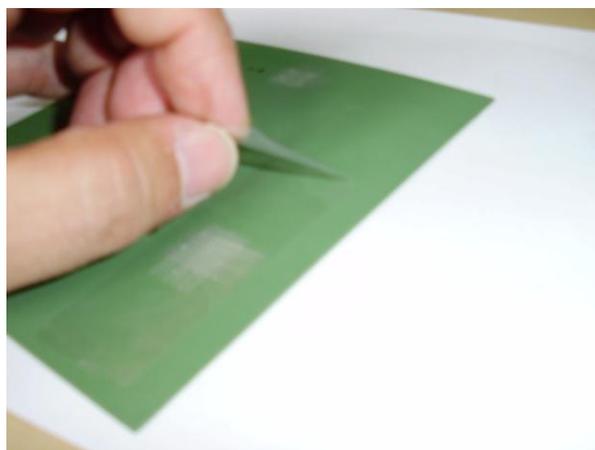


Figura 5.44 (b) Procedimiento de aplicación del ensayo de adhesión

5.14 Determinación de color. Ensayo EC 10

Para la caracterización del color del fluoropolímero se ha hecho uso de una carta de colores RAL. RAL es un código que define un color mediante un conjunto de dígitos. Fue definido por el "*Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung*", es decir, el Instituto Alemán de Calidad y Certificación, en el año 1927. El acrónimo RAL proviene de "*Reichsausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung*", que se traduce como "Comité Estatal para plazos de entrega y garantía de calidad". La carta de colores RAL ha sufrido diversas modificaciones y extensiones a lo largo del tiempo. La utilizada en este ensayo es la RAL Classic que dispone de 210 colores y que preparada en forma de abanico se denomina RAL K7 (Figura 5.45).

Las tablas RAL permiten mediante comparación visual asociar el color del recubrimiento o pintura al más próximo que se encuentre en la citada tabla

Todos los colores de la carta RAL están identificados por un número de 4 dígitos, donde el primero es el de la familia o tonalidad principal: 1-amarillos, 2-naranjas, 3-rojos, 4-violetas, 5- azules, 6- verdes, 7- grises, 8- marrones, 9- negros y blancos.

Para nuestro caso, el fluoropolímero PTFE, de color negro, corresponde con un color RAL 9004 y el fluoropolímero FEP, color verde, corresponde con un RAL 6025 (Figura 4.46).



Figura 5.45 Carta de colores RAL K7 utilizada para determinar el valor RAL de los recubrimientos

La tabla de colores RAL tiene asociado para cada color RAL una designación en español. Para el color RAL 9004 se trata de "negro señales" y para el RAL 6025 es "verde helecho".

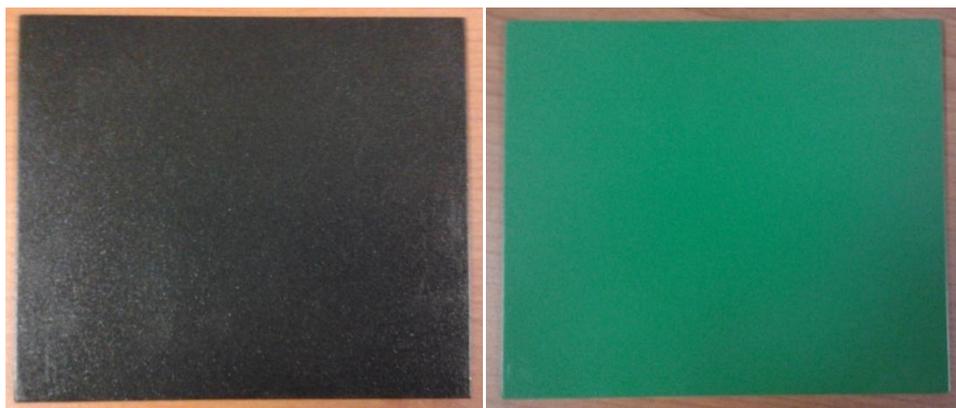


Figura 5.46 Probetas con los fluopolimeros aplicados con color RAL 9004 (izquierda) y color RAL 6025 (derecha)

5.15 Aplicación y polimerizado de los recubrimientos con PTFE y FEP. Procedimientos PR 1 y PR 3

Recordando la clasificación establecida inicialmente en los procedimientos de aplicación y remoción, (Tabla 5.2).

<i>Caracterización</i>	<i>Procedimientos</i>	<i>Identificación</i>
Aplicación recubrimiento	Aplicación-Polimerizado PTFE	PR 1
	Simulación Aplicación Polimerizado PTFE	PR 2
	Aplicación-Polimerizado FEP	PR 3
	Simulación Aplicación Polimerizado FEP	PR 4
Remoción recubrimiento	Despolimerizado láser	PR 5
	Despolimerizado pirólisis	PR 6
	Simulación despolimerizado pirólisis	PR 7

El estudio se centrará, en primer lugar, en describir los procedimientos de aplicación y polimerizado desarrollados en la industria Técnicas y Materiales Antiadherentes de Córdoba S.L, clasificados como PR1 y PR3. Esta sociedad ha colaborado en la aplicación y extracción de los recubrimientos reiteradamente citados en esta memoria. La citada sociedad tiene una dilatada experiencia en la aplicación de recubrimientos antiadherentes, tanto de elastómeros como de fluoropolímeros [Tecnimacor, 2012]. En este caso se seguirán los mismos procedimientos de aplicación que corresponden con un proceso industrial.

Inicialmente y antes de comenzar la aplicación de los recubrimientos ricos en PTFE y FEP, todas las probetas sufrieron un pretratamiento mediante chorreado con corindón blanco

de granulometría P120 según FEPA, [Fepa-abrasive, 2012]. Este pretratamiento es recomendado por el fabricante de las resinas con objeto de asegurar un buen anclaje al sustrato del recubrimiento.

Los fluoropolímeros utilizados en los recubrimientos fueron formulaciones del fabricante Withford, clasificados como recubrimientos antiadherentes para contacto alimentario multicapa de base acuosa.

En la Figura 5.47 se aprecia el aspecto de las probetas chorreadas y el equipo de chorreado operado manualmente que se ha utilizado.



Figura 5.47 Equipo de chorreado manual (izquierda). Probetas de aluminio EN- AW-5251 H34 en estado de recepción tras el chorreado (derecha)

El sistema de recubrimiento seleccionado para el PTFE es de tres capas, muy usual en las aplicaciones de este tipo de fluoropolímero. Se trata de una capa inicial o "*primer*", una capa intermedia o "*midcoat*" y una capa final o "*topcoat*". El espesor obtenido y las propiedades de este recubrimiento aplicado de este modo lo hacen particularmente apropiado para una gran cantidad de aplicaciones.

En el primer caso, para el PTFE, y siguiendo las especificaciones del fabricante de las formulaciones, se aplicó la formulación líquida *Marlite X-Treme 135.500 Z Blue Prime* (Figura 5.49) mediante una pistola tipo HVLP, alto volumen y baja presión, de forma manual. Inmediatamente se realizó un secado a 150 °C durante 5 minutos (Figura 5.46 izquierda).



Figura 5.48 Horno para secado y/o polimerizado (izquierda). Equipo HVLP para aplicación de las formulaciones líquidas de PTFE (derecha)

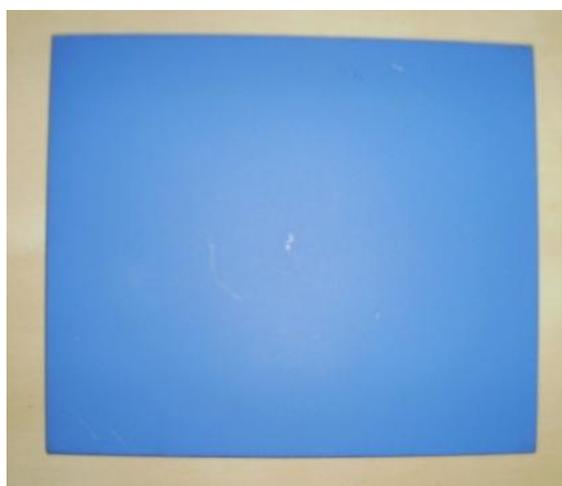


Figura 5.49 Probetas de aluminio EN- AW-5251 H34 tras la imprimación *Marlite X-Treme 135.500 Z Blue*. Posteriormente se aplicó una capa intermedia *Marlite X-Treme 235.490z Nero Met* y, por último, una capa final sin secado previo de la capa intermedia de *Marlite X-Treme 245.491 Nero Metallizzato Finish*. Se terminó con un ciclo de polimerizado de la capa intermedia y final que se realizó en un horno continuo (Figura 6.30 izquierda). Este ciclo es recomendado por el fabricante del producto y exige, al menos, alcanzar la temperatura de 400 a 420 °C durante 5 minutos (Figura 5.50).

El resultado final de las placas ya polimerizadas tras la aplicación del recubrimiento intermedio y el final queda como se puede apreciar en la Figura 5.51-derecha.

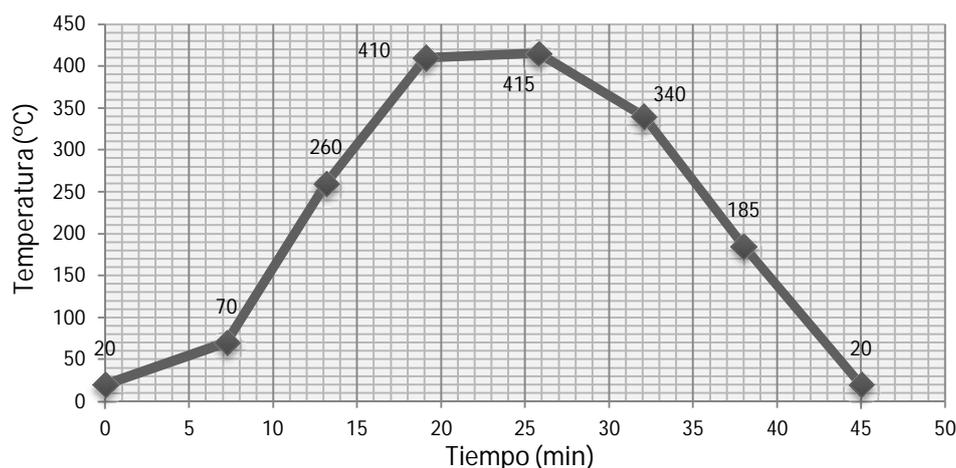


Figura 5.50 Curva de polimerización del PTFE



Figura 5.51 Equipo de polimerizado de la capa intermedia y final del PTFE (izquierda). Probeta recubierta de PTFE (derecha)

Para la aplicación de los recubrimientos ricos en FEP se seleccionó un sistema de tres capas que garantiza un adecuado espesor final para la mayor parte de las aplicaciones de estos recubrimientos.

El recubrimiento se comenzó con la aplicación de una imprimación líquida *Xylan 60-178/G4610-Fernn Green* también aplicada mediante pistola tipo HVLP de forma manual. Seguidamente se realizó el secado a 150°C durante 5 minutos. Con posterioridad se aplicó una capa Intermedia con *Xylan 1756/G3411-Fern Green Midcoat* de nuevo aplicada mediante pistola de tipo HVLP de forma manual. Se terminó la aplicación con una capa final de polvo, húmedo sobre húmedo, *Xylan 80-550/G3131 – Fep Unpigmented* con un equipo manual de pintura en polvo (Figura 5.53, izquierda). El conjunto se polimerizó según el ciclo que se muestra en la Figura 5.52.

La probeta recubierta y polimerizada tiene el aspecto que se muestra a la derecha de la Figura 5.53.

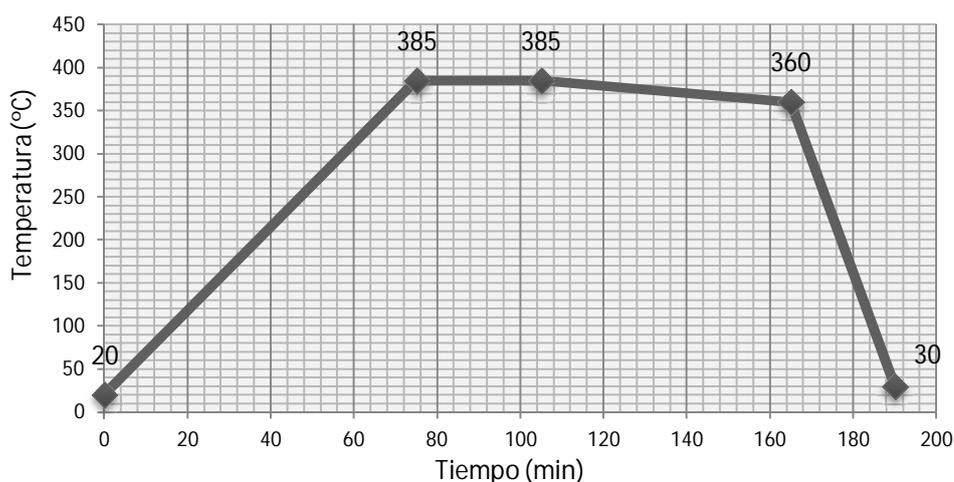


Figura 5.52 Curva de polimerización del FEP

Ahora, el resultado final de las placas ya polimerizadas tras la aplicación del recubrimiento intermedio y el final queda como sigue.



Figura 5.53 Equipo para aplicación de polvo de FEP (izquierda). Probeta recubierta de FEP (derecha)

5.16 Simulación del secado, polimerizado y despolimerizado de los recubrimientos con PTFE y FEP. Procedimientos PR 2, PR 4 y PR7

Con el objeto de asegurar la calidad de los resultados y aislar los comportamientos de las piezas ensayadas de las operaciones de chorreado inherentes al proceso industrial, fundamentalmente para la determinación de la dureza Vickers y tamaño de grano, se realizó una simulación o réplica de las aplicaciones industriales en este caso en los laboratorios de tratamientos térmicos de la Universidad de Córdoba. Mediante los medios disponibles en estos laboratorios, se replicaron los procedimiento de secado, polimerizado y despolimerizado.

Para todos los tratamientos térmicos las probetas se posicionan sobre una pieza cerámica que resulta inocua en el tratamiento térmico. De este modo se situó la probeta en el centro del horno tanto en horizontal como en vertical. Las condiciones iniciales en el interior del horno deben rondar los 23-25 °C. Se dispone de un horno de laboratorio de la firma Nabertherm, en la que se programan los distintos ciclos de secado, polimerizado y despolimerizado tanto para el fluoropolímero PTFE como el FEP (Figura 5.54).



Figura 5.54 Posición de la probeta dentro de la unidad de tratamientos térmicos (arriba izquierda). Programador del equipo de tratamientos térmico, (arriba derecha). Equipo (abajo izquierda). Regla para el control del enfriamiento (abajo derecha)

Los ciclos de polimerizado, secado y despolimerizado han sido ensayados en sucesivas ocasiones. Los enfriamientos han sido realizados variando la posición de apertura de la puerta. Tras diversos ciclos de ensayo-error se han obtenido, rampas de enfriamiento muy parecidas al proceso industrial en los distintos tratamientos.

En el caso del secado, tanto de la imprimación para el PTFE como para el FEP, se ha podido obtener una gráfica como la que se muestra en la Figura 5.55.

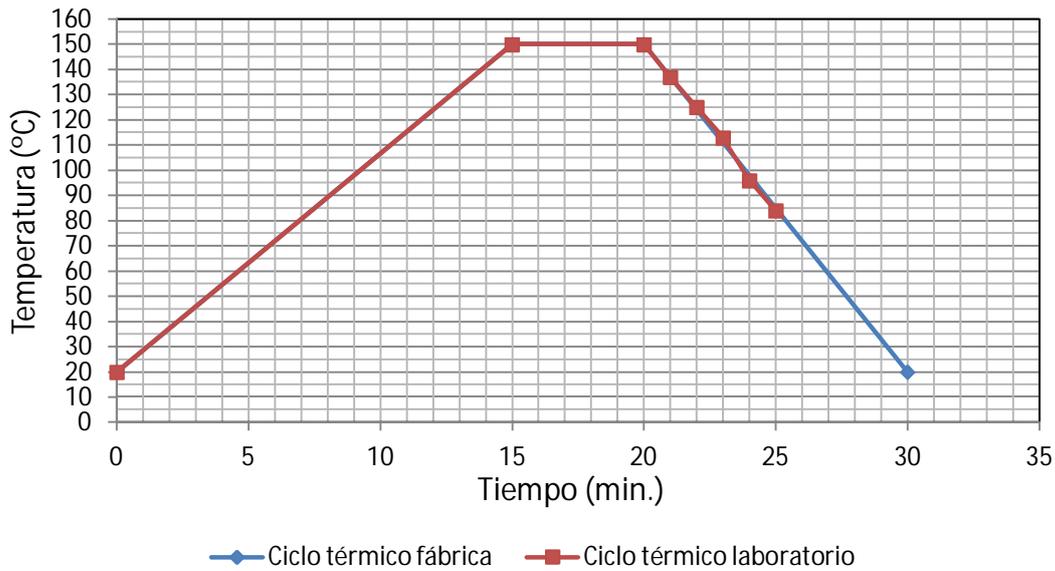


Figura 5.55 Curva de secado del PTFE y del FEP

La curva de polimerizado del recubrimiento rico en FEP ha quedado como se muestra en la Figura 5.56.

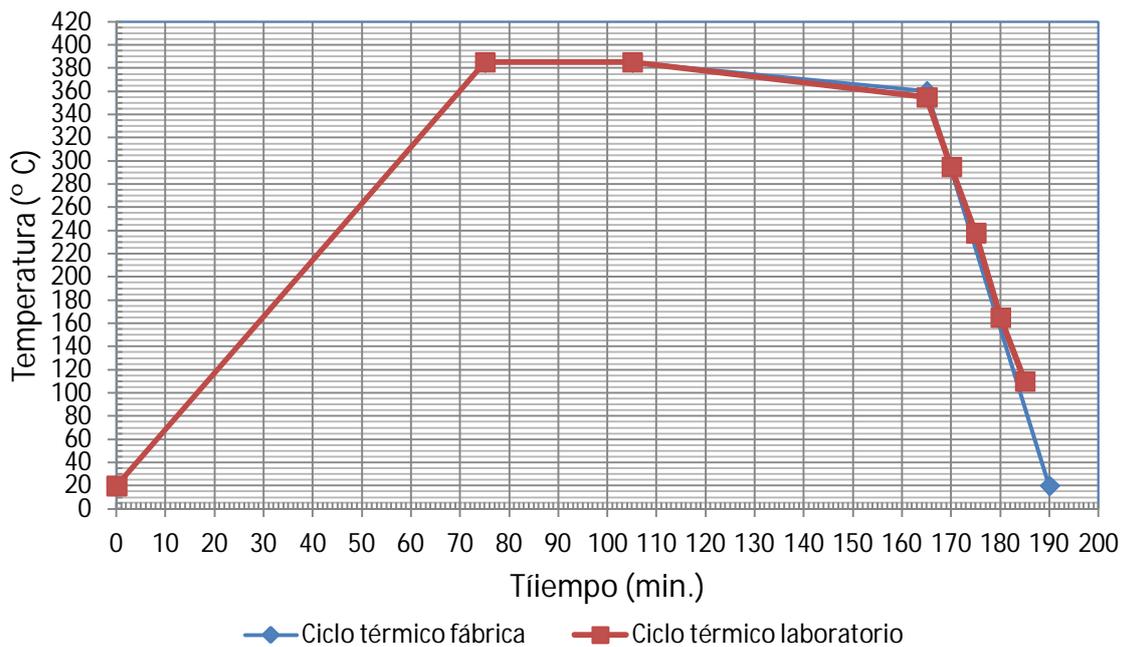


Figura 5.56 Curva de polimerizado del FEP

Como puede observarse en la Figura 5.57, para el caso del polimerizado con PTFE los resultados han sido, de nuevo, de gran similitud entre el proceso industrial y el proceso realizado en el laboratorio.

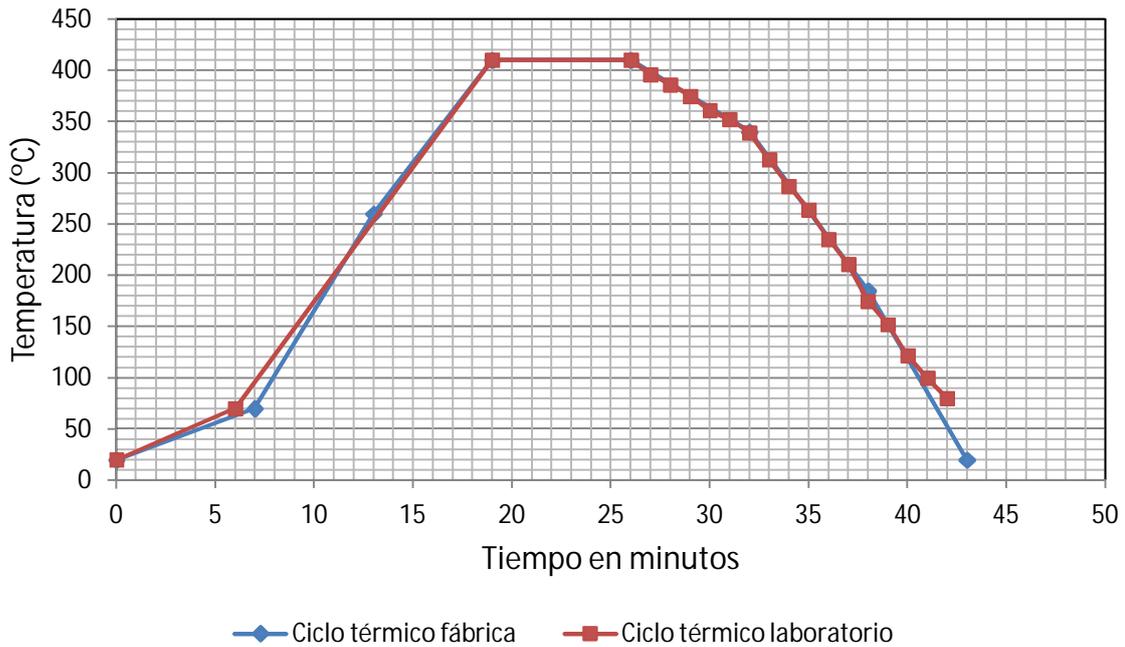


Figura 5.57 Curva de polimerizado del PTFE

Por último, el ciclo de despolimerizado de los dos fluoropolímeros es el mismo y ha resultado como se indica en la Figura 5.58:

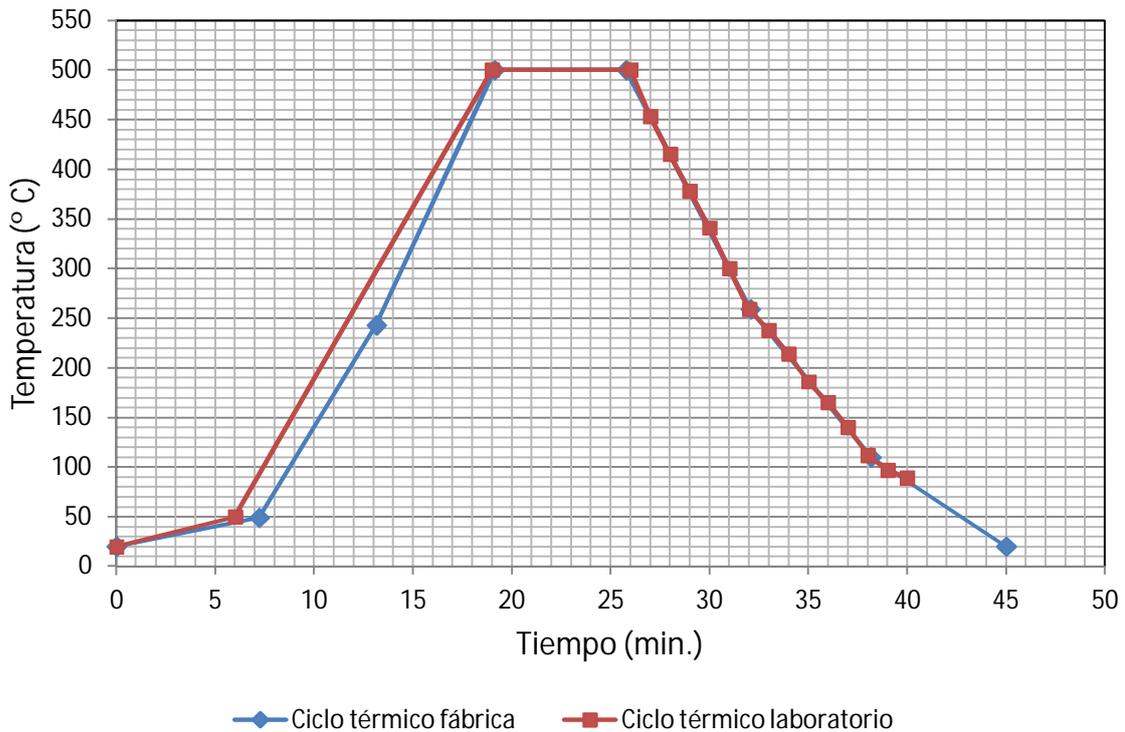


Figura 5.58 Curva de despolimerizado del PTFE y del FEP

En definitiva se puede concluir que los efectos de los tratamientos térmicos sobre probetas de placas de aluminio Al5251 H34 han podido ser replicados en el laboratorio con elevada aproximación.

5.17 Remoción de los recubrimientos.

Uno de los objetivos de esta memoria es el análisis comparativo entre dos sistemas de remoción de recubrimientos fluoropoliméricos a través del estudio de distintas propiedades del sustrato e incluso de las propiedades de nuevos recubrimientos aplicados en sucesivas ocasiones. Por ello, se describirán con detalle los sistemas de remoción por láser y por pirólisis aplicados.

A modo de síntesis se incluyen en la Tabla 5.16 los datos más importantes, sobre la remoción de los recubrimientos:

Tabla 5.16 Características fundamentales de los procedimientos de remoción de los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE

<i>Procedimientos</i>	<i>Características</i>
Despolimerizado láser	Láser de Nd:YAG onda continua CW
	Potencia máxima: 2200 W
	FEP 800 W remoción 150 cm ² /min PTFE 600 W remoción 600 cm ² /min
Despolimerizado pirólisis	Horno continuo. Potencia nominal 60 kW FEP, PTFE remoción 1500-2000 cm ² /min

5.18 Remoción o despolimerizado por láser. Procedimiento PR 5

En el capítulo 4 se ha desarrollado con extensión algunas de las tipologías láser que se utilizan para las aplicaciones de remoción de recubrimientos, pinturas, etc. Los últimos estudios parecen coincidir en ensayar con láseres de muy alta potencia tanto continuos como pulsados y, casi siempre, en el espectro del infrarrojo [Arthur et al ,2008] [Naguy et al ,2009]. De este modo para los ensayos que se han realizado, se ha seleccionado una fuente láser que emplea un generador de Nd: YAG de onda continua (CW), modelo DY022 de Rofin-Basel, bombeado por diodos y con emisión en el espectro infrarrojo cercano, $\lambda = 1064$ nm, con una potencia máxima de 2200 W (Figura 6.38). El haz láser ha sido guiado a la zona de proceso a través de una fibra óptica de sección circular de 0,6 mm de diámetro. Posteriormente, tras atravesar una lente de colimación de 160 mm de distancia focal y una lente de prefocalización de 900mm, el haz es introducido en un escáner, también conocido como cabezal de espejos, modelo Raylase SS - LD – 30. Finalmente, es enfocado sobre el área de interés por una lente convergente de 200 mm de focal, generándose un *spot* de 1 mm de diámetro. El escáner consta de dos espejos consecutivos, cuyos ejes forman un ángulo de 45 grados entre sí. Cada uno de ellos puede girar sobre su eje, de tal manera que la combinación de ambos giros permite generar casi cualquier motivo sobre el campo de trabajo, que en este caso es de 140 ×140 mm. Esta es

una solución que proporciona gran velocidad y flexibilidad, por lo cual es un estándar en procesos como texturizado y marcado láser.

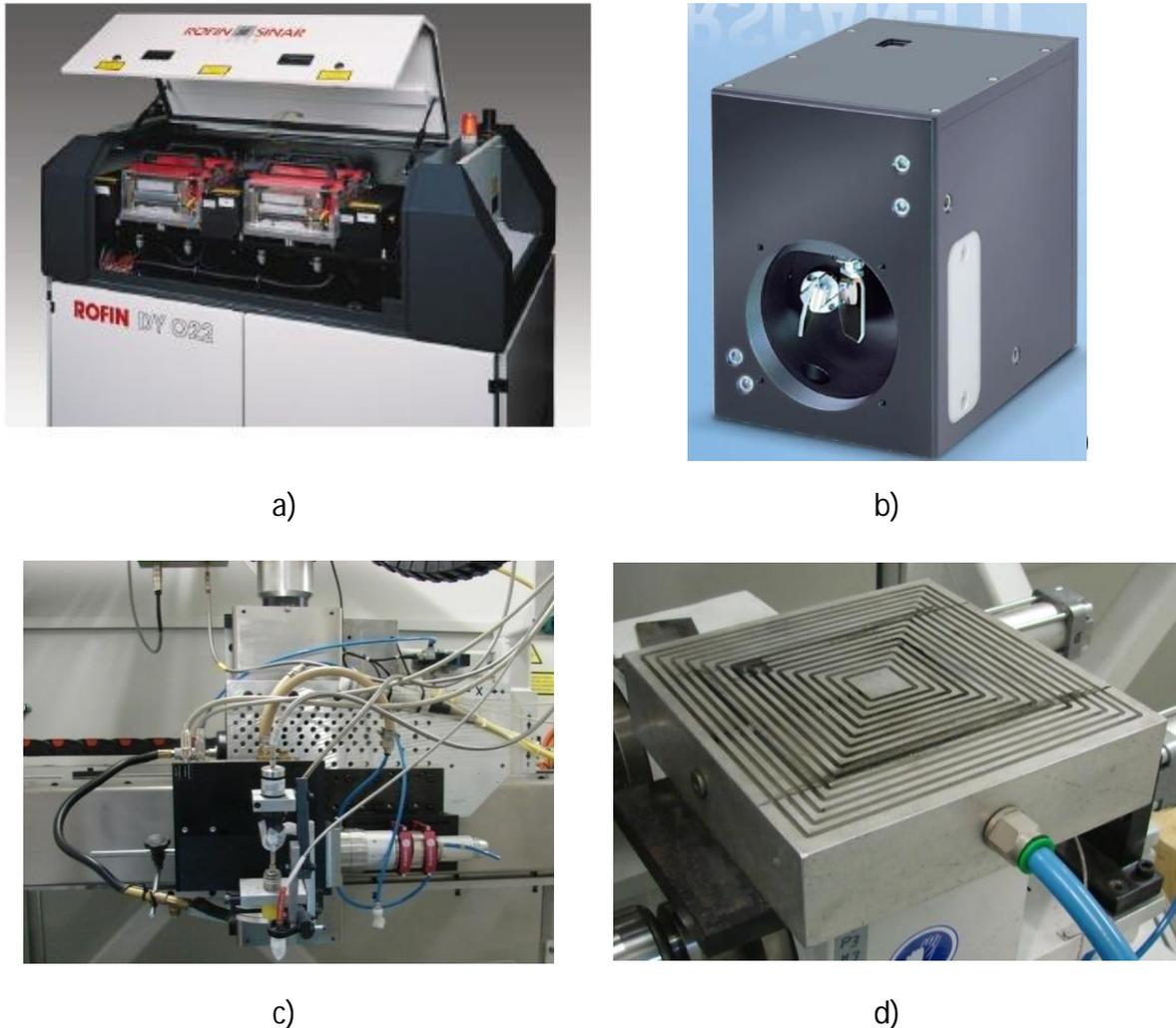


Figura 5.59 Elementos del sistema láser de remoción (CW). a) Generador láser modelo ROFIN DY 022 [Rofin (a), 2012], b) cabezal de espejos SS-LD-30 [Raylase, 2013] c) Sistema completo montado en un cabezal de desplazamiento con 3 grados de libertad, d) Garra de vacío

Considerando las dimensiones de las probetas a tratar, 140×120 mm, y que, por lo tanto, se encuentra cerca de los límites del campo de trabajo del escáner, se decidió montar el conjunto en un cabezal adicional, que cuenta con tres ejes de movimiento, como se puede apreciar en la imagen c) de la Figura 5.59.

Como sistema de amarre se ha optado, en esta ocasión, por una garra de vacío. La principal ventaja de este sistema es que permite fijar firmemente la probeta a la base sin la necesidad de interponer ningún elemento entre el sistema óptico y la pieza, y permite asimismo barrer toda la superficie de las probetas de una sola pasada

Se ha realizado una parametrización, con el objetivo de encontrar el conjunto de valores más adecuados para una remoción satisfactoria. De este modo para barrer la superficie a tratar se ha generado una línea (Figura 5.60), mediante el escaneo a alta velocidad del *spot* láser. La velocidad del escáner se ha fijado en 5,4 m/s. La velocidad de

desplazamiento del eje del cabezal opcional ha oscilado entre 150 mm/min y 500 mm/min. La velocidad de retardo o de movimiento de oscilación del haz se ha fijado en 200 μ s.

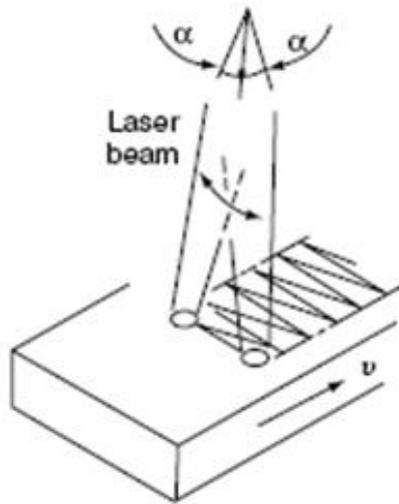


Figura 5.60 Esquema de la generación del barrido

Las probetas con fluoropolímero PTFE han respondido de forma más eficiente a la remoción que las de FEP. Los resultados de parametrización del FEP se muestran la Figura 5.61 y en la Tabla 5.16. Los resultados de la remoción del PTFE se muestran en la Tabla 5.17

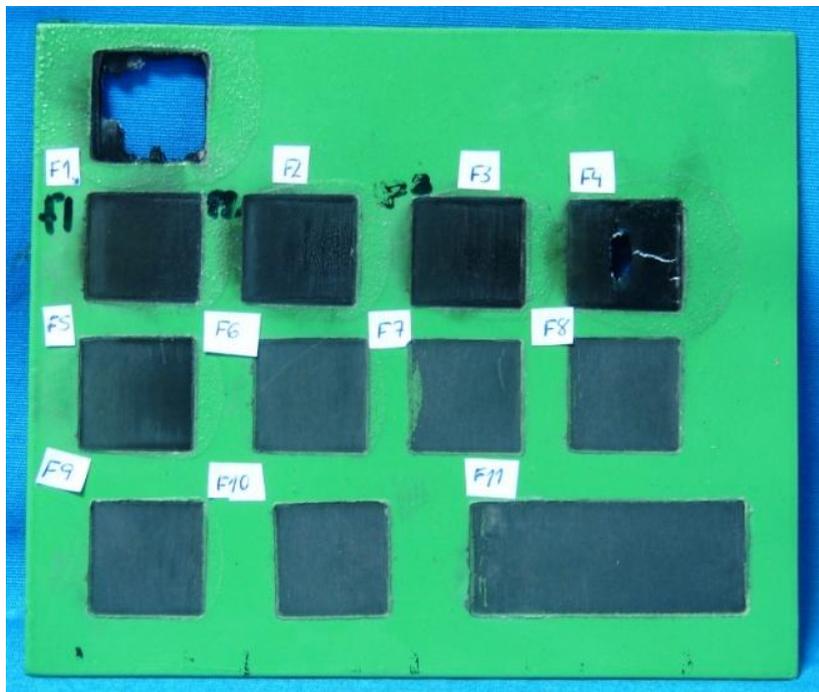


Figura 5.61 Placa de FEP en la que se han practicado la parametrización del láser

Tabla 5.16 Datos para el ensayo de parametrización del recubrimiento de FEP

<i>Ref. ensayo</i>	<i>Potencia [W]</i>	<i>Vel. escáner [mm/s]</i>	<i>Avance [mm/min]</i>	<i>Tiempo barrido [μs]</i>	<i>N° pasadas</i>
F1	700	5400	150	200	2
F2	800	5400	150	200	2
F3	900	5400	150	200	2
F4	1000	5400	150	200	2
F5	600	5400	150	200	2
F6	800	5400	250	200	2
F7	400	5400	250	200	2
F8	500	5400	350	200	2
F9	600	5400	350	200	2
F10	600	5400	500	200	2
F11	600	5400	600	200	2

Tabla 5.17 Datos para el ensayo de parametrización del recubrimiento de PTFE

<i>Ref. ensayo</i>	<i>Potencia [W]</i>	<i>Vel. escáner [mm/s]</i>	<i>Avance [mm/min]</i>	<i>Tiempo barrido [μs]</i>	<i>N° pasadas</i>
F1	800	5400	500	200	1
F2	400	5400	500	200	1
F3	500	5400	500	200	1
F4	600	5400	500	200	1
F6	600	5400	600	200	1

Se han evaluado los resultados de la parametrización, considerando principalmente la afectación térmica (en algunos casos se ha agujereado completamente la probeta, en otros se ha fundido, lo cual se puede comprobar por la aparición de estrías o arrugas sobre la superficie del material y mientras que en otros el resultado es satisfactorio) y la existencia de restos de polímero a simple vista. Se ha seleccionado el ensayo referenciado como F6 como el más apropiado para la limpieza final de las probetas verdes, de FEP y la F3 para el PTFE (Figura 5.62).

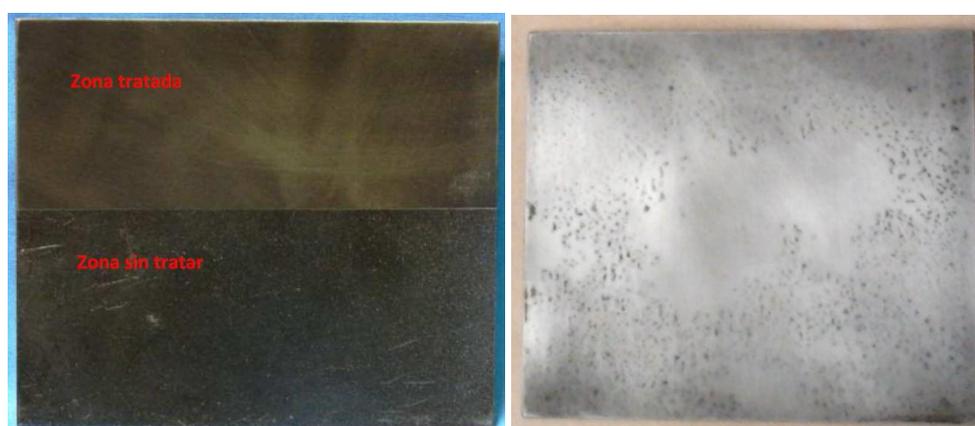


Figura 5.62 Resultado de la remoción de PTFE, (izquierda) y FEP, (derecha) por láser de Nd:YAG 2200 W

5.18.1 Determinación de los parámetros de remoción láser: tasa de remoción y fluencia

Se estudiará, en primer lugar, los valores para el recubrimiento rico en PTFE.

El tiempo en realizar la remoción de una placa depende del sistema de avance, consecuentemente de la velocidad de avance y las dimensiones de la placa. Se determinará, en primer lugar, el tiempo necesario en recorrer una longitud de placa o probeta, para ello, se tiene:

$$t_{remoción} = longitud_{probeta} / V_{avance} \quad (5.3)$$

Donde:

V_{avance} - velocidad de avance de la mesa

$longitud_{probeta}$ - dimensión en la que avanza la mesa

Si se conoce que la mesa avanza a 500 mm/min y la placa está montada de tal modo que la mesa recorre una longitud de 140 mm, mientras el escanner se desplaza a 5400 mm/s sobre la longitud de 120 mm, se tiene, que

$$t_{remoción\ PTFE} = 140\ \text{mm} / 500\ \text{mm/min} = 0,28\ \text{min} = 16,8\ \text{s}$$

De este modo la tasa de remoción se puede definir como:

$$Tasa_{remoción} = superficie / t_{remoción} \quad (5.4)$$

Siendo:

$superficie$ - área sobre la que se ha aplicado la remoción

$t_{remoción}$ - tiempo de remoción

Para nuestro caso estudiado tenemos:

$$Tasa_{remoción\ PTFE} = 12 \times 14\ \text{cm}^2 / 16,8\ \text{s} = 10\ \text{cm}^2/\text{s}$$

$$Tasa_{remoción\ PTFE} = 600\ \text{cm}^2/\text{min}$$

Por otro lado como la fluencia (F) se define como la energía suministrada (E) por unidad de superficie (S), por ello, conocida la potencia del láser (P) aplicada se puede obtener, de igual modo, como cociente entre la potencia y la tasa de remoción:

$$Fluencia = E/S \text{ ó } F = P / Tasa_{remoción} \quad [\text{J}/\text{cm}^2] = [\text{W} = \text{J}/\text{s}] / [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (5.5)$$

Luego se tiene:

$$Fluencia_{PTFE} = 500 / 10 = 50\ \text{J} / \text{cm}^2$$

El mismo estudio realizado lo reiteramos en el recubrimiento rico en FEP y se tiene, para determinar el tiempo de remoción que:

$$t_{\text{remoción FEP}} = 140 \text{ mm} / 250 \text{ mm/min} = 0,56 \text{ min} = 33,6 \text{ s}$$

Siendo:

$$v_{\text{avance}} = 250 \text{ mm/min}$$

Ahora la tasa de remoción será:

$$Tasa_{\text{remoción FEP}} = 12 \times 14 \text{ cm}^2 / 33,6 \text{ s} = 5 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Tasa_{\text{remoción FEP}} = 300 \text{ cm}^2/\text{min}$$

Pero, como se ha indicado han sido necesarias dos pasadas para obtener valores de remoción completa. Por ello la tasa final de remoción quedará como:

$$Tasa_{\text{remoción final FEP}} = Tasa_{\text{remoción}} / 2 = 150 \text{ cm}^2/\text{min}$$

Ahora la fluencia según (5.5) será:

$$Fluencia_{\text{FEP}} = 800 / 5 = 160 \text{ J} / \text{cm}^2$$

Siendo:

$$Potencia = 800 \text{ W}$$

$$Tasa_{\text{remoción FEP}} = 5 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Un resumen de los parámetros de mayor relevancia en el despolimerizado se muestra en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18 Parámetros de remoción de un láser 2220 W Nd:YAG de onda continua CW

Sustrato	Polimeros	Haz [mm]	Potencia [W]	Vel. escáner [mm/s]	Vel. eje [mm/s]	Fluencia [J/cm ²]	Tasa remoción [cm ² /min]
Al 5251	PTFE	Ø 1	500	5400	8,33	50	600
Al 5251	FEP	Ø 1	800	5400	4,16	160	150

5.18.2 Evaluación de los datos de remoción o despolimerizado por láser

Se debe tener en cuenta que los resultados mostrados tanto para el caso de los fluoropolímeros con PTFE como con FEP, se han obtenido a través de ensayos realizados en los laboratorios láser de la Fundación Tekniker en Éibar, Guipúzcoa. No se trata, por tanto, de un ensayo operado de forma convencional en un ámbito industrial.

No obstante las condiciones de remoción establecidas podrían ser replicadas en un ámbito industrial con algunas diferencias. Por ejemplo, el cabezal de espejos o escáner utilizado en el ensayo es apropiado para longitudes de remoción relativamente pequeñas como el caso de las probetas consideradas en esta memoria. Para longitudes mayores, el

láser debería ser operado a través de un sistema robotizado. Aunque las velocidades de desplazamiento de los brazos de un robot industrial pueden alcanzar similares velocidades que las del escáner, serán necesarios mayores espacios para el frenado y aceleración. Por ello, es probable, que las condiciones de aplicabilidad, fundamentalmente las tasas de remoción, fuesen algo inferiores a las obtenidas en el laboratorio.

Es evidente, a la luz de los resultados, que la remoción es mucho más eficiente en el fluoropolímero PTFE que en el FEP. En un caso se obtienen tasas de remoción mucho más elevadas y es necesario aplicar niveles de fluencia inferiores. Ello es debido, entre otros aspectos, a la capacidad de reflexión de la fuente láser sobre el polímero. Por ello se ha efectuado un ensayo con un espectrómetro JASCO para evaluar la fracción de la energía incidente que es reflejada por la superficie.

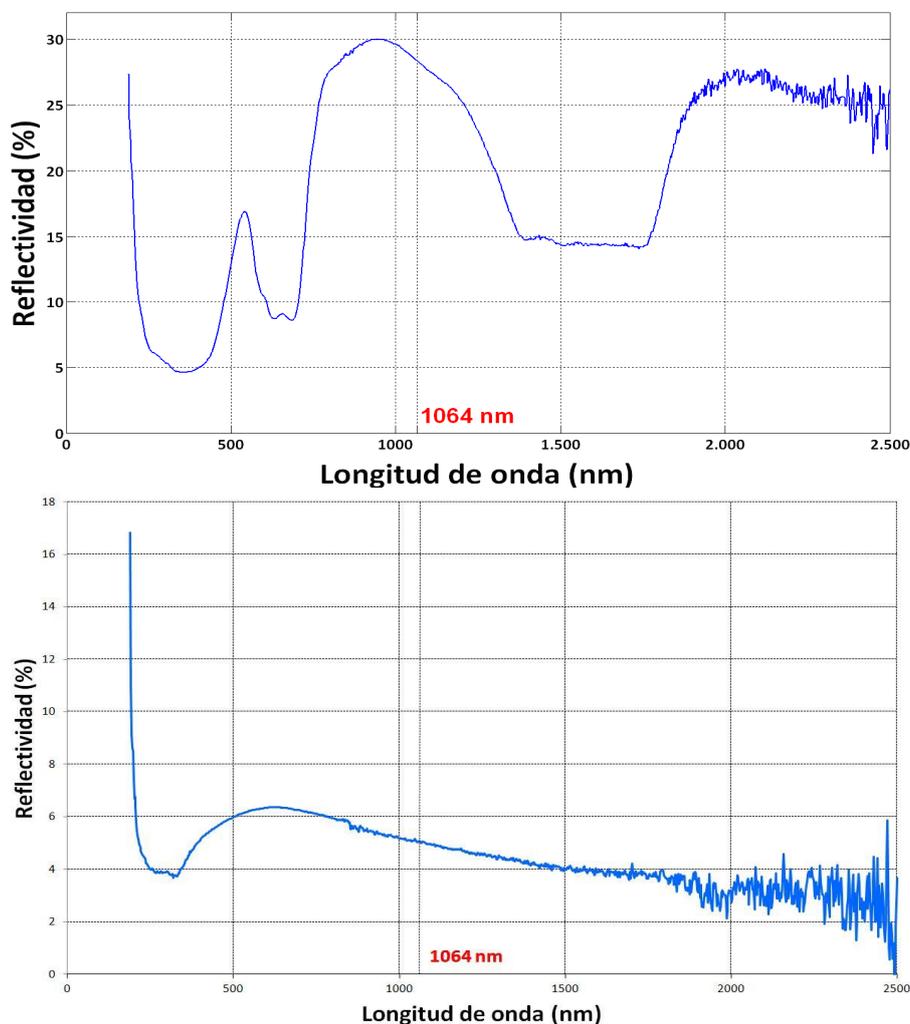


Figura 5.63 Reflectividad del polímero FEP (superior) y del polímero PTFE (inferior)

En las gráficas de la Figura 5.63 se muestra el resultado de este ensayo apreciándose que el fluoropolímero en color negro, PTFE, tiene una reflectividad a 1064 nm (longitud de onda de emisión del láser) muy baja, sólo del 5% (Figura 5.63 inferior). No obstante el fluoropolímero en color verde, FEP, alcanza el 27-28 % (Figura 5.63 superior).

La reflectividad es la fracción de la energía incidente que es reflejada por la superficie.

$$R = \text{Energía reflejada} / \text{Energía incidente} \quad (5.6)$$

Por conservación de la energía, y suponiendo que la transmisividad (fracción de energía transmitida respecto a la incidente) es despreciable en este caso, se puede concluir que la fracción de energía absorbida, A es:

$$R + T + A = 1 \quad (5.7)$$

Suponiendo que ($T = 0$), se tiene que:

$$A = 1 - R \quad (5.8)$$

Se observa entonces que, para tener un proceso lo más eficiente posible, sería deseable tener una longitud de onda que proporcione la menor reflectividad posible.

El ensayo indicado, por tanto, justifica sobradamente que la eficiencia del haz láser en los fluoropolímeros con PTFE es más alta que con los del tipo FEP.

A lo dicho con anterioridad debe sumársele el hecho de que los espesores de los recubrimientos con FEP son del orden de 2 a 3 veces superiores que los realizados con PTFE (más adelante se analizará esto último con más detalle). Y también resulta evidente que el incremento del espesor del recubrimiento dificulta la extracción del mismo.

Por otro lado se puede indicar que los valores de fluencia obtenidos 50-160 J/cm² son compatibles con los expuestos en algunos de las últimas investigaciones recogidas, por ejemplo en [Arthur, 2008] [Naguy, 2009], que operan con láseres de alta potencia en el ámbito industrial y que alcanzan valores entre 150-250 J/cm². En este caso se trata de recubrimientos con imprimaciones del tipo epoxi y "top" de poliuretano que se aplican en distintas partes de aviones comerciales o militares con espesores entre 150-60 μm. Ahora se obtienen tasas de remoción que oscilan entre 1000-1800 cm²/min, dependiendo del espesor y de la tipología de las piezas en las que se efectúa la remoción. Estas tasas se han alcanzado con láser de CO₂ de 6 kW operados en con un robot montado en un pórtico.

5.19 Remoción o despolimerizado por pirólisis. Procedimiento PR 6

La aplicación de la tecnología pirolítica se ha efectuado en un horno continuo de 12 m de longitud equipado con resistencias eléctricas (Figura 5.64). La potencia nominal eléctrica del horno es de 60 kW. La velocidad de avance de la cinta ha sido de 0,27 m/min en un ciclo de 45 minutos de duración. El ciclo de despolimerizado garantiza la carbonización de los recubrimientos al alcanzar temperaturas de 500 °C durante un intervalo de tiempo de 10 minutos (Figura 5.65).



Figura 5.64 Horno continuo Starrat para aplicación de pirólisis

Tabla 5.19 Parámetros de remoción por pirólisis con unidad de 60 kW

<i>Sustrato</i>	<i>Recubrimiento</i>	<i>Ancho x Longitud [m]</i>	<i>t ciclo [s]</i>	<i>Vel. cinta [mm/s]</i>	<i>Tasa de remoción [cm²/min]</i>	<i>Fluencia [J/cm²]</i>
Al 5251 H34	1(PTFE),2 (FEP)	1 x 12	2700	4,44	1600	~ 140

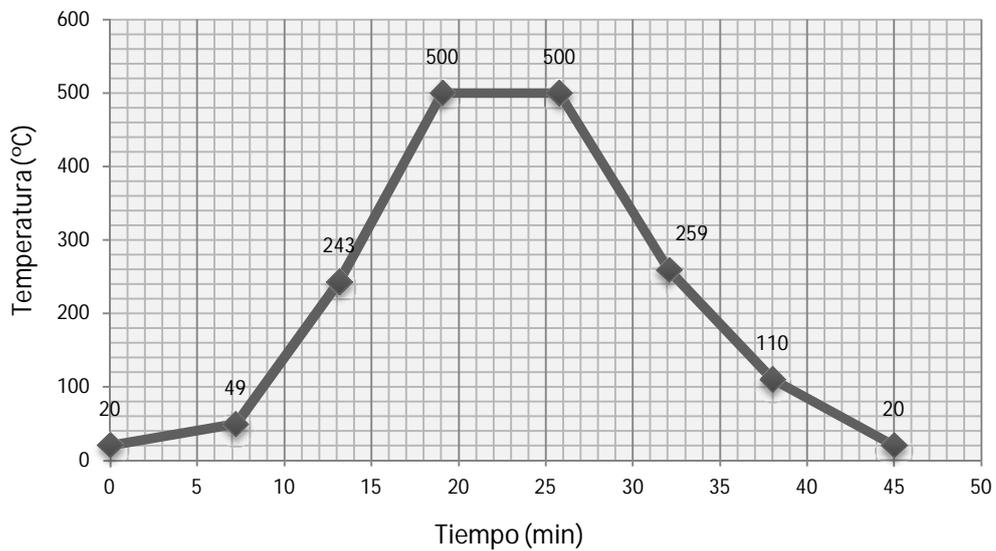


Figura 5.65 Curva de remoción o despolimerizado de las placas con recubrimiento de FEP y PTFE



Figura 5.66 Aspecto de las placas de los experimentos tras la remoción por pirólisis (izquierda) y el acabado con chorreado manual (derecha)

Por último, en ambos casos, tanto por vía láser como por la pirólisis, las placas quedan listas para su nueva etapa tras un ligero chorreado con corindón blanco de granulometría P120 que limpia y homogeniza la superficie de las mismas (Figura 5.66).

5.19.1 Determinación de los parámetros de remoción pirolítica: tasa de remoción y fluencia

Suponiendo que en la práctica industrial sólo una parte de la superficie de la cinta es ocupada por piezas para su despolimerizado y conociendo los datos que arroja la experiencia para la correcta despolimerización, se tendría:

$$Tasa_{remoción} = \frac{superficie_{cinta\ ocupada}}{t_{remoción}} \quad (5.9)$$

Donde:

$$t_{remoción} = 45 \text{ min} = 2700 \text{ s}$$

$$superficie_{cinta\ ocupada} = 100 \times 1200 \times 0,60(*) = 72\,000 \text{ cm}^2$$

(*)Se estima que se ocupa un 60 % de una cinta de 12 m de longitud y 1 m de ancho.

Por ello la tasa de remoción será:

$$Tasa_{remoción} = 72\,000 \text{ cm}^2 / 2700 \text{ s} = 26,6 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Tasa_{remoción} = 1600 \text{ cm}^2/\text{min}$$

Para la determinación de la fluencia se partirá de la hipótesis de que en la pieza debe alcanzarse la temperatura de 500 °C para ser correctamente despolimerizada. De este modo se tiene:

$$Q = c \times m \times t \quad (5.10)$$

Donde:

m- masa en g

c - calor específico del aluminio 0, 896 J/g °C

Δt - incremento de temperatura

La masa de una placa será

$$m = 140 \times 120 \times 1,2 \times 2700 \times 10^{-6} = 54,43 \text{ g}$$

Sustituyendo en (5.10) se tiene:

$$Q = 54,43 \times 0,896 \times (500 - 20) = 23\,409,25 \text{ J}$$

Y, por último aplicando la expresión (5.5) y asumiendo que la energía aplicada es el calor necesario para alcanzar los 500 °C, tenemos:

$$\text{Fluencia} = Q/\text{superficie} = 23\,409,25/(12 \times 14) = 139,34 \text{ J/cm}^2$$

5.19.2 Evaluación de los datos de remoción pirolítica: tasa de remoción y fluencia

Los valores de la tasa de remoción por vía pirolítica son más elevados que por la vía láser ensayada. Se trata de 1600 cm²/min frente a 600 cm²/min, en el caso del PTFE, y de 150 cm²/min, en el caso de los recubrimientos de FEP. Es evidente que deberían tenerse en cuenta otros factores para poder valorar la idoneidad de uno de estas técnicas. Entre éstos estarían la afección mecánica del sustrato, que será debatida ampliamente más adelante, y la rentabilidad global de ambos procesos. Este último aspecto, sin embargo, no es objeto de esta memoria.

Lo que sí parece observarse a la luz de los datos es que con los láseres ensayados aún se está lejos de las tasas de remoción que se pueden alcanzar en una industria de tipo medio por vía pirolítica. Probablemente láseres de mayor potencia, en el orden de los 6 a 8 kW con tamaños de haz más grandes y con sistemas robotizados [Arthur, 2008] [Naguy, 2009], sí pueden alcanzar tasas competitivas.

Por otro lado desde el punto de vista energético, es claro que los sistemas láser pueden llegar a ser más eficientes. Para el caso del PTFE, la fluencia para la remoción mediante láser fue de 50 J/cm² y mediante pirólisis de 140 J/cm². Para el caso del FEP los valores resultan algo más similares a los obtenidos por vía pirolítica, aunque algo más elevados, 160 frente a 140 J/cm².

5.20 Preparación de probetas

Además de las probetas utilizadas para la caracterización del material objeto de esta memoria, anteriormente mencionadas, se fabricaron una serie de probetas a través de operaciones de mecanizado para poder realizar los ensayos que corresponde a los equipos de tracción y de péndulo Charpy, que se englobaran dentro de los ensayos mecánicos. Además se comentará aquí los procedimientos para realizar las probetas

utilizadas en la medición de dureza de los sustratos y en el estudio de la microestructura de las mismas.

5.21 Procedimientos de probetas. Ensayo de tracción. Ensayo de flexión por choque. Procedimientos PT 1, PT 2

La determinación del límite elástico convencional, R_p , resistencia a la tracción, R_m , y alargamiento porcentual de rotura, A , se realizó en un equipo Zwick Roell Z100. Se aplicó la norma para el ensayo UNE-EN ISO 6892-1:2010 [UNE-EN-ISO 6892-1: 2010] las dimensiones de las probetas se tomaron según el ANEXO B de la citada norma (Figura 5.67).

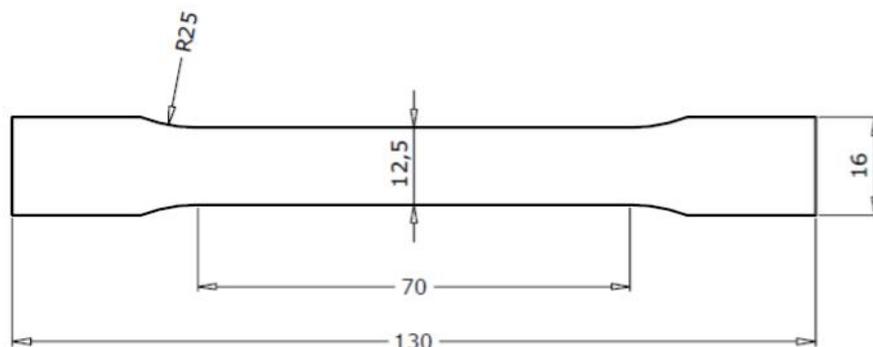


Figura 5.67 Probeta utilizada para el ensayo de tracción



Figura 5.68 Equipo Zwick Roell Z100 para ensayos de tracción

A los resultados propuestos por el equipo para el ensayo de tracción (Figura 5.68), particularmente para el cálculo del alargamiento porcentual a rotura, se le sumó la utilización de un equipo *Mecatronics QC 300*, de medición por visión (Figura 5.69), para

determinar la longitud alargada de la probeta tras la rotura, todo ello, con las limitaciones e indicaciones de la norma.



Figura 5.69 Equipo Mecatronics QS 300 de medición por visión

Para la determinación de la energía retenida por el impacto se utilizó el equipo Zwick Roell Rkp 300 (Figura 5.71). Se aplicó la norma para el ensayo UNE-EN ISO 148-1 [UNE-UNE-EN ISO 148-1, 2009] de ensayo de flexión por choque por péndulo Charpy. El percutor tiene un radio de 2 mm y el equipo de 300 J. Las probetas fueron de sección reducida y de entalla en U (Figura 5.70).

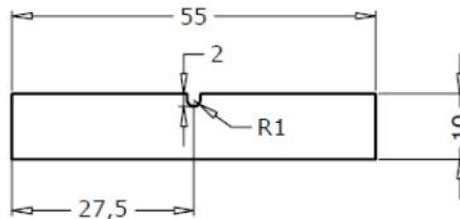


Figura 5.70 Probeta utilizada para el ensayo de flexión por choque por péndulo Charpy

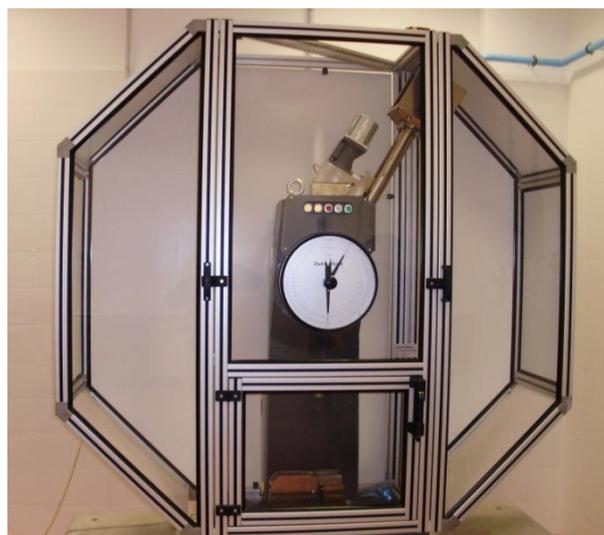


Figura 5.71 Equipo Zwick Roell Rkp 300 para ensayos de flexión por choque de péndulo Charpy

Para la obtención de las citadas probetas se elaboró un proyecto de fabricación que inicialmente diseñó las probetas en el CAD de la herramienta SolidWorks 2010 [SolidWorks, 2010]. Posteriormente se exportó a un software de CAD-CAM, en este caso MasterCam X4 [MasterCam X4, 2010] (Figura 6.52), en donde se generaron los caminos de herramienta, las condiciones tecnológicas de mecanizado y, en definitiva, el programa de CNC. Las probetas se montaron en una mordaza sobre una sufridera que se mecanizó para asegurar su planitud.

Todas las probetas fueron fijadas a la sufridera a través de tornillos de Ø 3mm de rosca chapa (Figura 5.74), previo programa de mecanizado establecido para cada probeta en el que se realizaron los taladros. De este modo se fijó la chapa a la sufridera y se generó un programa para realizar el corte de las probetas de tracción y Charpy.



Figura 5.72 Centro de mecanizado Chevalier de 3 ejes de CNC Control de CNC Fanuc Oi

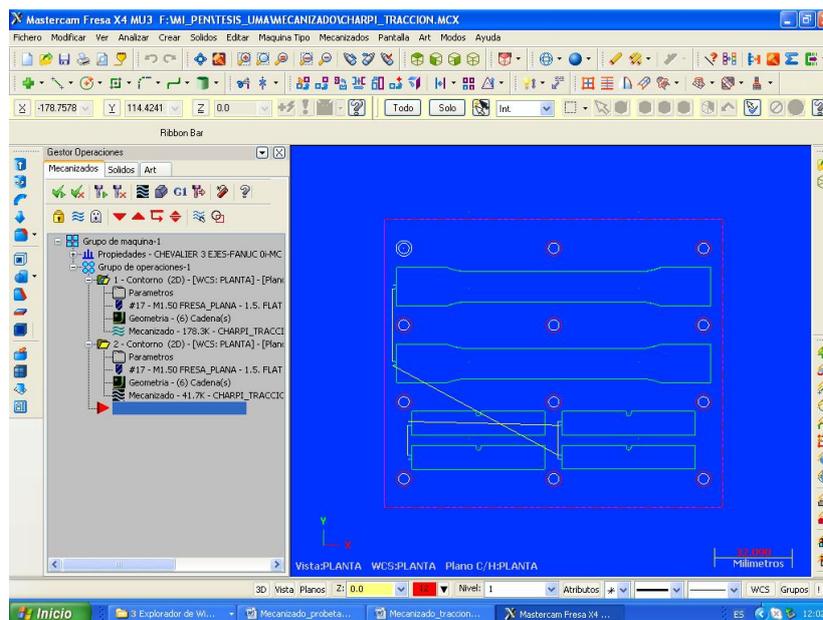


Figura 5.73 Imagen del software de CNC Mastercam X4 generando el CNC de las probetas.

El mecanizado se realizó en un Centro de Mecanizado Vertical Chevalier QP2026-L (Figuras 5.72, 5.75 y 5.76).



Figura 5.74 Fijación de las placas de aluminio sobre la sufridera dispuesta en el centro de mecanizado.

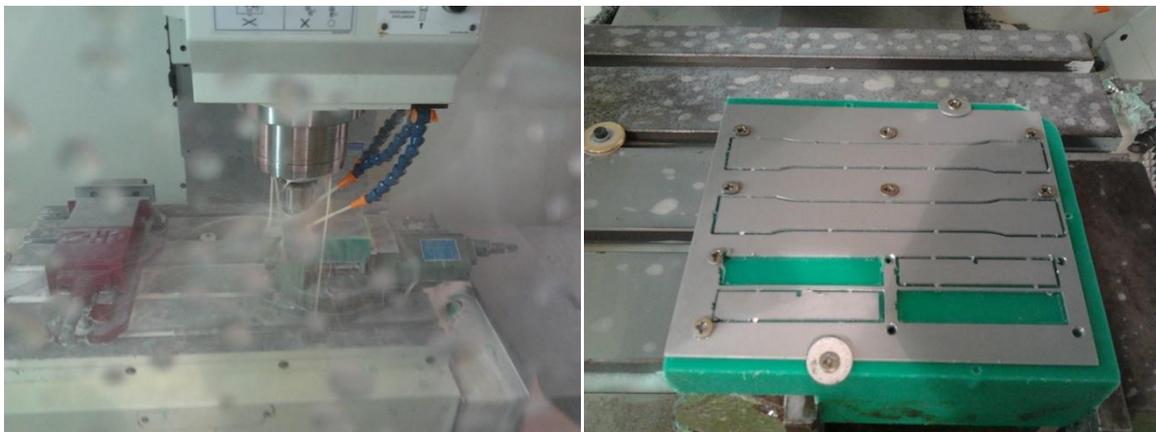


Figura 5.75 Mecanizado de las probetas (izquierda) y resultado final (derecha)

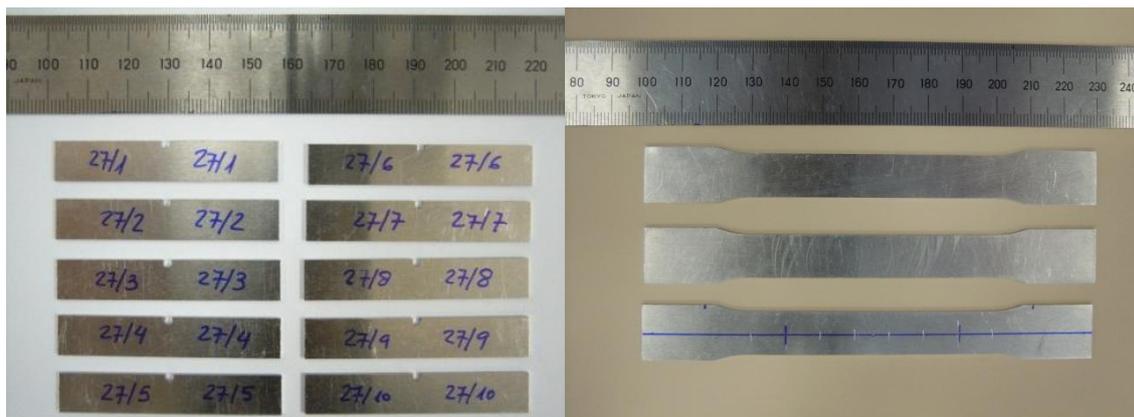


Figura 5.76 Algunas de las probetas obtenidas para ensayos de flexión por péndulo Charpy (izquierda) y para ensayos de tracción (derecha)

5.22 Procedimientos de probetas. Dureza Vickers. Procedimiento PT 3

La dureza Vickers se midió en un equipo Zwick/Roell ZHU250 TOP. Se empleó la norma para el ensayo UNE-ISO 6507:2006 [UNE-ISO 6507: 2006].

Para la fabricación de la probeta de dureza se realiza el corte de una lámina de 20 mm de largo por 10 mm de ancho aproximadamente. Para ello se empleó una máquina de corte modelo Dicotom-2 de la firma Struers [Struers, 2012] (Figura 5.77 izquierda).

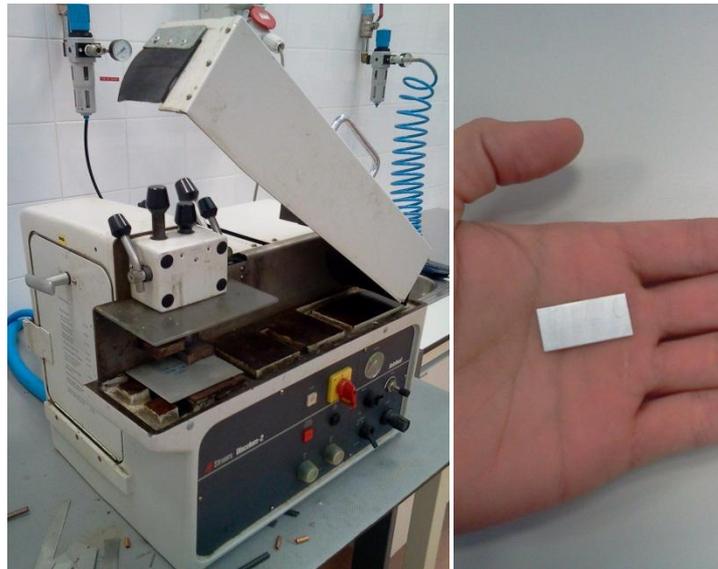


Figura 5.77 Equipo de corte Dicotom-2 de Struers para la preparación de las probetas (izquierda), aspecto de la probeta cortada (derecha)

Posteriormente la probeta se “empastilló” con una resina termoendurecible de color transparente y se sometió a un pulido mediante pulidora Labopol-21 de Struers, operación consistente en un pulido con lija de tamaño de partícula P-#300, según FEPA [Fepa-abrasive, 2012], por ambas caras para el aplanamiento de lámina, más adelante se sometió a otra serie de pulidos por una cara con lijas de tamaño decreciente: P-#400, P-#800, P-#1200 y P-#2400.

Se termina el proceso con un pulido por una cara con papel de lija MD-Mol con un lubricante y disolución tipo MD-Mol de 3micras, también de Struers. La probeta se limpia con jabón, baño de alcohol y por último se seca con aire a presión.

Al final de este proceso debe obtenerse una probeta completamente plana, pulida y brillante hasta reflejar como un espejo. Las probetas son almacenadas en sobres con identificación para su posterior uso.

Para la medición de la dureza Vickers se posiciona la placa horizontalmente con la cara más pulida hacia arriba (Figura 5.78).

Las medidas son reiteradas en, al menos, tres ocasiones por el mismo operador y en tres posiciones distinta de la probeta.

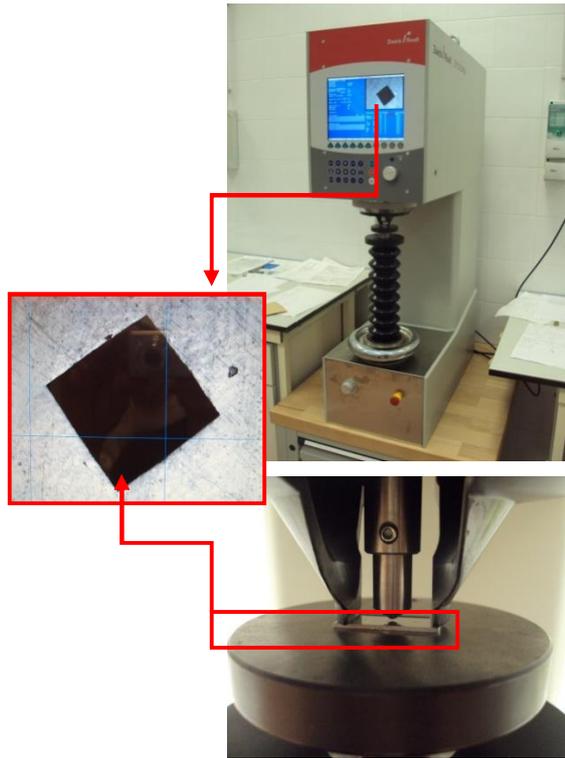


Figura 5.78 Probetas preparadas con el durómetro Zwick/Roell ZHU250 para la medición de dureza Vickers

5.23 Procedimientos de probetas. Muestras metalográficas. Procedimiento PT 4

Inicialmente se parte de una lámina de 10 mm de largo por 5 mm de ancho, aproximadamente, de la chapa o panel a estudiar. Para ello se emplea la máquina de corte Dicotom-2, ya mencionada en el ensayo de Dureza.

Seguidamente se sitúa la probeta horizontalmente y encima de ella se coloca un tubo de cobre de forma vertical. Ambas partes se fijarán entre sí mediante una tira adhesiva conductora por ambas caras. El conjunto se sitúa en el interior de un molde de PVC cilíndrico. Con posterioridad se vierte una resina líquida transparente en el molde y se espera durante 24 horas al polimerizado (Figura 5.79).

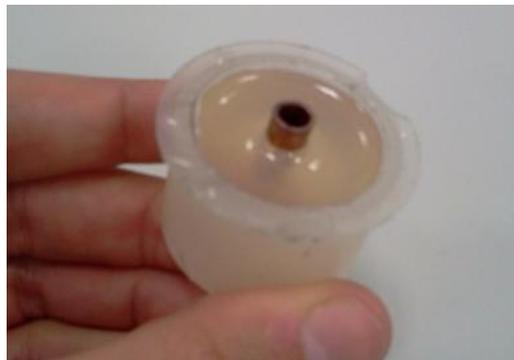


Figura 5.79 Vertido de resina en el molde de PVC con tubo de cobre insertado

La parte sobrante del cuerpo de resina y del tubo de cobre se corta hasta que la altura del conjunto sea aceptable para el trabajo en la pulidora. Para el corte se ha utilizado la máquina de corte, de nuevo, DICOTOM-60 (Figura 5.80 izquierda).



Figura 5.80 Corte de la probeta de resina para la preparación posterior en pulido (izquierda). Serie de probetas preparadas para el pulido (derecha)

A continuación las probetas son pulidas en una pulidora automática en fases sucesivas alcanzando el tamaño de grano P#2400 (Figura 5.81 izquierda). A estas probetas se les realiza un anodizado, es decir un baño electrolítico, en el que la probeta hace de ánodo, con el reactivo Barker a 20 voltios durante 2 minutos (Figura 5.82 derecha).



Figura 5.81 Equipo de pulido Tegrapol 11 de Struers (izquierda) y equipo para anodizado (derecha)

Una vez la probeta completamente terminada se efectuará las fotografías de la microestructura del material a resoluciones de 100X y 200X. Para ello usaremos el microscopio CTR 6500 de Leica (Figura 5.82). Las fotografías se almacenan en formato digital y serán tratadas mediante el programa informático Image-Pro Plus [Image Pro Plus, 2007]. Con él se cuantificarán los cambios de tamaño de grano y de la estructura.



Figura 5.82 Equipo CTR 6500 de Leica de microscopía

5.24 Otros ensayos

Se describirá a continuación los ensayos a los que han sido sometidos los paneles o probetas de partida en los distintos ciclos de remoción-aplicación.

Se recuerda la tabla que proponíamos al comienzo del capítulo:

Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser

<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Identificación</i>
Sustrato de aluminio (varias fases)	Rugosidad chapa	ES 1
	Espesor de chapa	ES 2
	Alargamiento porcentual	ES 3
	Limite elástico convencional	ES 4
	Resistencia a tracción	ES 5
	Energía absorbida	ES 6
	Dureza Vickers	ES 7
	Tamaño de grano	ES 8
	Tamaño de partículas	ES 9
Recubrimientos de FEP y PTFE (varias fases)	Rugosidad recubrimiento	EFP 1
	Espesor recubrimiento	EFP 2
	Ángulo de contacto	EFP 3

5.25 Rugosidad. Ensayo ES 1, EFP 1

Las medidas se efectuaron con un equipo para verificación de rugosidad de Mitutoyo modelo SJ-201 (Figura 5.83). Para la medición de R_a , R_z y R_q se utilizó la norma UNE-ISO 4287:1999 [UNE-ISO 4287: 1999]. Se seleccionó, de este modo, una longitud básica de 0,8 mm y una longitud de evaluación de 5 mm. Las lecturas en cada placa se han reiterado 5 veces en distintos puntos de la misma.



Figura 5.83 Equipo Mitutoyo Sj-201 para verificación de rugosidad

Debe recordarse que las medidas obtenidas son por un lado, R_a , es decir la media aritmética de los valores absolutos de las ordenadas $Z(x)$ comprendidas en una longitud de muestreo.

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx \quad (5.11)$$

Donde l_r es la longitud de muestreo o básica y representa la longitud en la dirección del eje X , utilizada para identificar las irregularidades del perfil de rugosidad.

Por otro lado, R_q es la desviación media cuadrática del perfil de rugosidad y se obtiene numéricamente como:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^2(x) dx} \quad (5.12)$$

Y por último R_z que es la máxima altura del perfil de rugosidad, se determina eligiendo este valor del perfil, tal como se aprecia en el ejemplo de la Figura 5.84.

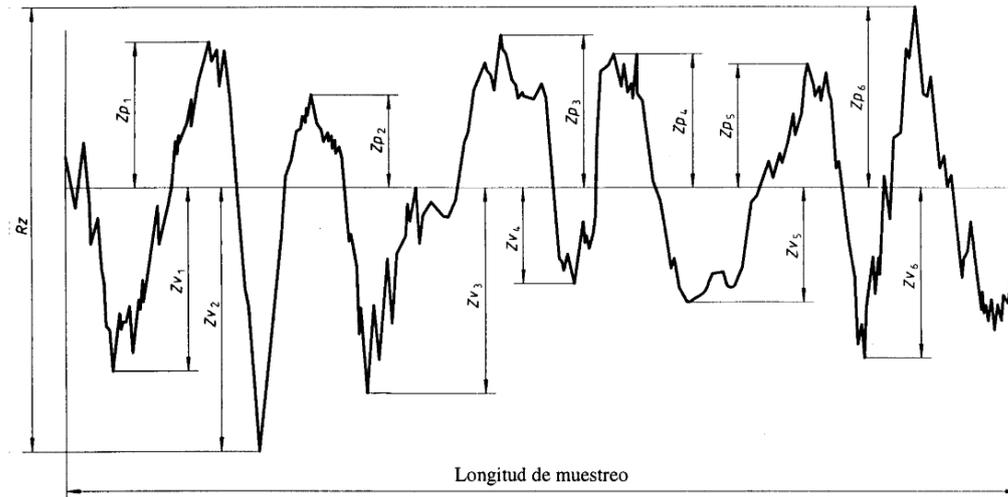


Figura 5.84 Ejemplo de perfil en el que se aprecia la determinación de R_z

Por último, como es conocido las lecturas se efectúan en una longitud de evaluación que comprenden varias longitudes de muestreo.

5.26 Espesor de Chapa. Ensayo ES 2

Para la lectura del valor del espesor de la chapa utilizada en los ensayos se ha utilizado un micrómetro de apreciación milesimal de Mitutoyo (Figura 5.85). Las lecturas por placa se han reiterado 8 veces.

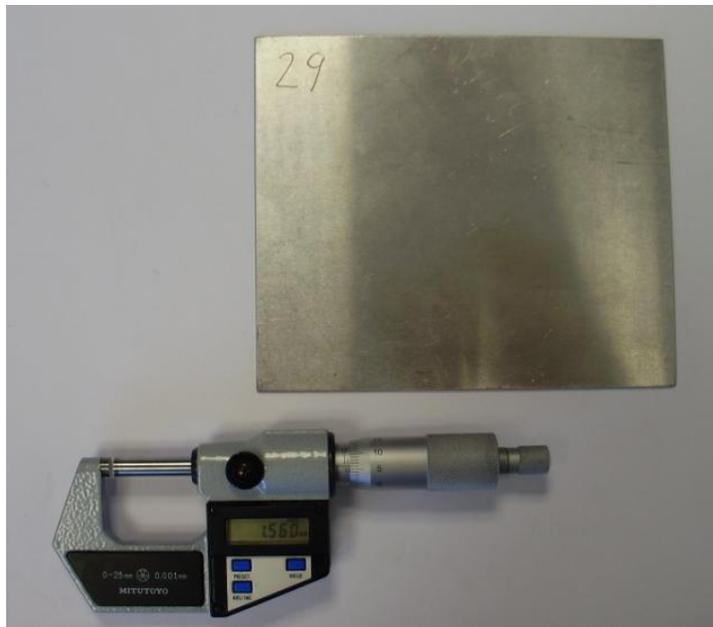


Figura 5.85 Micrómetro Mitutoyo de apreciación 0,001 mm

El rango de indicación del instrumento va desde 0 hasta 25 mm. Todas las lecturas han sido realizadas con las precauciones correspondientes y aplicando la Guía Gum 2010, publicada por el CEM [Guía GUM, 2010].

5.27 Espesor del recubrimiento. Ensayo EFP 3 y Ensayo EFP 4

Para la lectura del espesor del recubrimiento se ha utilizado un equipo Fischer Dualscope Mpor (Figura 5.86) que se basa en un método de inducción magnética para metales férricos y en un método de corrientes de Foucault para materiales no férricos, como es nuestro caso. La norma que se ha aplicado ha sido la UNE-EN ISO 2808:2007 [UNE-ISO 2808: 2007].



Figura 5.86 Equipo Fischer Dualscope Mpor de medición de espesores

El equipo permite un registro en un campo que va desde 0 hasta 2000 μm , con una incertidumbre basada en patrones de $\pm 1 \mu\text{m}$ en el intervalo entre 0-50 μm y del 2% entre 50-1000 μm .

5.28 Ángulo de contacto: estático, avance y retroceso. Ensayo EFP 5

La mojabilidad o humectabilidad es la capacidad de que un líquido se extienda más o menos sobre una superficie sólida, cuantificándose con el ángulo con el que se encuentra el líquido con la superficie: ángulo de contacto. Sin embargo no existe un único ángulo de contacto para un sistema líquido-sólido. Cabría preguntarse, ¿qué mantiene una gota de líquido inmóvil sobre un plano inclinado a pesar de la acción de la gravedad?, ¿qué hace las veces de rozamiento? La respuesta está en la histéresis del ángulo de contacto que releva la dependencia del ángulo de contacto con la historia previa del sistema [Antonini et al, 2009]. El origen de la histéresis del ángulo es todavía una cuestión controvertida pero la mayoría de las veces se debe a la heterogeneidad química y/o la rugosidad de la superficie.

Los ensayos han sido realizados en el Departamento de Física de la Universidad de Granada con una cámara: PIXELINK CMOS FIREWIRE con objetivo: MELLES GRIOT. Todas las medidas realizadas en una sala de ambiente controlado a temperatura entre 20 $^{\circ}\text{C}$ y 22 $^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa entre el 40% y el 50%. Los procedimientos están

suficientemente contrastados y referenciados [Rodríguez et al, 2002] [Montes et al, 2011] (Figuras 5.87 y 5.88).

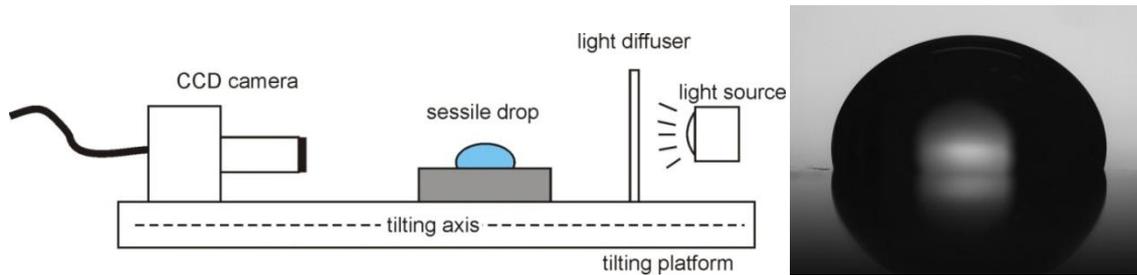


Figura 5.87 Procedimiento básico del equipo de medida (izquierda), aspecto de una gota sobre una superficie (derecha)

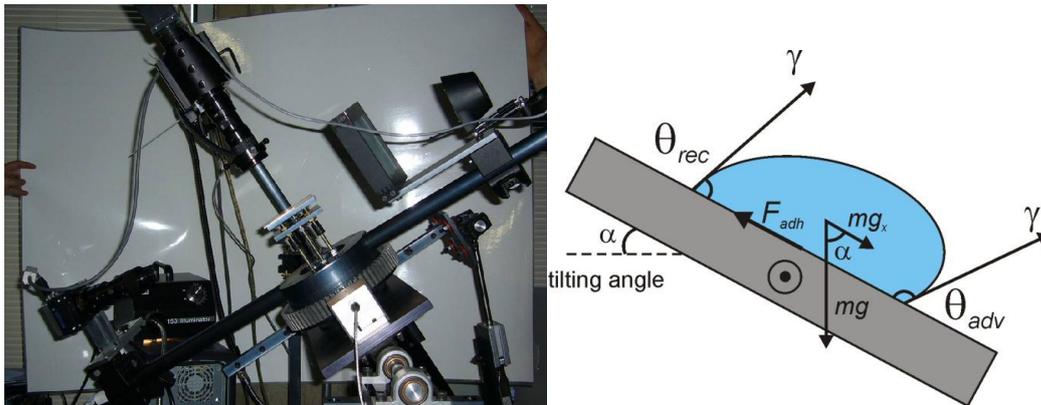


Figura 5.88. Equipo para la determinación del ángulo de avance, θ_{adv} , o retroceso, θ_{rec} , (izquierda). Simulación gráfica de los ángulos de avance y retroceso (derecha)

Se depositaron tres gotas de agua desmineralizada MiliQ de $50 \mu\text{l}$, mediante una micropipeta manual, en diferentes zonas de cada muestra, la muestra descansó sobre una plataforma inclinante controlada por un motor, inclinándose a un paso de $0,5^\circ/\text{s}$. Los datos fueron evaluados con a través de una digitalización de la imagen del perfil de la gota y el ajusta a un perfil teórico determinado [Montes et al, 2011] [Pericet-Camara et al, 2009].

5.29 Resumen del capítulo

En este capítulo se han descrito los ensayos realizados a las probetas objeto de estudio en esta memoria. Por un lado se han establecido los ensayos de caracterización, tanto de los sustratos como de los recubrimientos, y los ensayos sobre las característica medidas a lo largo de los distintos ciclos de polimerizado y despolimerizado.

De igual modo se ha descrito, igualmente, los trabajos realizados para elaborar las probetas. A estos trabajos se les ha asignado el término de procedimientos.

REFERENCIAS

- [Acelor, 2012] *ArcelorMittal Productos de acero con recubrimiento metálico* (en línea) Disponible en web < www.arcelormittal.com/fce//Metalliccoated_usermanual_ES.pdf> Consultado 9/11/2012
- [ASM Handbook, 1998] *Aluminum and aluminum alloys*. Edit. ASM International. 1998
- [ASTM E112, 2010] ASTM E112 – 10. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 2010
- [Arthur et al, 2008] Arthur, J; Bowman, R; Straw, R. *Robotic Laser Coating Removal System* (en línea). Disponible en web < <http://www.serdp.org/Program-Areas/Weapons-Systems-and-Platforms/Surface-Engineering-and-Structural-Materials/Coating-Removal/WP-2005262-10-2012>> Consultado 2/11/2012
- [Antonini et al, 2009] Antonini, C; Carmona, F. J; Pierce, E; Marengo, M; Amirfazli, T. *General Methodology for Evaluating the Adhesion Force of Drops and Bubbles on Solid Surfaces*. Langmuir. 25 (11). pp 6143–6154. 2009
- [Drobny, 2000] Drobny, J. *Technology of Fluoropolymers*. Edit. CRC Press. 2007
- [Drobny, 2005] Drobny, J. *Fluorplastic*. Edit. Rapra Technology Limited, Shropshire. 2005
- [Ebnesajjad et al, 2004] Ebnesajjad, S; Khadlradkar, P. *Fluoropolymers Applications in Chemical Processing Industries*. Edit. William Andrews, Nueva York. EE. UU. 2004
- [Ebnesajjad, 2005] Ebnesajjad, S. *Fluoroplastics. Volume 1: Non-Melt Processible Fluoroplastic*. Edit. Plastics Design Library. 2005
- [Fepa-abrasive, 2012] FEPA. *Federation of European Producers of abrasives* (en línea). Disponible en web <<http://www.fepa-abrasives.org>> Consultado 9/11/2012
- [Guía GUM, 2010] BIPM-Bureau International des Poids et Mesures-. Trad. Centro Español de Metrología. *Guía GUM* (en línea). Disponible en web < <http://www.cem.es/sites/default/files/gum20digital1202010.pdf>> Consultado 2/11/2012
- [Hatch, 1984]. Hatch, J.E. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Ohio: American Society for Metals (ASM). 1984

- [Humphreys et al, 1995] F. J. Humphreys, F.J; Hatherly, M Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Editorial Pergamon. Gran Bretaña. 1995
- [Image Pro Plus, 2007] Image Pro Plus (en CD-Rom) *New Image-Pro Plus 7.0* .Media Cibernetica Inc. EE. UU. 2007
- [Kligemberg et al, 2007] Klingenberg M; Debora, A. *Transitioning laser technology to support air force depot transformation needs*. Surface & Coatings Technology. 202. pp 45–57. 2007
- [Loubet et al, 1986] Loubet, J.L et al. *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*. ASTM STP. 889. pp. 72-89. 1986
- [Mao , 2005] Mao, S. *Laser ablation. Fundamentals & Applications* (en línea). Disponible en web < <http://www.jlab.org/FEL/LPC/05lpc-mao.pdf>> Consultado 26/10/2012
- [MasterCam X4, 2010] *Master Cam X4 MU3* (en cd-rom). CNC Software, Inc. EE. UU. 2010
- [Matienzo et al, 1994] Matienzo, L.J; Zimmerman, J.A; Egitto, F.D. *Surface modification of fluoropolymers with vacuum ultraviolet irradiation*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 12(5). pp 2662-2671. 1994
- [McKeen, 2006] McKeen, L. *Fluorinated coating and finishes handbook*. Edit. William Andrews. Nueva York. 2006
- [Mongelli et al, 2005] Mongelli, G; Marqusee, J; Pellerin, C et al. *Portable Handheld Laser Small Area supplemental Coatings Removal System*. U.S. Department of Defense. Wright-Patterson AFB. Ohio. EE. UU. 2005
- [Montes et al, 2011] Montes Ruiz-Cabello, F. J; Rodríguez-Valverde M. A; M. Cabrerizo-Vilchez. *A new method for evaluating the most stable contact angle using tilting plate experiments*. Soft Matter. 7. pp 10457-10461. 2011
- [Miller et al, 1998] Miller, J.C; Haglund, R.F *Laser Ablation and Desorption*. Edit. Academic. Nueva York. EE. UU. 1998
- [Naguy et al, 2009] Naguy, T; Straw, R. *Laser Technology for Aerospace Maintenance and Sustainment Applications*. Laboratorio de investigación de la Fuerza Aérea. EE. UU. 2009
- [Oliver et al, 1992] Oliver, W.C., Pharr G.M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement*

- sensing indentation experiments*. J. Mater. Res. 7. pp 1564-1583. 1992.
- [Pezzeti et al, 1998] Pezzeti, F, Riva, F. *Procedimiento para eliminar recubrimientos a base de resinas fluorocarbúricas*. Patente España 2109047. Int. Cl.:B23K /00. Asignado a Smalti Riva S.p.A. 1998.
- [Pericet-Camara et al, 2009] Pericet-Camara, R; Moraila-Martinez,M; Rodríguez-Valverde, M.A; Cabrerizo Vilchez, M. *Hysteretic behaviour of static and dynamic contact angles on various polymer surfaces: a comparative study*. Third Iberic Meeting on Colloids and Interfaces. 2009
- [Raylase, 2013] Raylase Focus on laser (en línea) Disponible en web <http://www.raylase.com>> Consultado 5/02/2013
- [Rodríguez et al, 2002] Rodríguez Valverde, M.A; Cabrerizo Vilchez, M.A; Rosales López, P; Páez Dueñas, A; Hidalgo Álvarez, R. *Contact angle measurements on two (wood and stone) non-ideal surfaces*. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. pp 206 485-495. 2002
- [Rofin, 2012 (a)] Rofin. Slab Láser. *Rofin* (en línea) Disponible en web < http://www.rofin.com/en/products/co2_lasers/slab_laser/> Consultado 8/11/2012
- [SolidWorks, 2010] *SolidWorks Education Edition 2010* (en cd-rom). Dassault Systèmes SolidWorks Corporation. EE. UU. 2010
- [Struers, 2012] Struers. *Metalografía y ensayo de materiales* (en línea). Disponible en web <http://www.struers.com/default.asp?top_id=3&main_id=54&doc_id=929&target=_self&admin_language=8> Consultado 16/11/2012
- [Tecnimacor, 2012] Tecnimacor. *Técnicas y Materiales Antiadherentes de Córdoba S.L* (en línea). Disponible en web <<http://www.tecnimacor.es/empresa.htm>> Consultado 17/11/2012
- [Tenney et al, 1996] Tenney, D; Holiday, J; Keranem, D. *Final report on laser paint removal*. Joint Policy Coordinating Group On Depot Maintenance. Tasking Directive 1-90. Navy ALPS. EE. UU. 1996
- [UNE 38347: 2004] UNE 38347:2004. *Aluminio y aleaciones de aluminio para forja. Serie 5000*. EN-AW5251, EN-AW AIMg2. AENOR. Madrid. 2004

- [UNE 48269: 1995] UNE-48269:1995. *Pinturas y barnices. Dureza de película. Método del lápiz*. AENOR. Madrid. 1995.
- [UNE-EN 573-3: 2009] UNE-EN 573-3:2009. *Aluminio y aleaciones de aluminio. Composición química y forma de los productos de forja. Parte 3: Composición química y forma de los productos*. 2009
- [UNE EN ISO 148-1: 2009] UNE-EN ISO 148-1:2009. *Materiales metálicos. Ensayo de flexión por choque con péndulo Charpy. Parte 1: Método de ensayo*. AENOR. Madrid. 2009
- [UNE EN ISO 2409: 2007] UNE-EN ISO 2409:2007. *Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado*. AENOR. Madrid. 2007
- [UNE EN ISO 2807: 2007] UNE-EN ISO 2808:2007. *Pinturas y barnices. Determinación del espesor -de película*. AENOR. Madrid. 2007
- [UNE EN ISO 4287: 1999] UNE-EN ISO 4287:1999. *Especificación geométrica del producto GPS. Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial*. AENOR. Madrid. 1999
- [UNE EN ISO 6507: 2005] UNE-ISO 6507:2005. *Materiales metálicos. Ensayos de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo*. AENOR. Madrid. 2005
- [UNE EN ISO 6507-1: 2006] UNE-EN ISO 6507-1:2006. *Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo*. AENOR. Madrid. 2006
- [UNE EN ISO 6892-1: 2005] UNE-EN ISO 6892-1:2005. *Materiales Metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1 Ensayos a temperatura ambiente*. AENOR. Madrid. 2005
- [Wolf et al, 2009] Wolf, K, Krincher, R; Ermalovich, J. *Laser Strip: A Portable Hand-Held Laser Stripping Device for Reducing VOC, Toxic and Particulate Emissions*. Institute for Research and Technical Assistance, IRTA. EE. UU. 2009

CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS EXPERIMENTOS



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 6. Resultados y discusión de los experimentos

6.1 Introducción

En este capítulo se describirán los resultados de los experimentos o ensayos que se han realizado sobre sustratos de aluminio y sobre los fluoropolímeros objeto de esta memoria de Tesis Doctoral. Se trata de ensayos, que en todos los casos, han sido reiterados para distintos estados del procedimiento de aplicación y remoción de los recubrimientos. En el capítulo anterior han sido llamados como “Ensayos sobre características de los sustratos o fluoropolímeros en varias fases del ciclo”.

Para ello, y con objeto de identificar de forma inequívoca cada ensayo, se describirá el método propuesto para su identificación.

Una vez expuestos los ensayos se mostrará una discusión sobre el resultado obtenido, procediendo a indagar o justificar las causas de las variaciones aparecidas.

6.2 Identificación de los ensayos

Debido a que el proceso que se estudia en esta memoria reitera los ensayos tres veces, en la mayoría de las ocasiones, se ha propuesto desarrollar un procedimiento de anotación apropiado para distinguir con claridad la fase a la que le corresponde el resultado del ensayo. De este modo la notación seguirá el siguiente criterio:

EAA N° . BB . CC . DD . EE

En donde se tiene:

- E (EAA N°). El término “E” indica ensayo. El término va acompañado sin espacios de una o dos letras, “S” o “FP”, que están referidas a si el ensayo es sobre el sustrato o sobre el fluoropolímero. Todo este primer término de la identificación, EAA N°, tiene relación con la Tabla 6.3 del capítulo anterior que clasifica estos ensayos.

Tabla 5.3. Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser

<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Identificación</i>
Sustrato de aluminio (varias fases)	Rugosidad chapa	ES 1
	Espesor de chapa	ES 2
	Alargamiento porcentual	ES 3
	Limite elástico convencional	ES 4
	Resistencia a tracción	ES 5
	Energía absorbida	ES 6
	Dureza Vickers	ES 7
	Tamaño de grano	ES 8
	Tamaño de partículas	ES 9
Recubrimientos de FEP y PTFE (varias fases)	Rugosidad recubrimiento	EFP 1
	Espesor recubrimiento	EFP 2
	Ángulo de contacto	EFP 3

- AA. Identifica si el ensayo es referido al sustrato o sobre el recubrimiento.

Nombre del ensayo.

ES- Ensayo en el sustrato

EFP- Ensayo en el fluoropolímero

- N°. Identifica el número asociado al ensayo según la Tabla 6.3.
- BB. Identifica la fase temporal de aplicación o remoción del recubrimiento de la probeta.

0R Ensayo en el estado de suministro sin chorreado

0RC Ensayo en el estado de suministro con chorreado

1I Ensayo tras primera imprimación

1R Ensayos tras el primer recubrimiento

1D Ensayos tras el primer despolimerizado

2I Ensayo tras la segunda imprimación

2R Ensayos tras el segundo recubrimiento

2D Ensayos tras el segundo despolimerizado

3I Ensayo tras la tercera imprimación

3R Ensayos tras el tercer recubrimiento

- 3D Ensayos tras el tercer despolimerizado
- CC. Identifica la forma o disposición de la probeta.
 - PL Ensayo sin probeta sobre la placa
 - PB Ensayo tras mecanizado de las probetas
- DD. Identifica la vía de remoción, si es que corresponde, de la probeta
 - P Remoción vía Pirolisis
 - L Remoción vía Láser
- EE. Identifican el tipo de recubrimiento que ha estado aplicado, si es que corresponde, a la probeta.
 - FEP Fluoropolímero FEP
 - PTFE Fluoropolímero PTFE

Considérese como ejemplo el siguiente caso:

Ej: ES 3.2R.PB.P.FEP

Se trata de un ensayo sobre el sustrato de aluminio, ES, para determinar el alargamiento porcentual, ES 3, realizado tras el segundo recubrimiento, 2R, y después de la elaboración de las probetas correspondientes, PB. Esta probeta se le ha aplicado la remoción por pirólisis, P, y ha tenido un recubrimiento con fluoropolímero del tipo FEP.

A tenor de lo indicado para los ensayos elaborados en esta memoria la identificación queda como sigue:

Tabla 6.1 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Estado de suministro

<i>Denominación</i>	<i>Identificación</i>
Rugosidad de chapa	ES 1.0R.PL
Espesor de chapa	ES 2.0R.PL
Alargamiento porcentual	ES 3.0R.PB
Limite elástico convencional	ES 4.0R.PB
Resistencia a tracción	ES 5.0R.PB
Ensayo Charpy. Energía absorbida/sección	ES 6.0R.PB
Ensayo de dureza Vickers	ES 7.0R.PB
Ensayo tamaño de grano	No procede
Ensayo tamaño de partículas	ES 9.0R.PB

Tabla 6.2 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Primer recubrimiento

<i>Denominación</i>	<i>Identificación</i>
Rugosidad del recubrimiento	EFP 1.1R.PL
Espesor del recubrimiento	EFP 2.1R.PL
Angulo de contacto	EFP 3.1R.PL
Ensayo de dureza Vickers	ES 7.1R.PB
Rugosidad de chapa chorreada	ES 1.1D.PL
Espesor de chapa chorreada	ES 2.1D.PL
Alargamiento porcentual	ES 3.1D.PB
Limite elástico convencional	ES 4.1D.PB
Resistencia a tracción	ES 5.1D.PB
Ensayo Charpy Energía absorbida/sección	ES 6. 1D.PB
Ensayo de dureza Vickers	ES 7 1D.PB
Ensayo tamaño de grano	ES 8.1D.PB
Ensayo tamaño de partículas	ES 9.1D.PB

Tabla 6.3 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Segundo recubrimiento

<i>Denominación</i>	<i>Identificación</i>
Rugosidad del recubrimiento	EFP 1.2R.PL
Espesor del recubrimiento	EFP 2.2R.PL
Angulo de contacto	EFP 3.2R. PL
Ensayo de dureza Vickers	ES 7. 2R.PB
Rugosidad de chapa chorreada	ES 1.2D.PL
Espesor de chapa chorreada	ES 2.2D.PL
Alargamiento porcentual	ES 3.2D.PB
Limite elástico convencional	ES 4.2D.PB
Resistencia a tracción	ES 5.2D.PB
Ensayo Charpy Energía absorbida/sección	ES 6. 2D.PB
Ensayo de dureza Vickers	ES 7 2D.PB
Ensayo tamaño de grano	ES 8.2D.PB
Ensayo tamaño de partículas	ES 9.2D.PB

Tabla 6.4 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Tercer recubrimiento

<i>Denominación</i>	<i>Identificación</i>
Rugosidad del recubrimiento	EFP 1.3R.PL
Espesor del recubrimiento	EFP 2.3R.PL
Angulo de contacto	NO
Ensayo de dureza Vickers	ES 7. 3R.PB
Rugosidad de chapa chorreada	ES 1.3D.PL
Espesor de chapa chorreada	ES 2.3D.PL
Alargamiento porcentual	ES 3.3D.PB
Limite elástico convencional	ES 4.3D.PB
Resistencia a tracción	ES 5.3D.PB
Ensayo Charpy Energía absorbida/sección	ES 6. 3D.PB
Ensayo de dureza Vickers	ES 7 3D.PB
Ensayo tamaño de grano	NO
Ensayo tamaño de partículas	NO

6.3 Datos del ensayo de rugosidad de la chapa. Rugosidad de la chapa chorreada. Identificación: ES 1.XR/XD.PL.P/L.PTFE/FEP

Se ha llamado con el de nombre de chapa, a las probetas, piezas o placas objeto de estudio en esta memoria. Las medidas se han realizado con el equipo Mitutoyo modelo SJ-201, descrito con anterioridad en el capítulo 6. Se ha aplicado para la lectura las recomendaciones de la GUIA GUM 2010 [Guía GUM, 2010] y el procedimiento de calibración editado por el Centro español de Metrología: *Procedimiento DI-025, Rugosímetro de Palpador* [CEM DI-025,2003]. Se han realizado lecturas en la dirección paralela a la mayor dimensión de la probeta y también en la perpendicular a la mayor dirección; en cada caso se han hecho cuatro lecturas. Los valores de la lectura con sus incertidumbres expandidas con un factor de cobertura $k = 2$ y un nivel de confianza del 95% se reflejan en las Tabla 6.5.

En la inclusión de los datos se debe tener en cuenta que las vías de remoción láser se interrumpen en el tercer despolimerizado, es decir, los datos son homogéneos para ambas vías de remoción hasta el segundo despolimerizado o extracción. El tercer despolimerizado sólo ha sido efectuado por vía pirolítica y, por ello, no aparecen los correspondientes datos de vía láser.

Para la mejor interpretación de los resultados se han coloreado los recuadros en color gris oscuro o en verde. Los recuadros en gris oscuro representan las probetas a las que se les ha aplicado el fluoropolímero PTFE y mientras que las de color verde corresponden a la aplicación del fluoropolímero FEP. A su vez si se encuentran sus valores numéricos coloreados en color marrón o azul, se ha querido representar: en color marrón que provienen de remoción por vía pirolítica y en color azul que han sido removidas por vía láser.

A excepción de la medición de la rugosidad del sustrato en estado de suministro el resto de las lecturas se ha realizado tras la aplicación del recubrimiento y una vez realizada la remoción por despolimerizado y la preparación de la probeta tras un ligero chorreado.

Los valores medidos son los de Ra , es decir, la media aritmética de los valores absolutos de las ordenadas $Z(x)$ comprendidas en una longitud de muestreo, Rq , que es la desviación media cuadrática del perfil de rugosidad y Rz , que es la máxima altura del perfil de rugosidad. La longitud básica utilizada ha sido de 0,8 mm y la longitud de evaluación de 4 mm. El filtro utilizado ha sido el 2CR75.

En la Tabla 6.5(a) y (b) se muestran los resultados.

Tabla 6.5 (a) Variaciones de Ra , Rz , Rq , tras los distintos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Ensayo	Ra , Rz , Rq	Resultado de la medida [μm]
ES 1.0R.PL	Estado de suministro	Rugosidad de chapa	Ra	0,41 ± 0,03 (T)* 0,13 ± 0,03 (L)*
			Rz	2,62 ± 0,22 (T) 0,78 ± 0,26 (L)
			Rq	0,51 ± 0,03 (T) 0,15 ± 0,04 (L)
ES 1.0RC.PL	Estado de suministro + chorreado	Rugosidad de chapa chorreada	Ra	2,58 ± 0,14
			Rz	12,59 ± 0,79
			Rq	3,39 ± 0,18
ES 1.1D.PL	Primer recubrimiento + despolimerizado + chorreado	Rugosidad de chapa chorreada	Ra	2,12 ± 0,10 1,87 ± 0,13
			Rz	14,34 ± 0,72 12,57 ± 0,93
			Rq	2,68 ± 0,12 2,37 ± 0,16
				2,12 ± 0,10 3,15 ± 0,11 14,34 ± 0,72 23,05 ± 1,58 2,68 ± 0,12 3,97 ± 0,15

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón proviene de la remoción por pirolisis. (*) Lectura en sentido longitudinal según laminación-L- y transversal-T-

Tabla 6.5 (b) Variaciones de R_a , R_z , R_q , tras los distintos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Ensayo	R_a , R_z , R_q	Resultado de la medida [μm]	
ES 1.2D.PL	Segundo recubrimiento + despolimerizado +chorreado	Rugosidad de chapa chorreada	R_a	2,88 ± 0,19	3,19 ± 0,12
				3,11 ± 0,09	3,71 ± 0,13
			R_z	19,89 ± 0,84	22,25 ± 1,24
				21,54 ± 0,94	23,76 ± 0,95
R_q	3,62 ± 0,23	4,09 ± 0,20			
	3,89 ± 0,11	4,92 ± 0,09			
ES 1.3D.PL	Tercer recubrimiento + despolimerizado +chorreado	Rugosidad de chapa chorreada	R_a	3,24 ± 0,215	3,41 ± 0,17
			R_z	24,12 ± 1,01	25,06 ± 1,15
			R_q	3,68 ± 0,19	3,91 ± 0,15

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón proviene de la remoción por pirolisis.

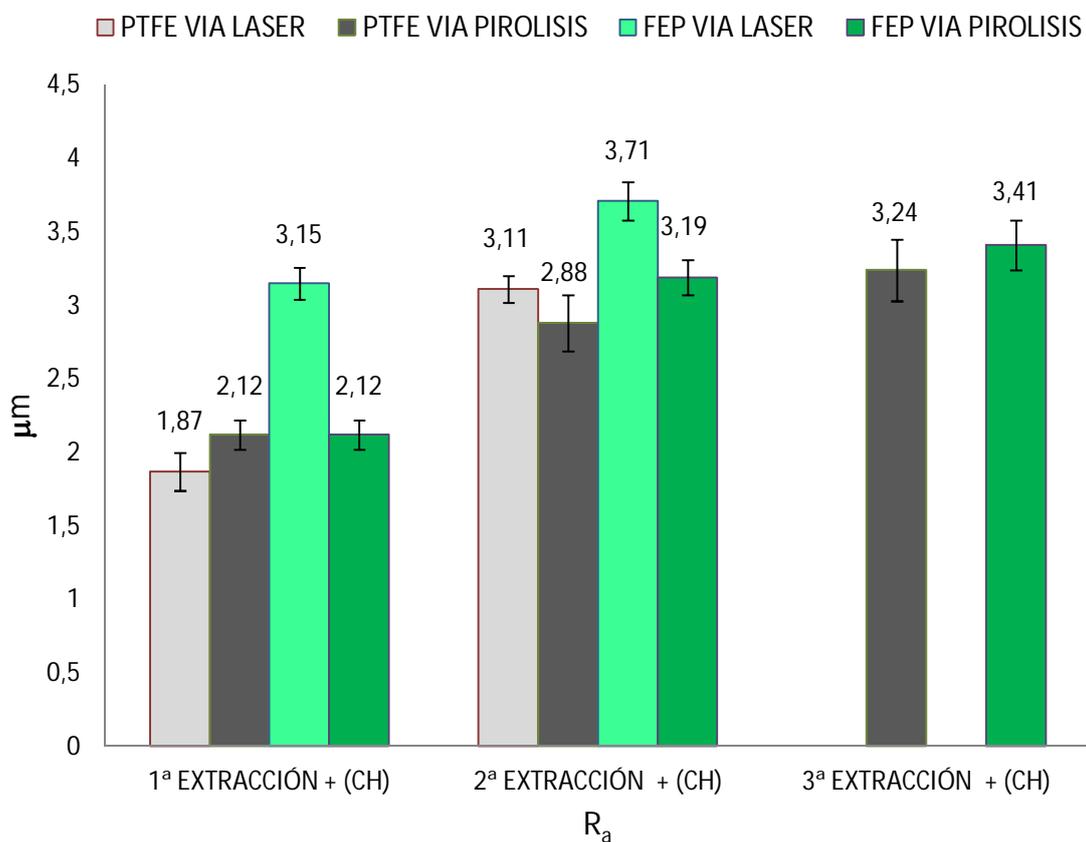


Figura 7.1 Valores de la rugosidad R_a de las probetas tras los distintos estados de extracción y chorreado

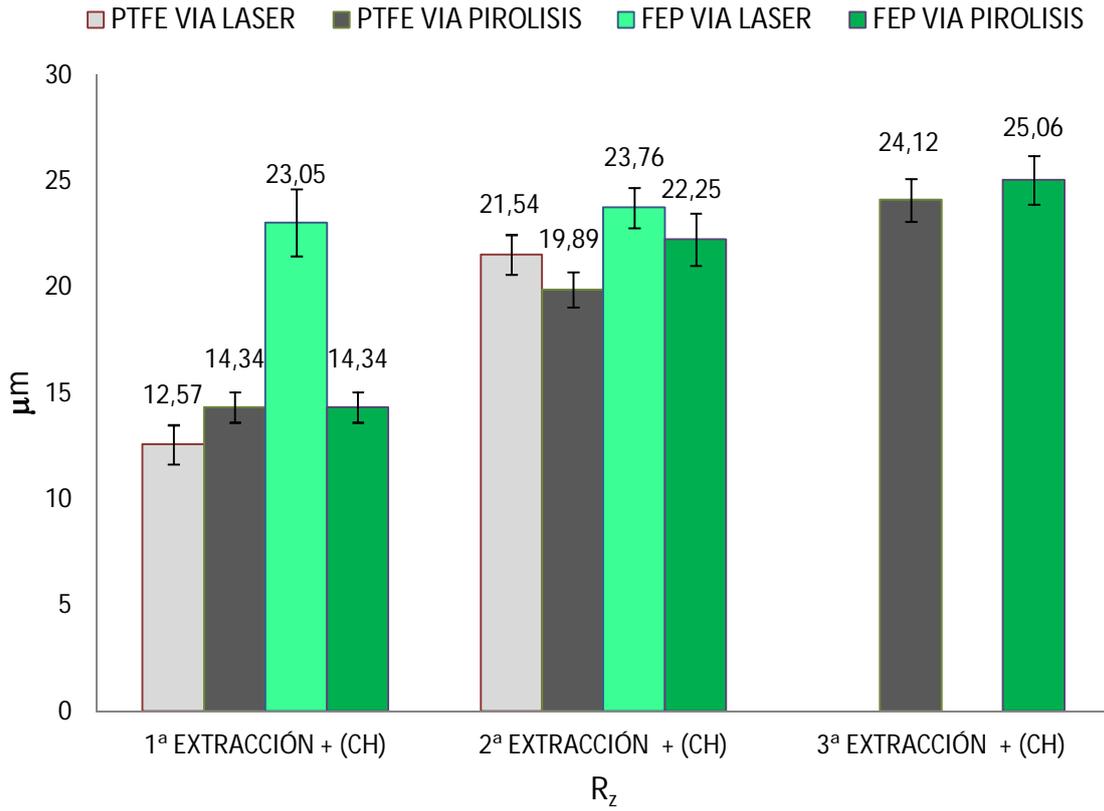


Figura 6.2 Valores de la rugosidad R_z de las probetas tras los distintos estados de extracción y chorreado

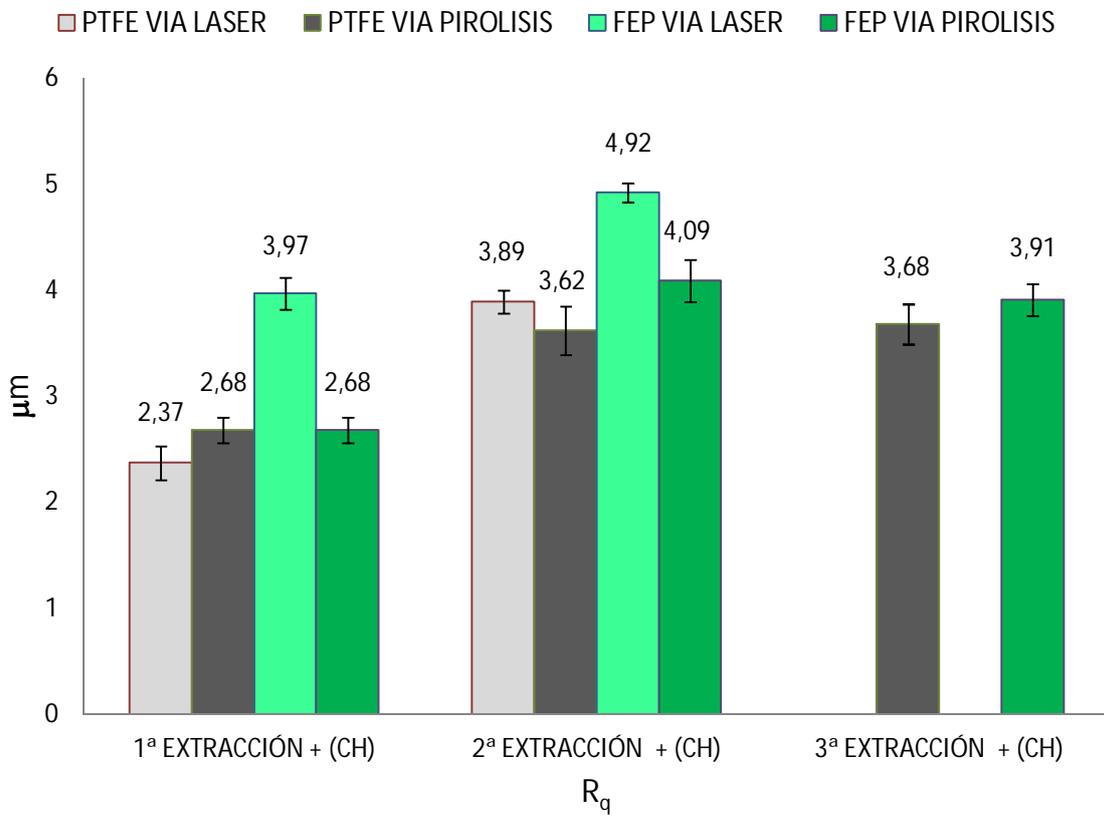


Figura 6.3 Valores de la rugosidad R_q de las probetas tras los distintos estados de extracción y chorreado

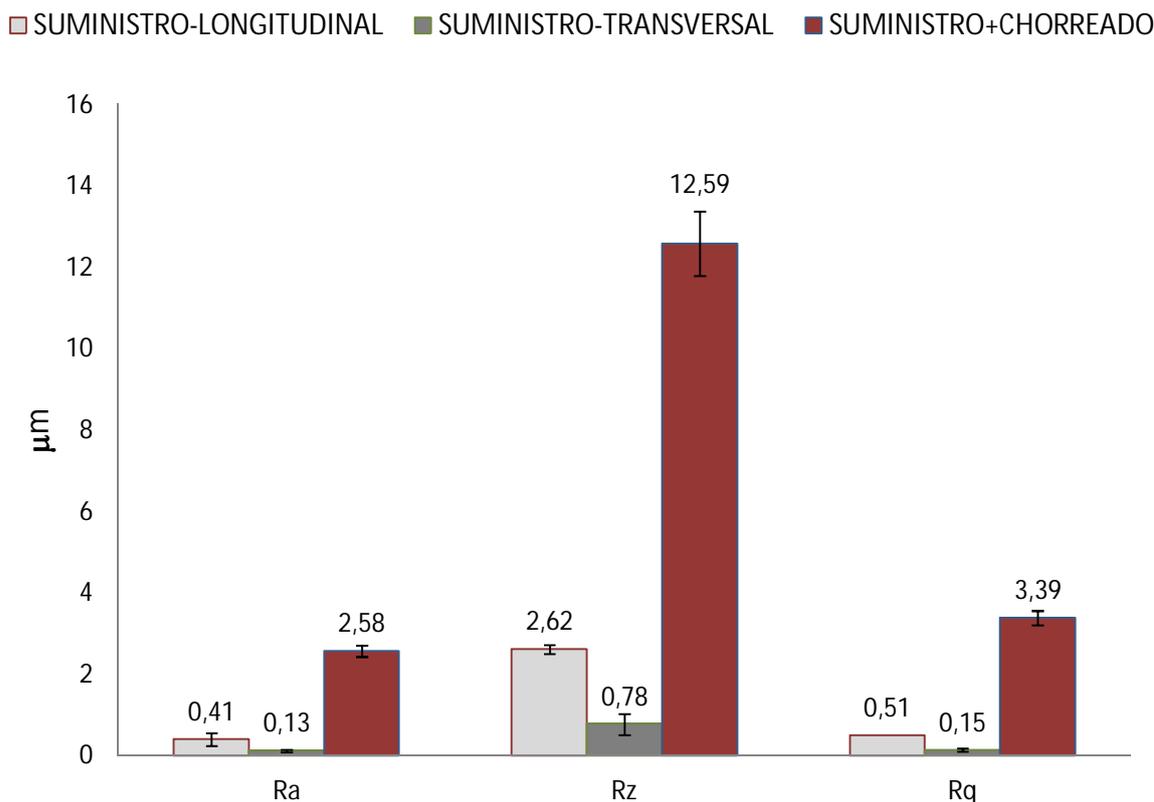


Figura 6.4 Valores de la rugosidad Ra , Rz y Rq de las probetas en estado de suministro y tras chorreado

6.4 Discusión de los datos del ensayo de rugosidad de chapa

La rugosidad de la chapa chorreada se ha medido tras los sucesivos procesos de aplicación, remoción por las dos vías ya citadas y, por último, chorreado para homogeneizar la superficie.

Centrándose en el análisis de Ra se detecta que los valores correspondiente a los ensayos efectuados sobre placas que han sufrido la remoción por vía láser en el fluoropolímero FEP presentan, tanto en la primera como en la segunda remoción, valores singularmente más altos que el resto. De este modo el valor de Ra en la primera remoción es de $3,15 \pm 0,11 \mu\text{m}$ frente a valores entre $1,87$ y $2,12 \mu\text{m}$ para el resto, (Figura 6.1). En la segunda remoción es de $3,71 \pm 0,13 \mu\text{m}$ frente a valores que oscilan entre $2,88$ y $3,19 \mu\text{m}$, en este caso valores más próximos.

Probablemente este hecho esté relacionado con la dificultad que se ha detectado en la remoción láser del fluoropolímero FEP. Aunque se realizaron diversos ensayos para la optimización de los parámetros de operación del láser y se reiteró la remoción hasta el máximo nivel de limpieza posible, es cierto que algunos restos de fluoropolímero aún quedaron fijados a las placas, tal como puede apreciarse en la Figura 6.5



Figura 6.5 Placa recubierta de FEP tras la remoción láser (aún se detectan restos de fluoropolímero)

Cómo el último proceso al que es sometida la placa antes de la medida de la rugosidad es el chorreado, a fin de homogeneizar la superficie y prepararla para un posterior recubrimiento, es previsible que, en este caso, el chorreado haya sido más intenso con el objetivo de eliminar los restos de recubrimiento de fluoropolímero FEP. Por tanto, esta mayor intensidad de chorreado ha provocado un ligero aumento de la rugosidad. Este efecto es más notorio en la primera remoción y con posterioridad se va perdiendo por el incremento inevitable de los efectos sumados de chorreado que tiende a igualar estas propiedades.

Este mismo efecto se intensifica de forma más clara en los valores de R_z pues al medir valores pico detecta con mayor claridad estas diferencias. En el caso de la primera remoción los valores de R_z son casi del doble de magnitud en las placas que provienen del despolimerizado láser con recubrimiento de FEP que las del resto, es decir, $23,05 \pm 1,58 \mu\text{m}$ frente a $12,57 \pm 0,93 \mu\text{m}$ del PTFE vía láser o de $14,34 \pm 0,72 \mu\text{m}$ del FEP vía pirólisis, (Figura 6.2).

Otro de los patrones que se puede detectar es que los valores de los distintos parámetros tienden a aumentar de forma significativa entre la primera y segunda remoción, para posteriormente, igualarse o aumentar de forma muy ligera en la tercera remoción. Este extremo parece fundamentarse en que las etapas sucesivas de remoción-chorreado suman patrones superficiales que incrementan la rugosidad hasta un extremo tal en que esta queda más o menos invariable. Es decir, si las características del material o sustrato no varían de forma significativa tras los diversos procesos de remoción-aplicación y tampoco lo hacen los parámetros de chorreado, tamaño de grano del corindón, presión de chorreado, etc., los valores tras sucesivas pasadas deben tender a igualarse.

Estos valores se encuentran en el entorno de las $3,3 \mu\text{m}$ para los valores de R_a , $24-24,5 \mu\text{m}$ en R_z y de $3,6-3,9 \mu\text{m}$ en R_q (Figura 6.3).

Por último, conviene indicar que también se han medido los valores del efecto del chorreado sobre las placas al ser aplicado en el estado de suministro. De este modo se aprecia una diferencia notable del efecto de chorreado, como cabría esperar, en la rugosidad. Las recomendaciones de los fabricantes de fluoropolímeros para recubrimientos indican que los valores de R_a de los sustratos deben oscilar entre 2-3 μm . Estos valores se alcanzan en todos los casos (Figura 6.4).

6.5 Datos del ensayo de espesor de la chapa. Identificación: ES 2.XR/XD. PL

Las piezas o probetas que han sido utilizadas para la aplicación de los fluoropolímeros, PTFE y FEP, aquí llamadas chapas, han sufrido varias etapas de remoción o extracción y nueva aplicación de recubrimientos. Por ello cabe esperar una cierta variación del espesor.

Todas las lecturas se han realizado en el laboratorio de Metrología de la Universidad de Córdoba, según las indicaciones que se establecieron en el capítulo nº 6. Las medidas, en cada caso, se han reiterado diez veces en distintos puntos de las piezas o chapas. No se han identificado variaciones por el origen de la remoción. Los valores de la lectura con sus incertidumbres expandidas, para un factor de cobertura $k = 2$ y un nivel de confianza del 95%, se reflejan en las Tabla 6.6 que se acompañan a continuación.

Tabla 6.6 Espesor de la chapa en mm tras los distintos estados de tratamiento

<i>Identificación</i>	<i>Fase</i>	<i>Ensayo</i>	<i>espesor [mm]</i>
ES 2.0R.PL	Estado de suministro	Espesor de chapa	1,212 \pm 0,004
ES 2.0RC.PL	Estado de suministro + chorreado	Espesor chapa chorreada	1,223 \pm 0,006
ES 2.1D.PL	Primer recubrimiento + despolimerizado + chorreado	Espesor chapa chorreada	1,228 \pm 0,005
ES 2.2D.PL	Segundo recubrimiento + despolimerizado + chorreado	Espesor chapa chorreada	1,221 \pm 0,005
ES 2.3D.PL	Tercer recubrimiento + despolimerizado + chorreado	Espesor chapa chorreada	1,217 \pm 0,006

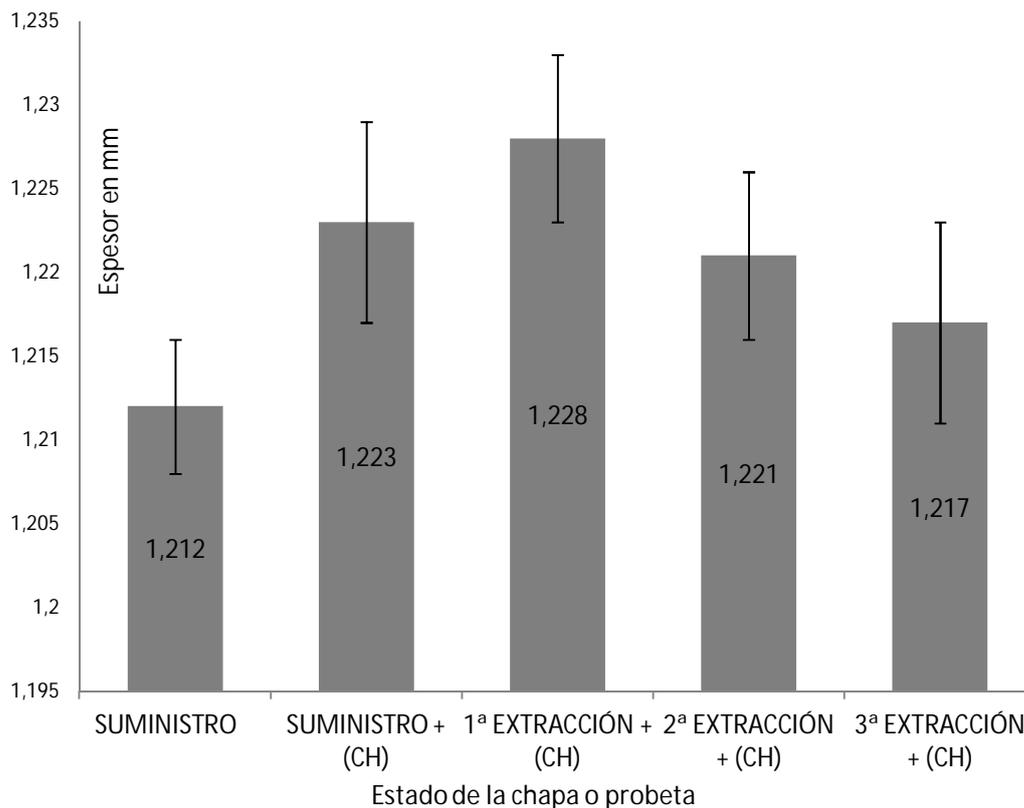


Figura 6.6 Variaciones del esesor de las probetas o chapas tras las distintas operaciones

6.6 Discusión del ensayo de esesor de la chapa

A la luz de de los datos obtenidos por la medida del esesor de la chapa podría parecer, a simple vista, que la chapa o placa ha aumentado de esesor. Sobre todo hasta el primer proceso de aplicación y remoción, 1ª extracción + CH, es decir, chorreado, (Figura 6.6).

Ahora bien, hay que tener en cuenta en el análisis de este fenómeno el efecto de la aplicación del chorreado. Es bien conocido que tras el chorreado, que no es sino el impacto de pequeñas partículas duras de corindón en una superficie, se produce una deformación plástica que genera un efecto de cráteres y picos sobre la misma. Es decir, donde existía una superficie regular se crea forzosamente una superficie irregular.

La lectura con un micrómetro de apreciación milesimal no puede diferenciar entre estos cráteres y picos de la superficie debido a la superficie de contacto de las varillas del mismo y sólo puede medir la mayor dimensión. Por tanto, la lectura se realiza entre "picos" y arroja lógicamente valores más altos. De ahí el efecto, en todo caso muy limitado (del orden de 1,6 μm) de aumento de esesor de las placas.

No obstante, a partir de la segunda y tercera extracción el fenómeno se revierte ligeramente. Cabe pensar que ahora puede influir otro fenómeno distinto al mencionado. Es probable que ahora se detecte una ligera pérdida de esesor por el efecto de desgaste

y fricción debido al chorreado. De nuevo es de poca magnitud y, de hecho, definitivamente no influye ni siquiera en pérdida absoluta de espesor hasta el tercer despolimerizado. Esta pérdida es del orden de 1,1 μm , de forma relativa.

En cualquier caso estas influencias comentadas deben tomarse con cierta precaución si se establece que tanto los incrementos como los decrementos de espesor están en el orden de 1,1 a 1,6 μm , pero que las incertidumbres asociadas en estas lecturas están en el orden de $\pm 0,5-0,6 \mu\text{m}$

6.7 Datos del ensayo de rugosidad de los recubrimientos. Identificación: EFP 1.XR.PL.P/L.PTFE/FEP

Se realizó la medida de la rugosidad de las piezas una vez recubiertas. Se reiteraron las medidas en cada uno de los fluoropolímeros aplicados y por las vías de la extracción de los recubrimientos ya conocidos. Se aplicaron las mismas precauciones que las realizadas en las medidas de la rugosidad de la chapa. Los valores obtenidos se han determinado al medir, al menos, dos piezas en cuatro puntos en cada pieza para cada uno de los caminos existentes.

Los valores de la lectura están acompañados de sus incertidumbres expandidas, para un factor de cobertura $k = 2$ y un nivel de confianza del 95%. Los valores de los parámetros de rugosidad obtenidos se reflejan en la Tabla 6.7 (a) y (b) que se acompañan a continuación.

Tabla 6.7 (a) Valores de R_a , R_z y R_q de los recubrimientos tras los distintos recubrimientos

Identificación	Fase	Ensayo	R_a , R_z , R_q	Resultado de la medida [μm]	
EFP 1.1R.PL	Primer recubrimiento	Rugosidad de recubrimiento	R_a	0,63 \pm 0,05	0,22 \pm 0,03
				0,73 \pm 0,06	0,22 \pm 0,03
			R_z	4,34 \pm 0,72	4,83 \pm 0,65
				12,57 \pm 0,93	4,83 \pm 0,65
			R_q	2,68 \pm 0,12	0,28 \pm 0,03
				2,37 \pm 0,16	0,28 \pm 0,03
EFP 1.2R.PL	Segundo recubrimiento	Rugosidad de recubrimiento	R_a	1,01 \pm 0,07	0,59 \pm 0,04
				1,01 \pm 0,07	0,26 \pm 0,03
			R_z	5,61 \pm 0,44	3,31 \pm 0,30
				5,61 \pm 0,44	1,49 \pm 0,25
			R_q	1,26 \pm 0,09	0,73 \pm 0,04
				1,26 \pm 0,09	0,33 \pm 0,04

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis

Tabla 6.7 (b) Valores de R_a , R_z y R_q de los recubrimientos tras los distintos recubrimientos

Identificación	Fase	Ensayo	Ra, Rz, Rq	Resultado de la medida [μm]	
EFP 1.3R.PL	Tercer recubrimiento	Rugosidad de recubrimiento	Ra	4,62 \pm 0,64	0,27 \pm 0,03
				2,40 \pm 0,45	0,23 \pm 0,05
			Rz	25,57 \pm 1,90	4,15 \pm 0,39
				12,33 \pm 1,89	2,33 \pm 0,46
			Rq	5,83 \pm 0,53	0,33 \pm 0,05
				2,95 \pm 0,52	0,30 \pm 0,02

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis. (*) Lectura en sentido longitudinal según laminación-L- y transversal-T-

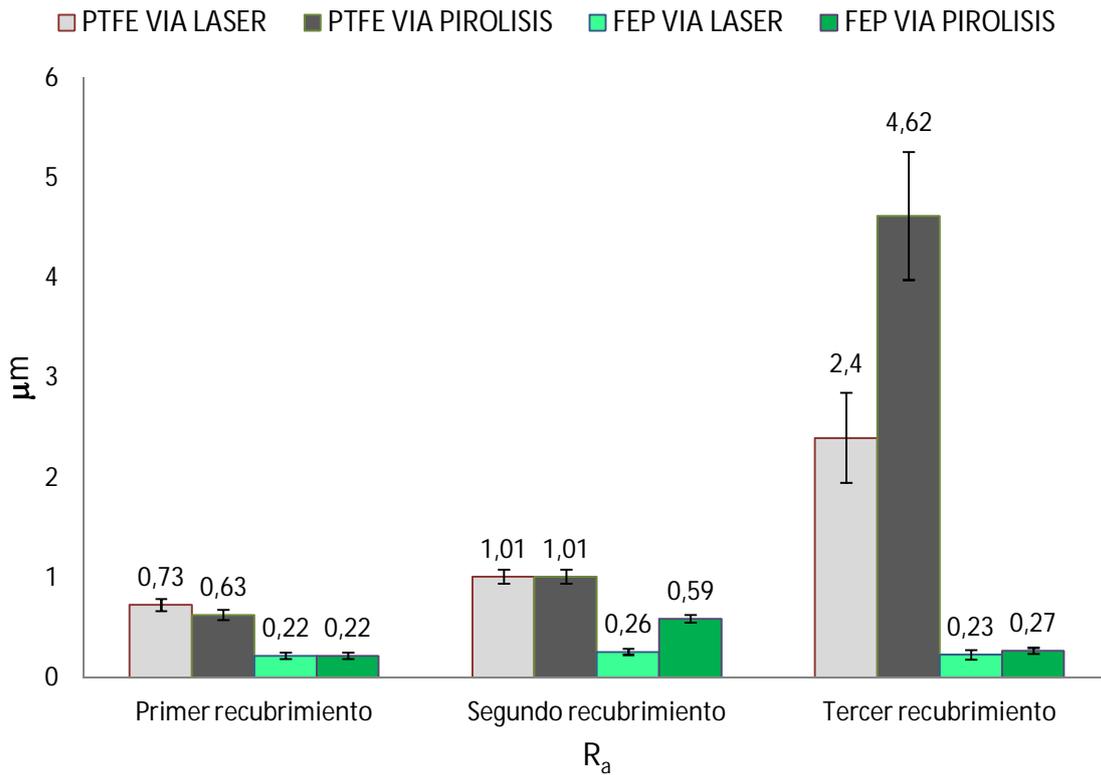


Figura 6.7 Valores de la rugosidad Ra de las probetas recubiertas

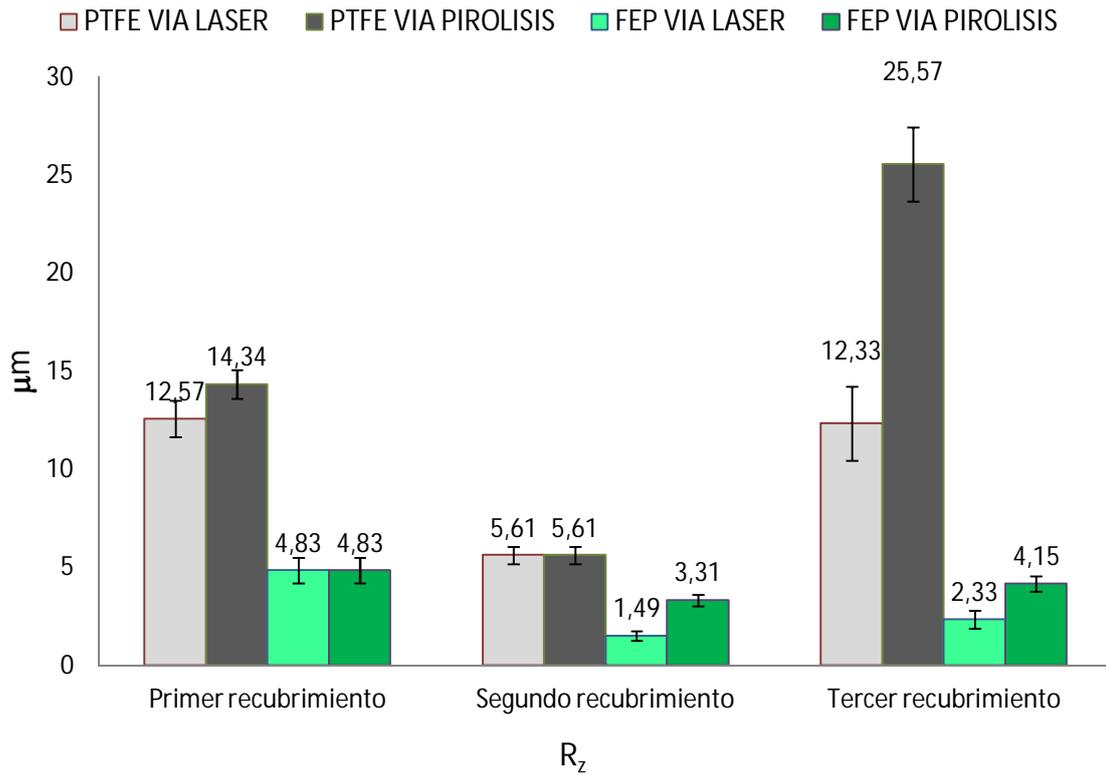


Figura 6.8 Valores de la rugosidad R_z de las probetas recubiertas

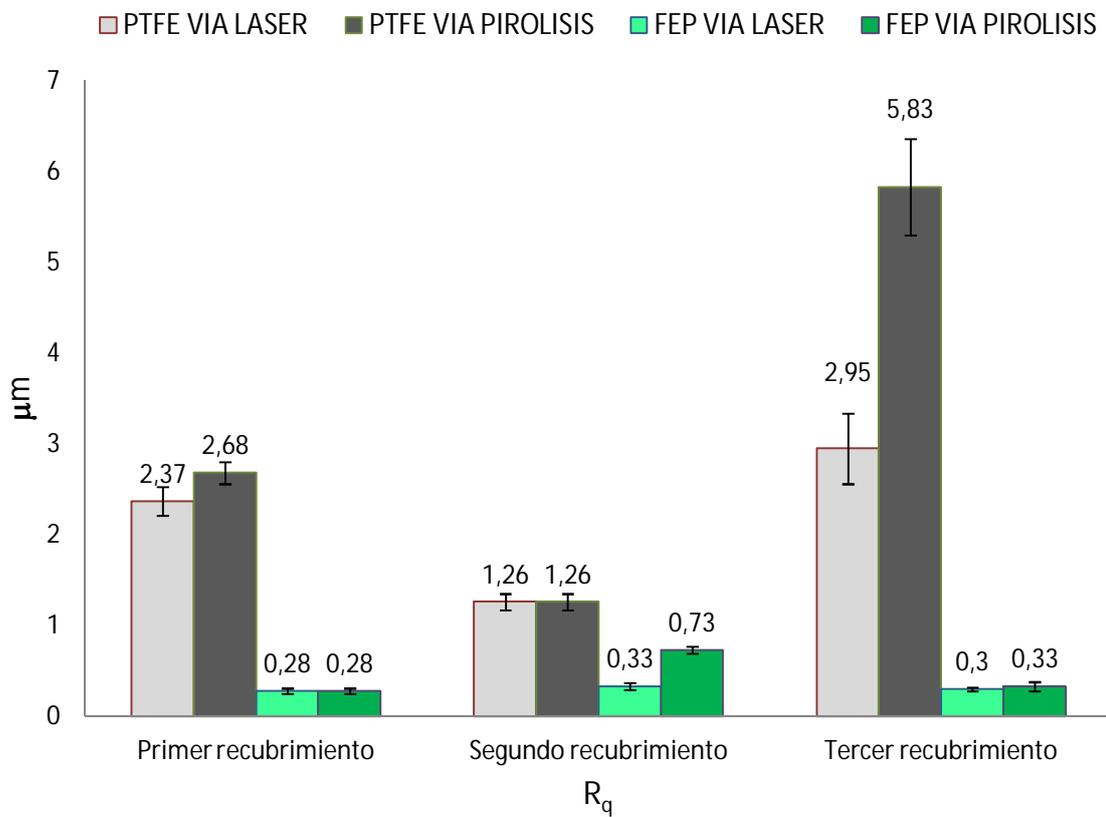


Figura 6.9 Valores de la rugosidad R_q de las probetas recubiertas

6.8 Discusión del ensayo de rugosidad de los recubrimientos

A través del análisis de las magnitudes de los parámetros de la rugosidad medidos, tras los sucesivos procesos de remoción, se puede detectar que existen diferencias en los valores correspondientes al fluoropolímero con PTFE. En las tres etapas analizadas se observa que los valores de la rugosidad son sustancialmente más elevados en el PTFE que los correspondientes a los del fluoropolímero FEP (Figura 6.7, 6.8 y 6.9).

En el capítulo 2 de esta memoria se ha descrito que los recubrimientos con PTFE no forman film o lámina. Las cualidades inherentes del propio PTFE, con una alta viscosidad, desarrollan un proceso, a la hora de su difusión o polimerización más próximo a una sinterización que a un proceso de fluencia típico de un termoplástico. Incluso cuando se observa al microscopio un recubrimiento con PTFE se aprecia una cierta irregularidad, con zonas más claras debido a inclusiones metálicas y/o cerámicas, y un aspecto poco uniforme. En la Figura 6.10 se puede apreciar estas irregularidades.

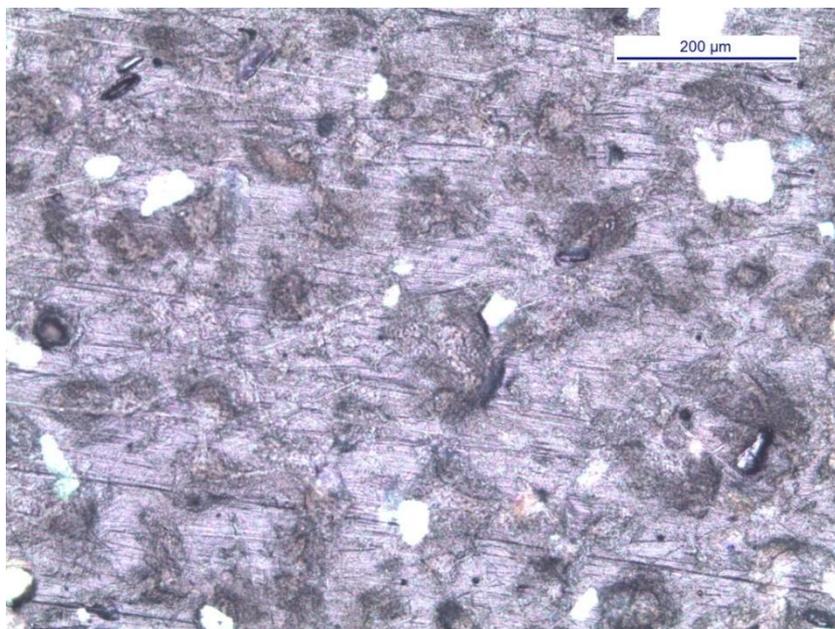


Figura 6.10 Aspecto de un recubrimiento rico en PTFE observado a través de microscopía óptica, (la línea marcada representa una longitud de 200 μm)

De acuerdo a lo indicado con anterioridad los resultados obtenidos en la lectura de la rugosidad, es decir, el incremento con respecto a los recubrimientos con FEP, es coherente con la caracterización propia del material.

Los índices en el PTFE son de dos a seis veces más altos que los obtenidos por recubrimientos con FEP, dependiendo de la fase de extracción que comparemos. Estudiando los valores globales en todas las fases se tiene que R_a alcanza hasta 4 μm con PTFE frente a valores que no alcanza 1 μm en el FEP (Figura 6.7), para la R_z hasta 25 μm con PTFE mientras en el FEP no se alcanza los valores de 4 μm (Figura 6.8) y en R_q hasta casi 6 μm y en el FEP no se llega a 1 μm (Figura 6.9).

En cuanto a la comparación debido a la vía de remoción realizada no parece apreciarse diferencias notables. Las diferencias en los valores de rugosidad se viene resaltando en valores parecidos tanto si provienen de la vía láser como de la vía pirolítica.

En el caso de los recubrimientos con fluoropolímero FEP se observa que los datos recogen valores muy bajos, en Ra entre 0,7-0,2 μm , en Rz entre 1,5-4,8 μm y en Rq entre 0,7-0,3 μm . Estos valores son compatibles con un acabado muy uniforme correspondiente a la formación de una lámina o film en la parte superior del recubrimiento. En la Figura 6.11 se puede apreciar una imagen microscópica superficial que muestra la homogeneidad del recubrimiento.

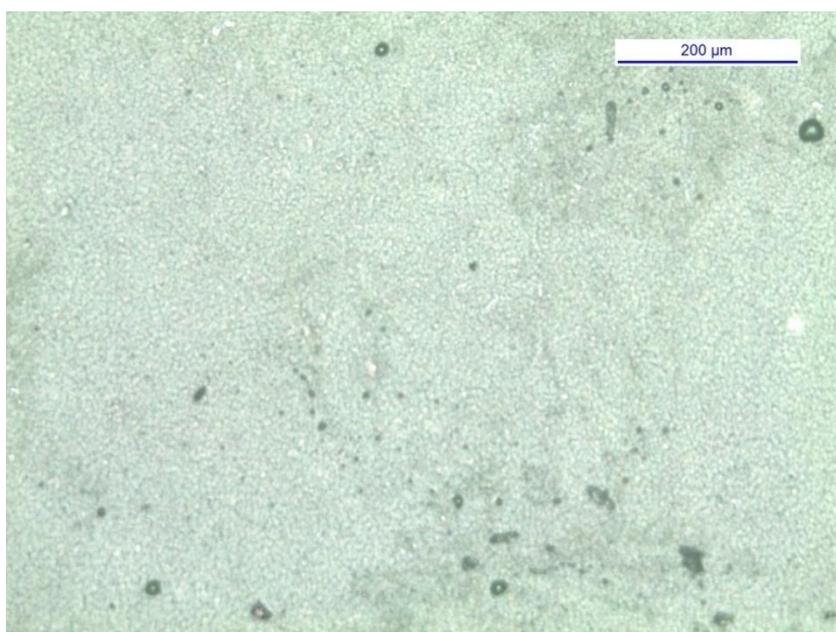


Figura 6.11 Aspecto de un recubrimiento rico en FEP observado a través de microscopía óptica, (la línea marcada representa una longitud de 200 μm)

En el caso, del recubrimiento con FEP no se aprecian diferencias de las magnitudes obtenidas debido a la vía de remoción utilizada.

6.9 Datos del ensayo sobre el espesor de los recubrimientos Identificación: EFP 2.XR.PL.PTFE/FEP

Los recubrimientos fueron aplicados en las mismas condiciones en cada una de las etapas. Es decir tanto las probetas provenientes de la remoción láser como las que provenían de la remoción por pirólisis fueron recubiertas a la vez. Por ello no se distinguirá la determinación del espesor por la remoción.

El espesor de los recubrimientos se tomó tomando las precauciones que se indicaron en el desarrollo de los experimentos. La lectura se reflejará según los criterios de la norma UNE-EN ISO 2808:2007 [UNE-EN ISO 2808: 2007] que no contempla la determinación del

intervalo de incertidumbre. La norma indica que se debe indicar en la lectura el valor medio, la desviación típica y el n° de lecturas.

Tabla 6.8 Valores del espesor, desviación típica y n° de lecturas del FEP y PTFE en distintas fases

Identificación	Fase	Espesor (e) [μm]		
		Desviación típica (σ) [μm]	Resultado	
		n° lecturas (N) [uds]		
EFP 2.1R.PL	Primer recubrimiento	e	19,09	63,7
		σ	4,09	10,9
		N	99	90
EFP 2.2R.PL	Segundo recubrimiento	e	22,0	61,3
		σ	2,05	3,88
		N	36	36
EFP 2.3R.PL	Tercer recubrimiento	e	38,7	90,7
		σ	5,5	8,26
		N	20	20

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP.

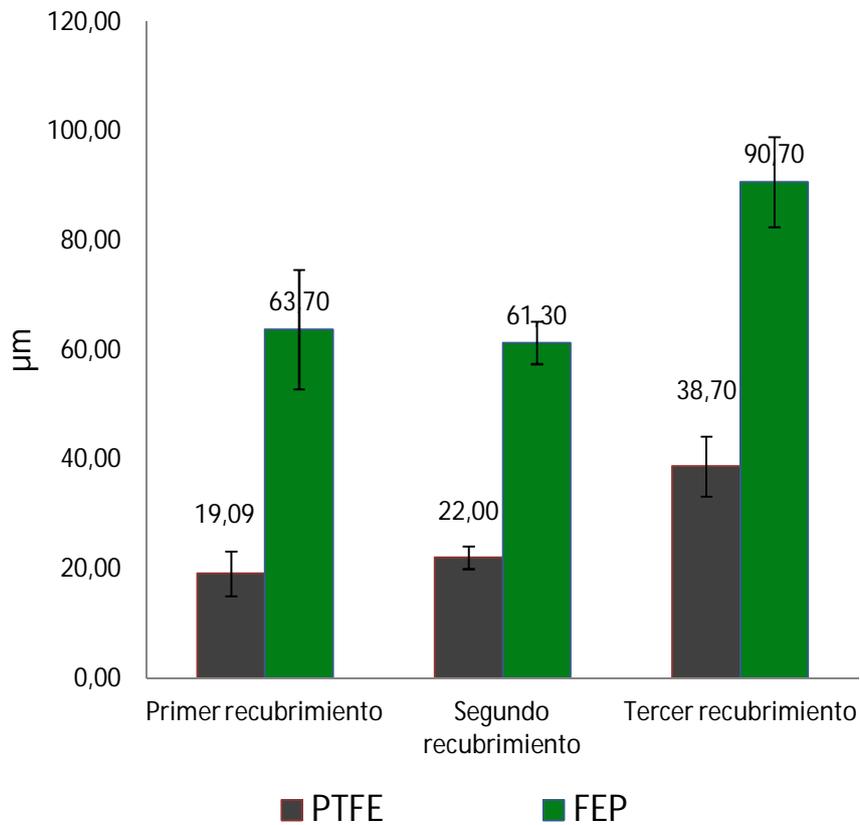


Figura 6.12 Espesores de los recubrimientos PTFE y FEP en las distintas fases

6.10 Discusión del ensayo sobre el espesor de los recubrimientos

Como se había comentado en el capítulo 2 y en el capítulo 5 los espesores que se alcanzan con este tipo de recubrimientos son típicamente más elevados en los recubrimientos con FEP que con PTFE. Los diversos formuladores recomiendan valores óptimos de la capa seca de recubrimiento entre $30 \pm 5 \mu\text{m}$ para recubrimientos con PTFE y de $60-90 \pm 10 \mu\text{m}$, e incluso más, para los recubrimientos con FEP. En este último caso los valores recomendables permiten una horquilla más amplia debido al propio proceso de aplicación de la capa y a la utilidad del recubrimiento.

A la vista de las medidas de los espesores realizados en las tres fases se puede inferir que estos se encuentran dentro de los valores recomendables por los formuladores.

Por otro lado se aprecia que existe un ligero incremento del espesor de la capa de los recubrimientos en la tercera fase. Este incremento no puede ser relacionado con ningún efecto realizado sobre las piezas tratadas. Cabe pensar que este incremento solo es achacable a la propia variación, inherente al proceso, del espesor final de capa.

6.11 Datos del ensayo sobre el ángulo de contacto: estático, avance, retroceso. Identificación: EFP 3.XR.PL.PTFE/FEP

Se tomaron lecturas de los recubrimientos tanto tras el primer como tras el segundo recubrimiento. No se distinguió la vía de la remoción por entender que no existía una afección debido a que la aplicación se había producido al unísono tanto en el caso de la remoción láser como la pirólisis.

Los ensayos, tal como se cometó en el capítulo 5, fueron realizados en el Laboratorio de Física de Superficies del Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides del Dpto. de Física Aplicada en la Univ.de Granada. Los resultados se muestran en la Tabla 6.9 (a) y (b).

Tabla 6.9 (a) Valores del ángulo de contacto, estático y retroceso de una gota de agua sobre recubrimientos ricos en PTFE y FEP

Identificación	Ensayo	Ángulo de contacto entre el agua y el recubrimiento		
EFP 1.1R.PL	Primer recubrimiento	estático	$112,7 \pm 1,5^\circ$	$104,3 \pm 1,7^\circ$
EFP 1.2R.PL	Segundo recubrimiento		$112,7 \pm 1,5^\circ$	$104,3 \pm 1,7^\circ$
EFP 1.1R.PL	Primer recubrimiento	retroceso	$103,7 \pm 1,0^\circ$	$96,8 \pm 0,9^\circ$
EFP 1.2R.PL	Segundo recubrimiento		$92,5 \pm 0,9^\circ$	$88,0 \pm 3,0^\circ$

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP

Tabla 6.9 (b) Valores del ángulo de avance de una gota de agua sobre recubrimientos ricos en PTFE y FEP

Identificación	Ensayo	Ángulo de contacto entre el agua y el recubrimiento	
EFP 1.1R.PL	Primer recubrimiento	avance	114,6 ± 0,9 °
EFP 1.2R.PL	Segundo recubrimiento		108,9 ± 0,9 °
EFP 1.1R.PL	Primer recubrimiento	avance	114,2 ± 0,8 °
EFP 1.2R.PL	Segundo recubrimiento		107,1 ± 0,8 °

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP

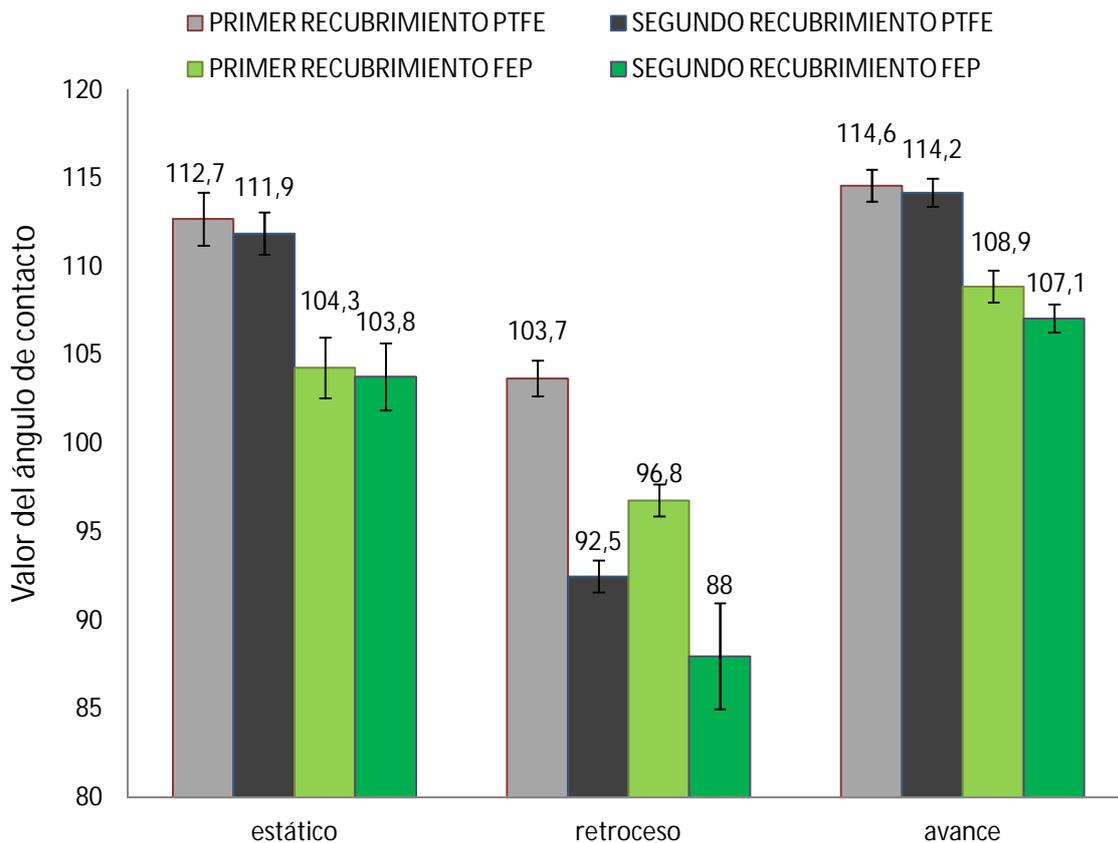


Figura 6.13 Ángulo de contacto estático, avance y retroceso del agua sobre PTFE y FEP en primera y segunda aplicación

Se aprecia que no existe un único ángulo de contacto para un sistema sólido-líquido. Por ello, la aptitud para que una gota ruede o no en un plano inclinado o haga o no las veces de rozamiento está, como se comentó en el capítulo previo, en la histéresis de ángulo de contacto que nos revela la dependencia del ángulo de contacto con la historia previa del sistema. En la mayoría de las ocasiones la histéresis se debe a la heterogeneidad química y/o rugosidad de la superficie.

Los ángulos de contacto están relacionados con la capacidad de mojabilidad. De forma más precisa se puede indicar que el desmoldeo o despegue está relacionado, en mayor medida, con el ángulo de retroceso y que el deslizamiento está relacionado con el ángulo de avance. El ángulo de inclinación para deslizamiento/rodadura se obtiene como diferencia entre el ángulo de avance y retroceso y define la capacidad antiadherente.

Lo ideal, en términos de mojabilidad, para un recubrimiento antiadherente es que el ángulo de contacto de avance y retroceso fuesen lo más parecidos entre sí a la vez que elevados. Al mismo tiempo, esto coincide con una menor resistencia de la gota a deslizarse sobre el recubrimiento, es decir, la definición operativa de anti-adherencia. De ahí que sea posible cuantificar globalmente la calidad de un recubrimiento anti-adherente con el ángulo que éste debe inclinarse para que una gota de líquido comience a deslizarse/rodar sobre el mismo. A este ángulo se le conoce como ángulo de deslizamiento/rodadura (del inglés *"Sliding Angle/Roll Off Angle"*). El recubrimiento ideal para un líquido dado, en términos físico-químicos, será aquél con un ángulo de deslizamiento/rodadura cero. Aunque el ángulo de deslizamiento/rodadura está relacionado con la histéresis de ángulo de contacto, en la literatura reciente no existe una discusión razonada sobre cómo deben estar relacionados.

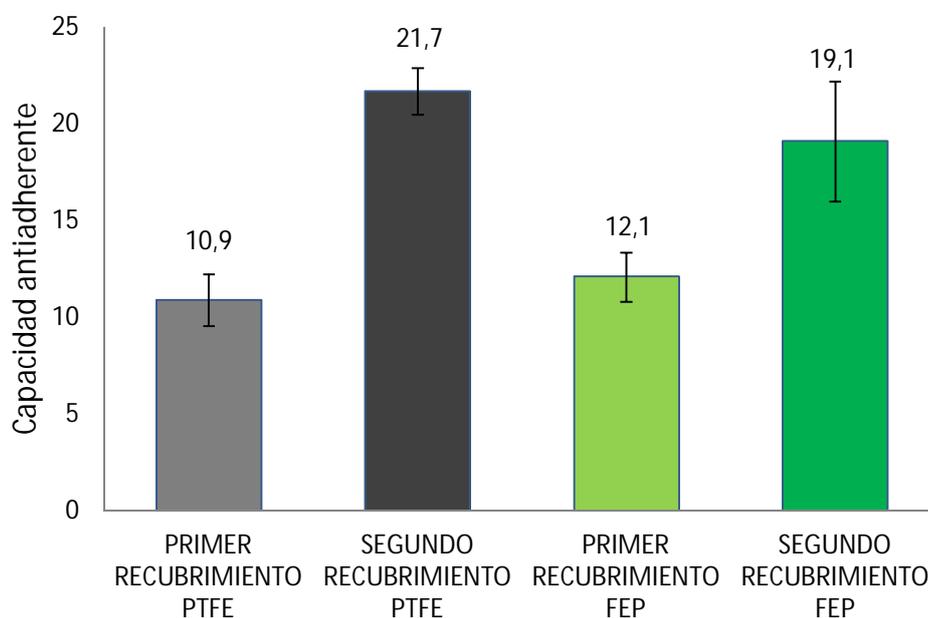


Figura 6.14 Capacidad antiadherente, diferencia entre ángulo de avance y retroceso, ángulo de deslizamiento/rodadura, sobre PTFE y FEP en primera y segunda aplicación

6.12 Discusión sobre el ensayo de los datos del ángulo de contacto: estático, avance, retroceso

A la vista de los resultados reflejados en la Figura 6.14 y conociendo que la capacidad de antiadherencia está relacionada con la diferencia entre los ángulos de avance y retroceso, de tal modo que los materiales con mayor antiadherencia serían aquellos en los que la diferencia se aproxime a 0, se observa que estos valores son menores tanto en el PTFE como en el FEP de la primera aplicación o recubrimiento con respecto a los mismos recubrimientos en la segunda aplicación.

Se ha dicho que los valores del ángulo de contacto no son únicos para un sistema líquido-sólido y, por ello, que estos valores dependen de la histéresis y está, a su vez, de la heterogeneidad química y/o de la rugosidad superficial.

Cabe señalar que entre el primer y segundo recubrimiento no existe una diferencia en las formulaciones de los productos aplicados. Se trata de las mismas formulaciones con los mismos sustratos. Ahora bien, analizando con detenimiento los valores en la rugosidad de los recubrimientos, en la primera y segunda aplicación, parecen existir algunas pequeñas diferencias.

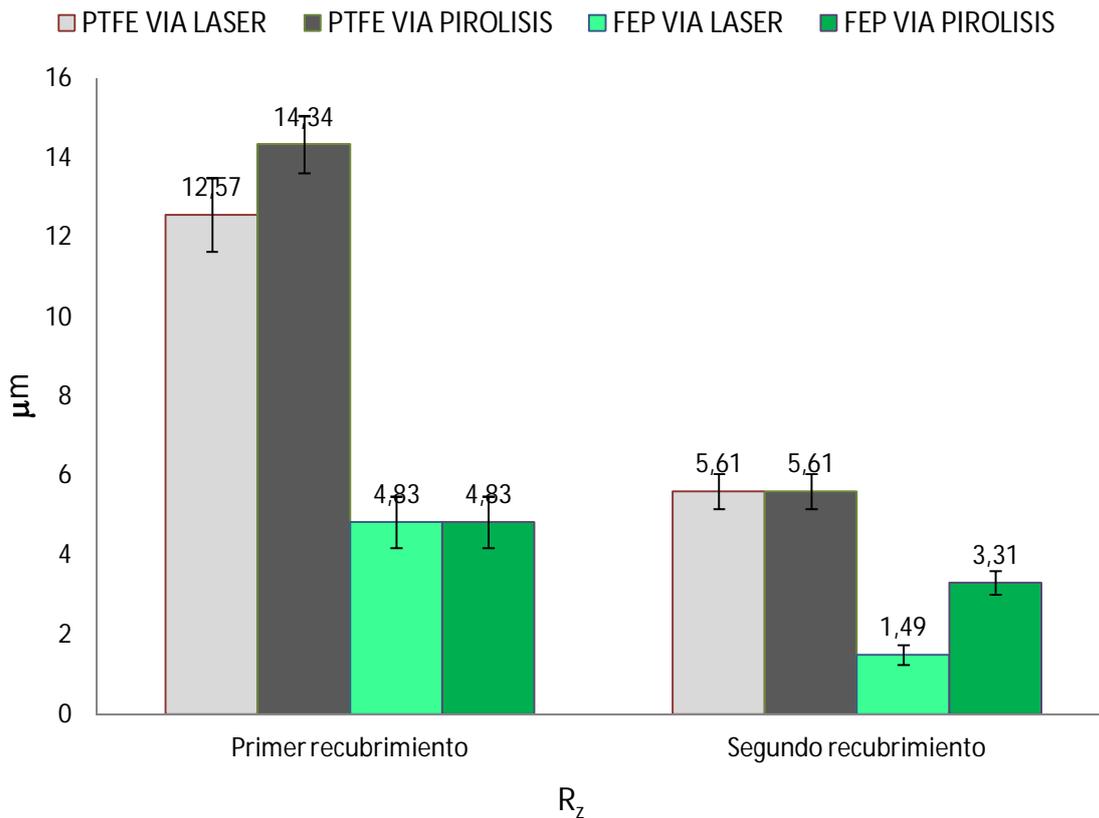


Figura 6.15 Valores de la rugosidad R_z de las probetas recubiertas tras el primer y segundo recubrimiento. Puede apreciarse a través de la Figura 6.15 que la rugosidad R_z es mayor, tanto para el PTFE como para el FEP, en el primer recubrimiento con respecto al segundo. Luego, de acuerdo a lo indicado, parece que la capacidad antiadherente de los fluoropolímeros estudiados crece si lo hace la rugosidad, al menos si lo hace R_z , que es el que mejor refleja la variación entre picos y valles de un perfil, y hasta un valor límite aún desconocido. Las diferencias con los valores de R_a y R_q son menos importantes y no indican de forma tan clara esta relación.

Esta conclusión parece coincidir con el hecho de que se conoce que la rugosidad magnifica la mojabilidad intrínseca de una superficie [Neinhuis et al, 1997] [Shuttleworth et al, 1948] [Roach et al, 2008]. Esto quiere decir que una superficie hidrófoba, si se texturiza, su mojabilidad observable es menor (mayor ángulo de contacto) mientras que

si la superficie es hidrófila, al hacerla rugosa la mojabilidad observable aumentará (menor ángulo de contacto), con respecto a la mojabilidad intrínseca. También es conocido que existe una rugosidad y una textura particular para la que el ángulo de avance alcanza un valor máximo mientras que el ángulo de retroceso crece hasta alcanzar o acercarse al valor del ángulo de avance, es decir, el sistema es más antiadherente. Esa textura singular se consigue con micro- y nano-tecnología (Figura 6.16).

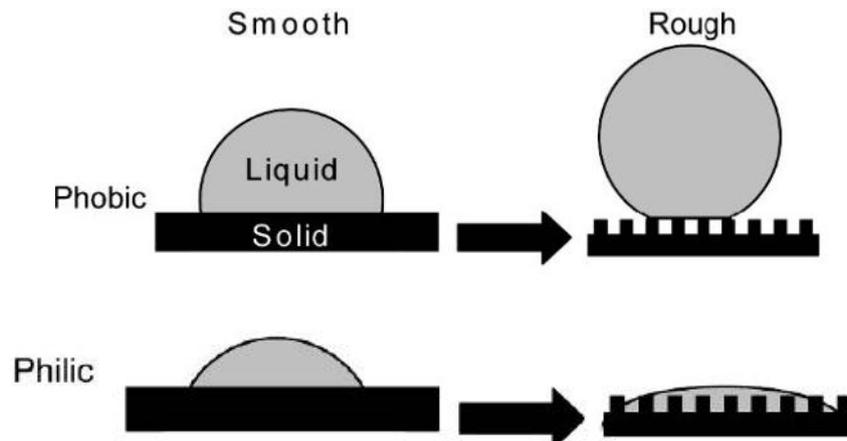


Figura 6.16 Efecto de la rugosidad en superficies hidrofóbicas, efecto "faquir" arriba, y en superficies hidrófilas, abajo.

Los resultados obtenidos avalan que en los fluoropolímeros ensayados la rugosidad ha producido un aumento de la capacidad antiadherente, del orden de 10° para el PTFE y 15° para el FEP en el ángulo de deslizamiento/rodadura. No obstante parece precipitado afirmar esta relación de forma inmediata. Probablemente habría que realizar más ensayos de texturas y ángulos de contacto para determinar un patrón de comportamiento y si este efecto descrito se confirma.

Por otro lado esta diferencia, en los valores de la rugosidad de los fluoropolímeros, no está relacionada con otra variación conocida del proceso. Ya se estudió el espesor del recubrimiento y concretamente para el primer y segundo recubrimiento los espesores aplicados eran muy similares, (Figura 6.12). Las vías de remoción son distintas pero la aplicación se realizó a la vez en todas las placas y no cabe esperar diferencias por ello. Además, la rugosidad de los sustratos, previos a la aplicación, muestra una relación inversa a la de los recubrimientos, es decir, en el desarrollo de los distintos tratamientos la rugosidad del sustrato ha aumentado tras las fases de extracción-remoción.

Es difícil determinar el motivo por el que se aprecia esta diferencia en la rugosidad de los fluoropolímeros acabados y sólo se podría aventurar algún efecto debido a pequeñas variaciones en la polimerización, algún tipo de contaminación ambiental de las formulaciones, u otros factores no conocidos. Tampoco se debe descartar que estas variaciones reflejen la variación inherente del proceso.

6.13 Datos del ensayo de alargamiento porcentual de rotura. Identificación: ES 3.XR/XD.PB.P/L.PTFE/FEP

La determinación del alargamiento porcentual se realizó, como se ha comentado, según las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 6892-1:2010 [UNE- EN ISO 6892: 2010]. Las lecturas obtenidas son los valores una vez aplicadas la medida cinco veces en cada una de las tres probetas de tracción que se obtienen de cada una de las placas analizadas en los distintos estados ensayados.

Se incorpora los datos obtenidos con la salvedad, anteriormente indicada, de que la remoción por láser quedó analizada hasta la segunda remoción, si bien, la remoción por pirólisis fue contemplada hasta la tercera remoción.

El alargamiento porcentual a rotura se define como el alargamiento remanente de la longitud entre puntos después de la rotura, expresada como tanto por ciento de la longitud inicial entre puntos. Para ello las dos partes de la probeta se aproximan de forma cuidadosa para que sus ejes longitudinales estén prolongados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.10

Tabla 6.10 Valores del alargamiento porcentual de las probetas tras los distintos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Alrgamiento [%]	
ES 3.0R.PB	Estado de suministro	9,4 ± 2,8	
ES 3.1D.PB	Primer recubrimiento + despolimerizado +chorreado (1ª extracción)	21,1 ± 3,7	21,1 ± 3,7
		21,7 ± 2,2	21,7 ± 2,2
ES 3.2R.PB	Segundo recubrimiento	22,2 ± 1,1	21,9± 1,1
		20,6 ± 1,9	22,3 ± 2,0
ES 3.2D.PB	Segundo recubrimiento + despolimerizado +chorreado (2ª extracción)	22,2 ± 4,1	23,1± 2,1
		20,7 ± 1,5	22,5± 1,6
ES 3.3D.PB	Tercer recubrimiento + despolimerizado +chorreado (3ª extracción)	21,6 ± 2,7	21,9± 1,1

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirólisis

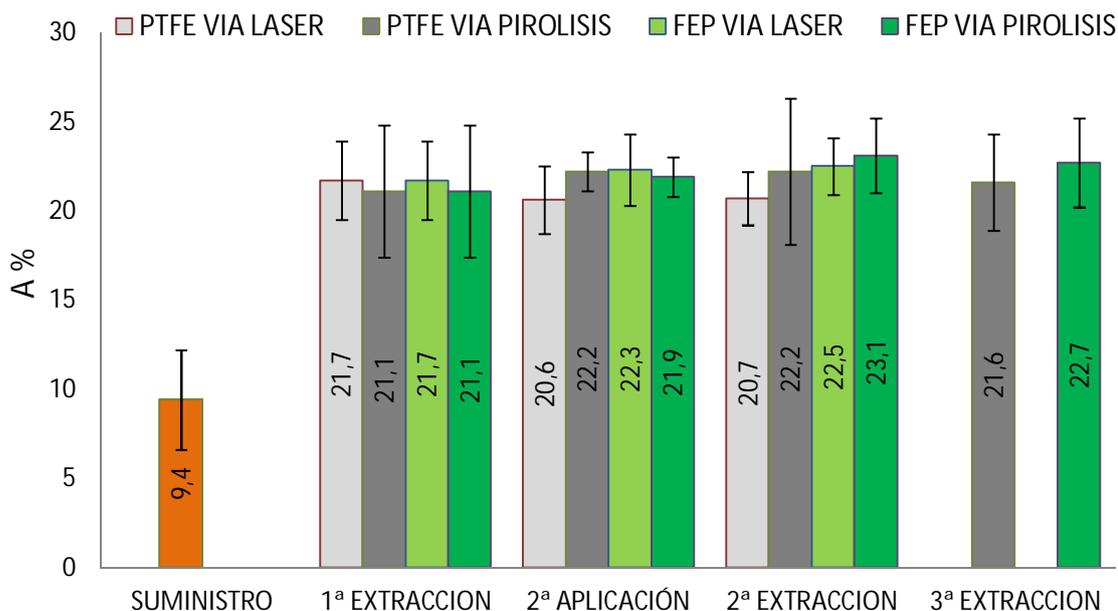


Figura 6.17 Alargamiento porcentual de rotura de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

Para la mejor interpretación de los resultados obtenidos se realizará una comparación entre los resultados de remoción láser y pirólisis para cada recubrimiento.

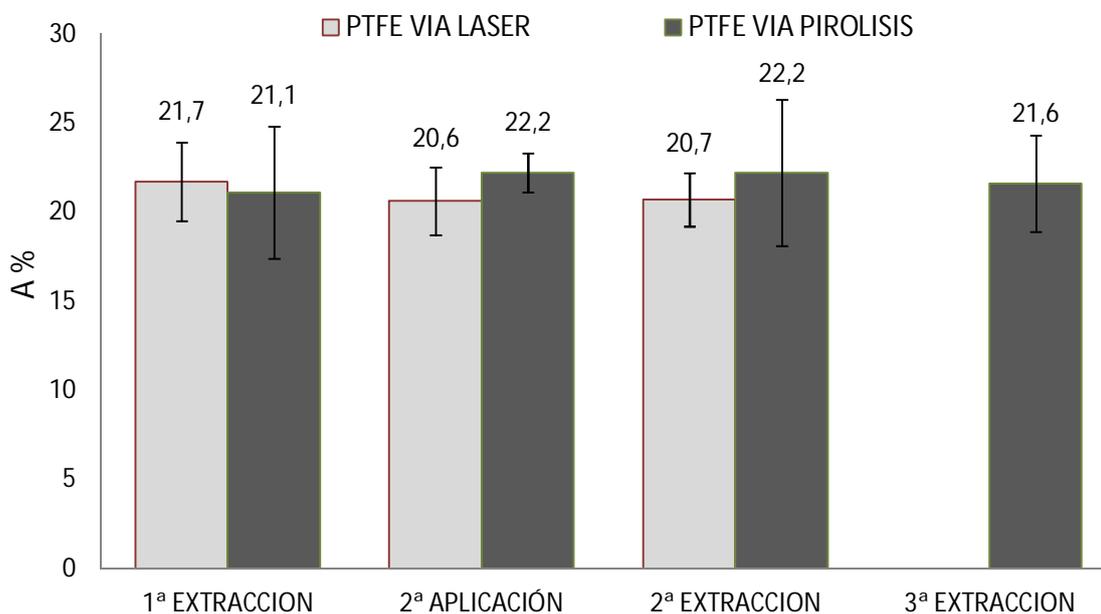


Figura 6.18 Alargamiento porcentual de rotura de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento, recubiertas con PTFE

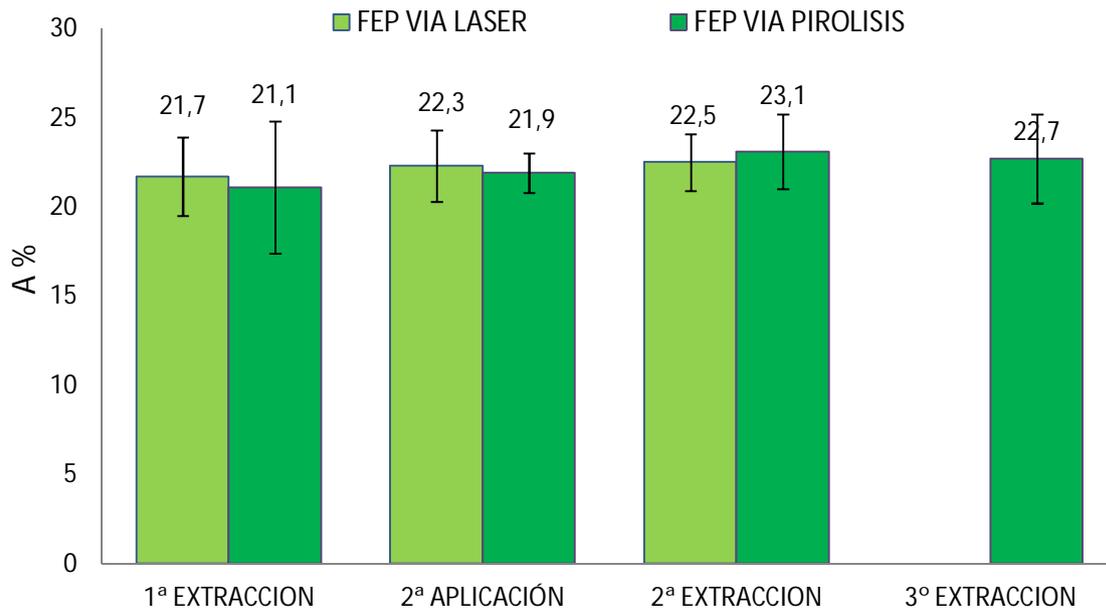


Figura 6.19 Alargamiento porcentual de rotura de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento, recubiertas con FEP

6.14 Discusión sobre el ensayo de alargamiento porcentual de rotura

Los datos que muestra la Figura 6.17 arrojan, en primer término, que los procedimientos de aplicación-remoción de los fluoropolímeros tanto FEP como PTFE producen un aumento acusado de la ductilidad del sustrato. En todos los casos analizados, hasta la tercera fase de remoción los valores del alargamiento porcentual de rotura han sido más que duplicados desde el estado de suministro. Los valores han pasado desde $9,4 \pm 2,8$ % en estado de suministro a una horquillas que oscila entre $20,6 \pm 1,9$ % y $23,1 \pm 2,1$ % , en distintos estadios de aplicación y vías de remoción.

En definitiva, las características de ductilidad del material han quedado afectadas de forma severa. Este hecho es claramente compatible con los resultados, que más adelante se debatirán con detalle, en los que se refleja una recristalización completa de la estructura desde su estado de suministro y tras los procedimientos de polimerización de los fluoropolímeros.

De igual forma, también puede apreciarse que si bien existe un aumento acusado de la ductilidad a partir del primer recubrimiento, no se produce ningún fenómeno evidente a lo largo de los distintos períodos ensayados. Es decir, tanto para el PTFE como para el FEP los valores del alargamiento oscilan en el entorno de 20-23% sin una tendencia clara.

Los valores finales parecen apuntar a un alargamiento final en el entorno al 22%.

6.15 Datos de ensayo de límite elástico convencional. Identificación: ES 4. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP

El límite elástico convencional, R_p , se determina partir del diagrama de fuerza-extensión dibujando una línea paralela a la parte recta de la curva y a una distancia de ésta equivalente al porcentaje no proporcional prescrito, en este caso del 0,2 %. Este se determina dividiendo esta fuerza entre el área de la sección inicial de la probeta. En los actuales equipos de ensayo este valor es reflejado a través de un software que muestra los resultados del ensayo.

Las incertidumbres de las lecturas se han aplicado según la ya mencionada GUIA GUM 2010 y el Anexo J de la norma ISO 6892-1:2009 [ISO 6892-1: 2009].

Como en el caso del alargamiento porcentual, para el estudio de esta memoria, se han realizado tres probetas de tracción por cada una de las planchas o chapas.

Los datos obtenidos se reflejan en la Tabla 6.11

Tabla 6.11 Valores del límite elástico convencional de las probetas tras los distintos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Límite elástico convencional $R_{p0,2}$ [MPa]	
ES 4.0R.SU	Estado de suministro	216,3 ± 2,7	
ES 4.1D.PB	Primer recubrimiento + despolimerizado + chorreado (1ª extracción)	81,8 ± 1,6	79,0 ± 1,2
		92,4 ± 2,8	90,3 ± 1,2
ES 4.2R.PB	Segundo recubrimiento	76,1 ± 1,0	74,1 ± 1,0
		85,8 ± 1,3	86,4 ± 1,0
ES 4.2D.PB	Segundo recubrimiento + despolimerizado + chorreado (2ª extracción)	86,1 ± 1,2	85,0 ± 1,0
		86,8 ± 1,3	88,0 ± 1,3
ES 4.3D.PB	Tercer recubrimiento + despolimerizado + chorreado (3ª extracción)	85,8 ± 1,3	83,0 ± 1,8

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis

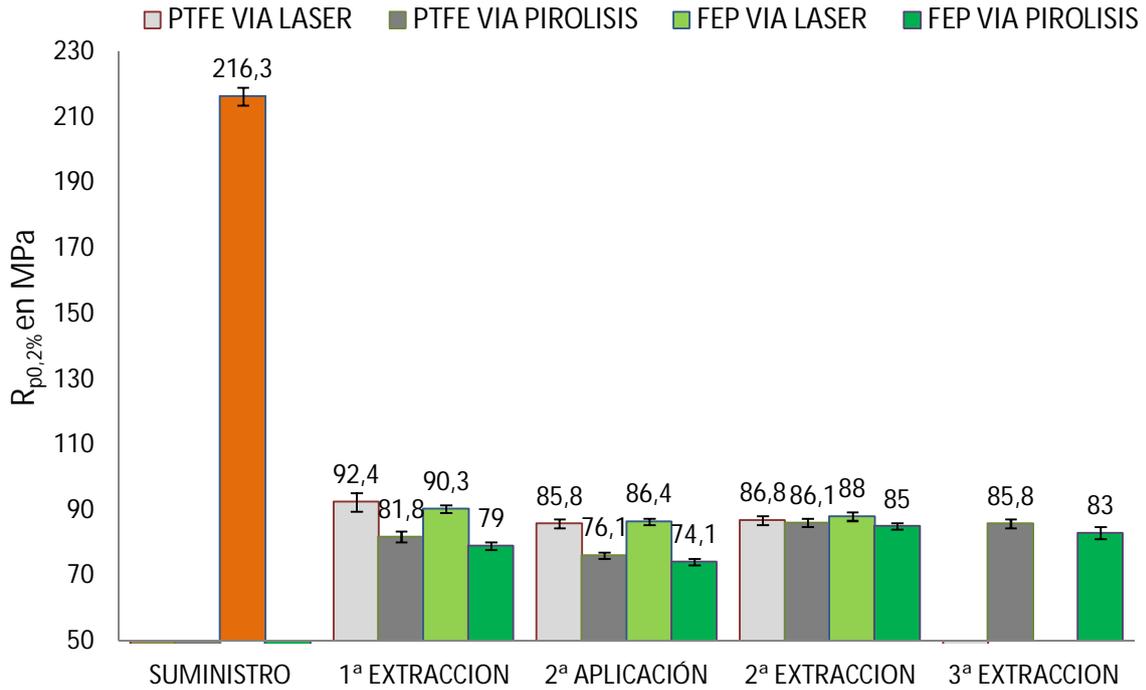


Figura 6.20 Límite elástico convencional de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

Con objeto de poder caracterizar con más claridad las posibles variaciones entre los dos tratamientos aplicados se realizará una gráfica para las aplicaciones por vía láser frente a pirólisis por cada tipo de fluoropolímero.

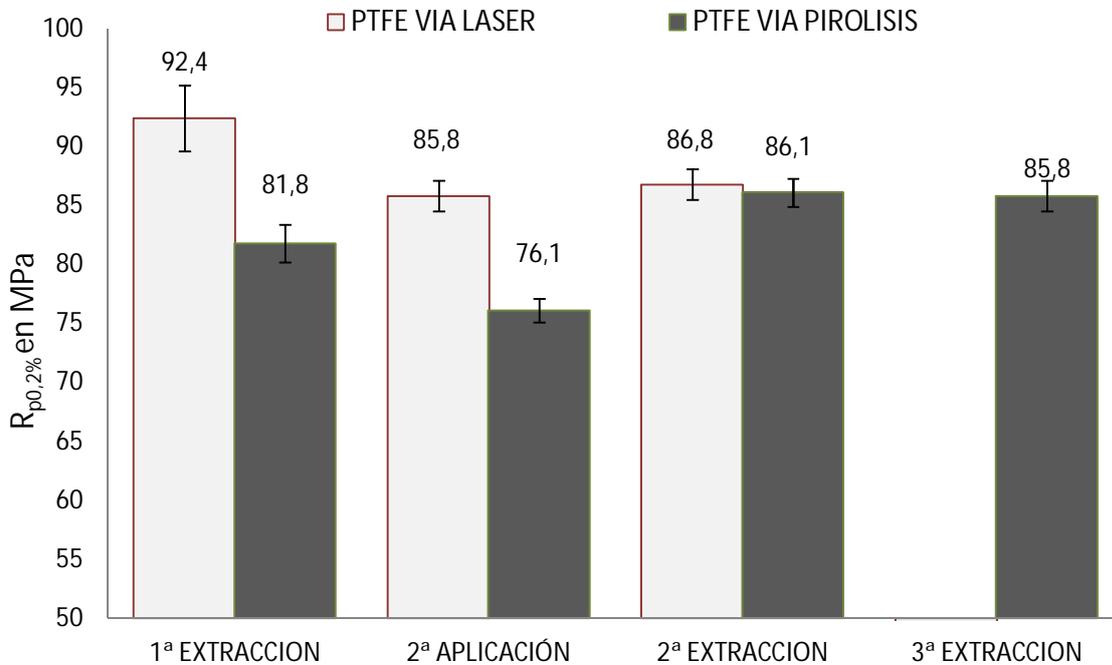


Figura 6.21 Límite elástico convencional de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE

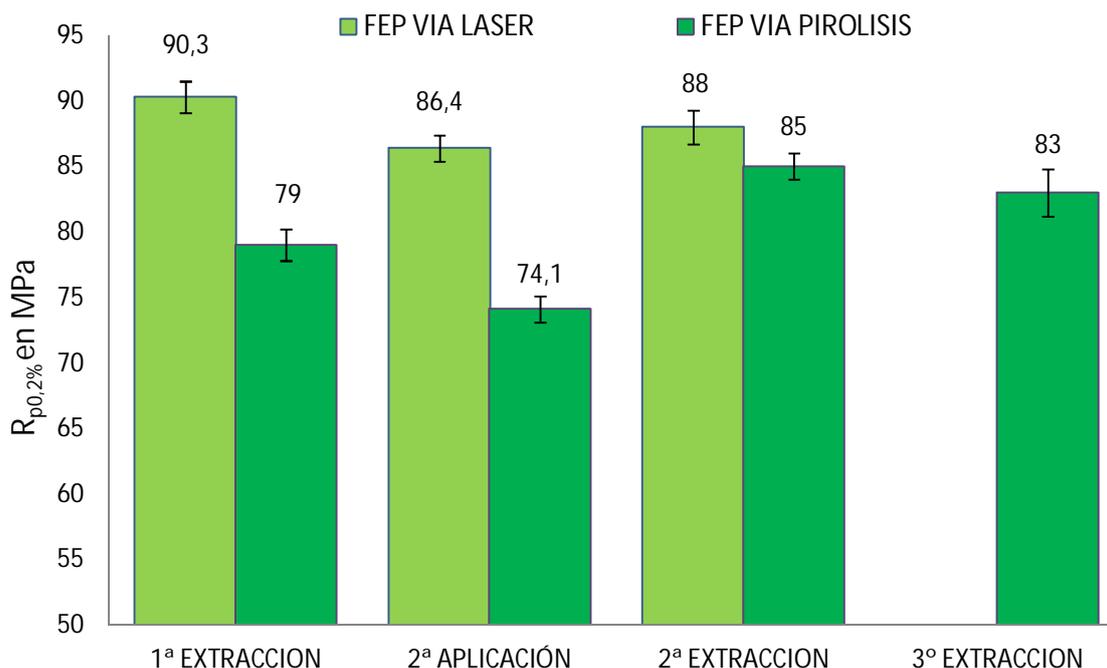


Figura 6.22 Limite elástico convencional de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP

6.16 Discusión sobre el ensayo de límite elástico convencional

Comparados los valores desde el estado de suministro con las siguientes fases, tomadas todas ellas en conjunto y sin diferenciar los fluoropolímeros, se observa una disminución muy importante del límite elástico convencional. Se ha pasado de $216,3 \pm 2,7$ MPa, para el estado de suministro, a valores que oscilan entre $74,1 \pm 1,0$ MPa y $92,4 \pm 2,8$ MPa. En términos relativos la disminución oscila entre el 34,2 % y 42,7 % del valor inicial en estado de suministro.

Estos valores resultan compatibles con los resultados del alargamiento porcentual y con los datos que más adelante se expondrán con la dureza Vickers y el tamaño de grano en la microestructura.

Analizando de forma individual los valores parece mostrarse una tendencia que indica que las remociones por vía láser producen un ligero incremento de los valores del límite elástico con respecto a las realizadas por pirólisis. Esta tendencia es más acusada en las primeras etapas de remoción para con posterioridad disminuir de forma muy notable.

Por ejemplo, el PTFE, en la primera extracción la remoción láser muestra un límite elástico de 92,4 MPa frente a 81,8 MPa, es decir un 12,9 % más. Para la segunda extracción los valores prácticamente se igualan, 86,8 MPa frente a 86,1 MPa.

Para el FEP esta tendencia también persiste. Así se tiene 90,3 MPa frente a 79 MPa en la primera extracción, que supone el 14,3% para en la segunda obtener 88 MPa frente a 85 MPa, es decir, un 3,5 %.

Los valores finales parecen moverse en el entorno de los 85 MPa.

6.17 Datos de ensayo de resistencia a tracción. Identificación: ES 5.XR/XD .PB.P/L.PTFE/FEP

Se representa por R_m y se define, de este modo, a la carga unitaria, es decir cociente entre la fuerza y sección inicial S_0 correspondiente a una fuerza máxima F_m . La fuerza máxima es la mayor fuerza que soporta la probeta durante el ensayo.

De nuevo, las incertidumbres de las lecturas se han aplicado según la ya mencionada GUIA GUM 2010 y el Anexo J de la norma ISO 6892-1:2009 [ISO 6892-1: 2009].

Ahora también aquí se han realizado tres probetas de tracción por cada una de las planchas o chapas para el estudio de esta memoria.

Como en los casos anteriores se muestran los resultados del ensayo para la determinación de la resistencia de tracción en la Tabla 6.12. No obstante, con objeto de mostrar parte de la información que se ha ido registrando en las distintas probetas se incluyen, a continuación, alguna de las gráficas correspondientes al ensayo de tracción (Figuras 6.23 a 6.25).

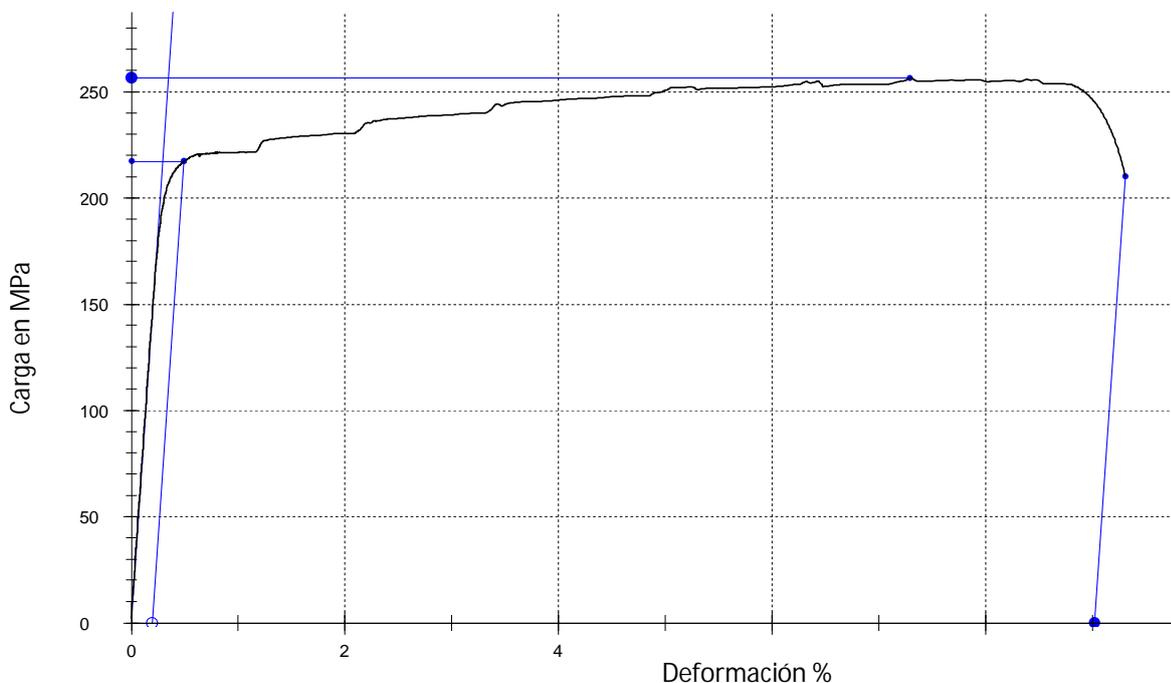


Figura 6.23 Gráfica obtenida tras el ensayo de tracción en una probeta de Al5251 en estado de suministro

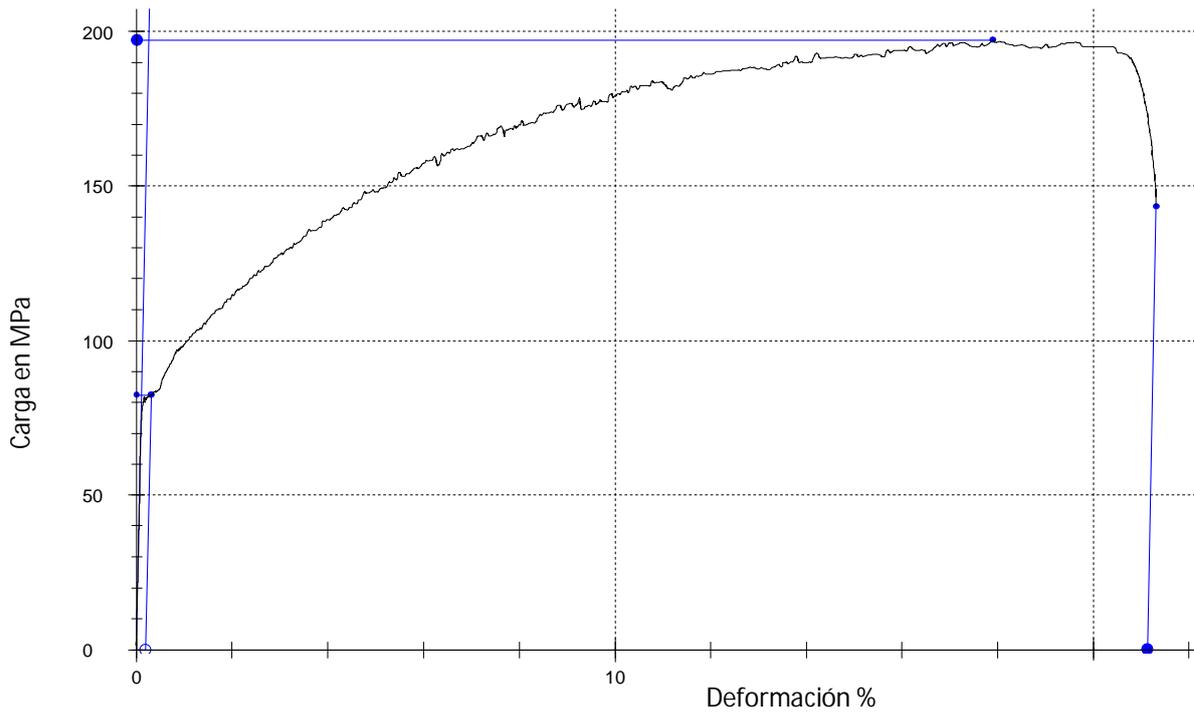


Figura 6.24 Gráfica obtenida tras el ensayo de tracción en una probeta de Al5251 tras el despolimerizado por pirólisis y después de chorreada, de la primera aplicación de PTFE

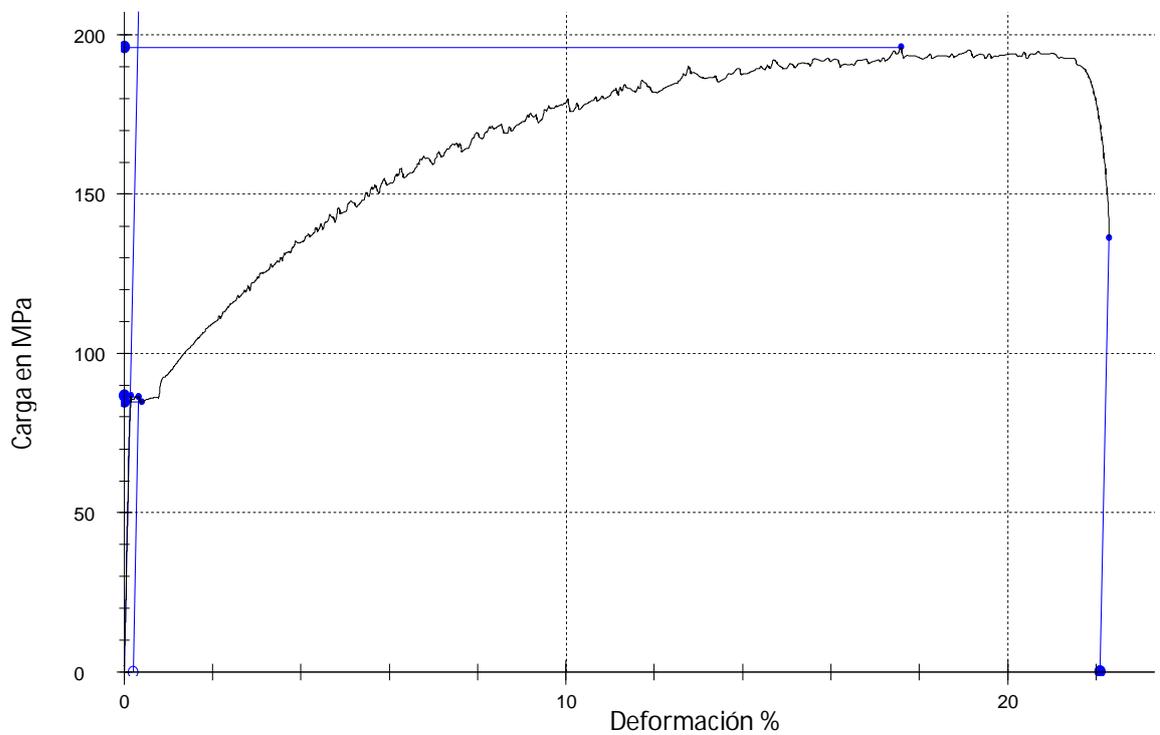


Figura 6.25 Gráfica obtenida tras el ensayo de tracción en una probeta de Al5251 tras el despolimerizado por pirólisis y después de chorreada, de la segunda aplicación de PTFE

Tabla 6.12 Valores de la resistencia a tracción de las probetas tras los distintos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Límite elástico convencional R_m [MPa]	
ES 5.0R.SU	Estado de suministro	255,8 ± 2,2	
ES 5.1R.PB	Primer recubrimiento + despolimerizado + chorreado	196,5 ± 1,8	195,5 ± 1,8
		195,3 ± 1,8	195,3 ± 1,8
ES 5.2R.PB	Segundo recubrimiento	196,5 ± 1,8	191,5 ± 1,8
		196,5 ± 1,8	195,3 ± 1,8
ES 5.2D.PB	Segundo recubrimiento + despolimerizado + chorreado	203,5 ± 1,9	205,5 ± 1,9
		195 ± 1,5	201,1 ± 1,7
ES 5.3D.PB	Tercer recubrimiento + despolimerizado + chorreado	201,5 ± 2,0	199,7 ± 2,2

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirólisis

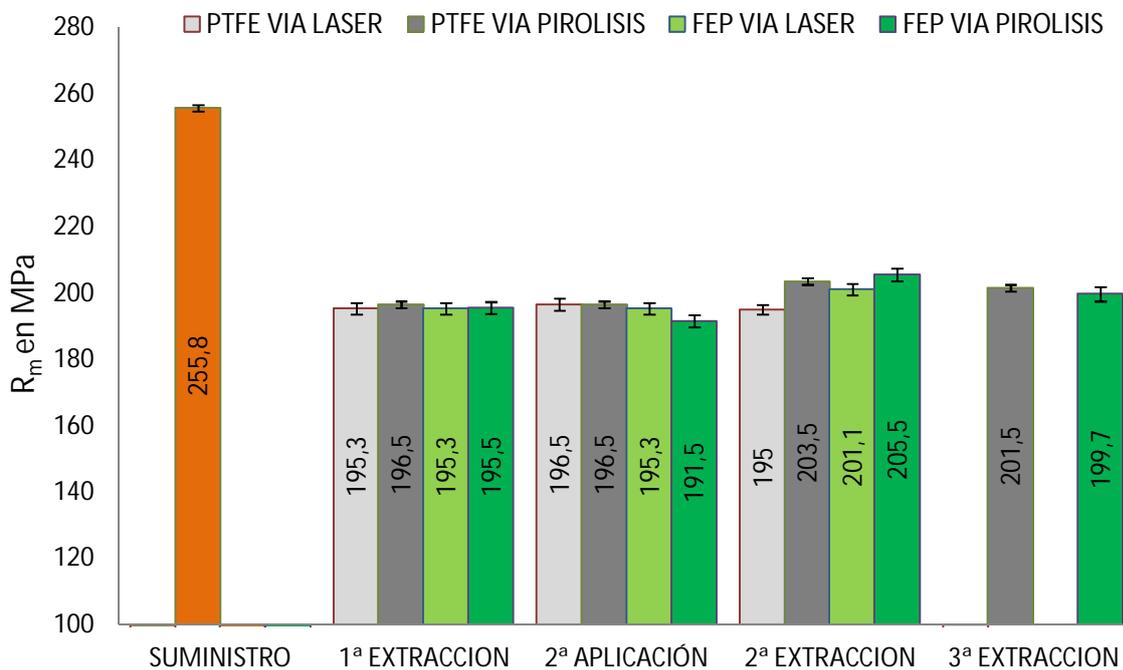


Figura 6.26 Resistencia a la tracción de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

Con objeto de poder caracterizar con más claridad las posibles variaciones entre los dos tratamientos aplicados se realizará una gráfica para las aplicaciones por vía láser frente a pirólisis por cada tipo de fluoropolímero (Figura 6.27 y 6.28).

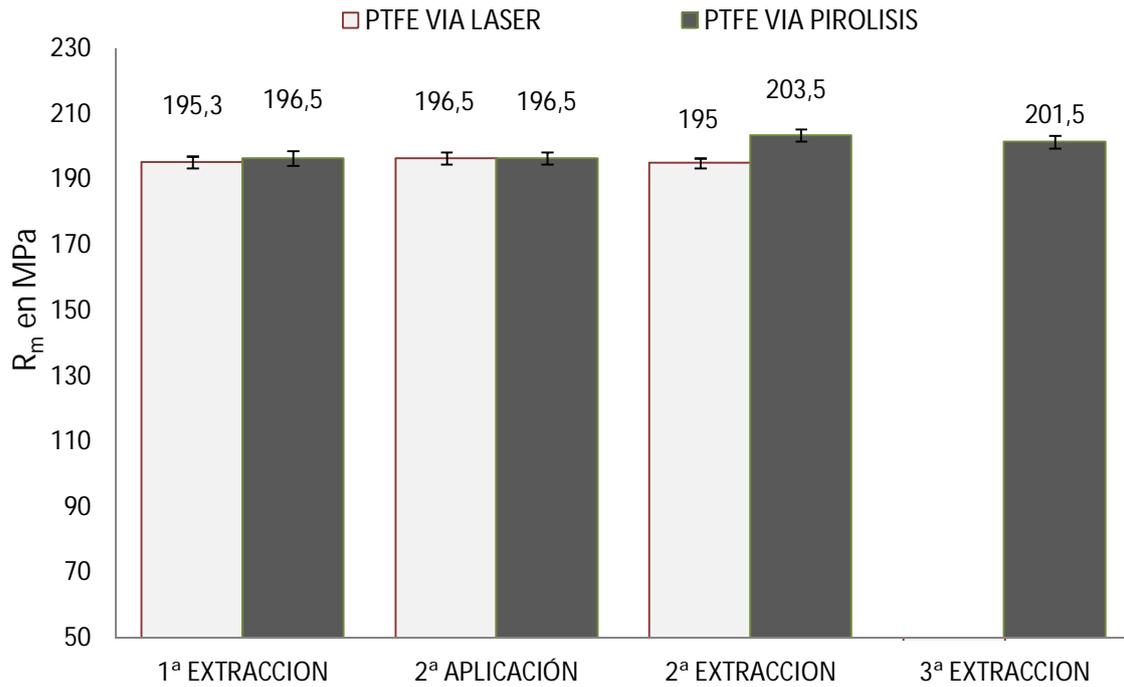


Figura 6.27 Resistencia a la tracción de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE

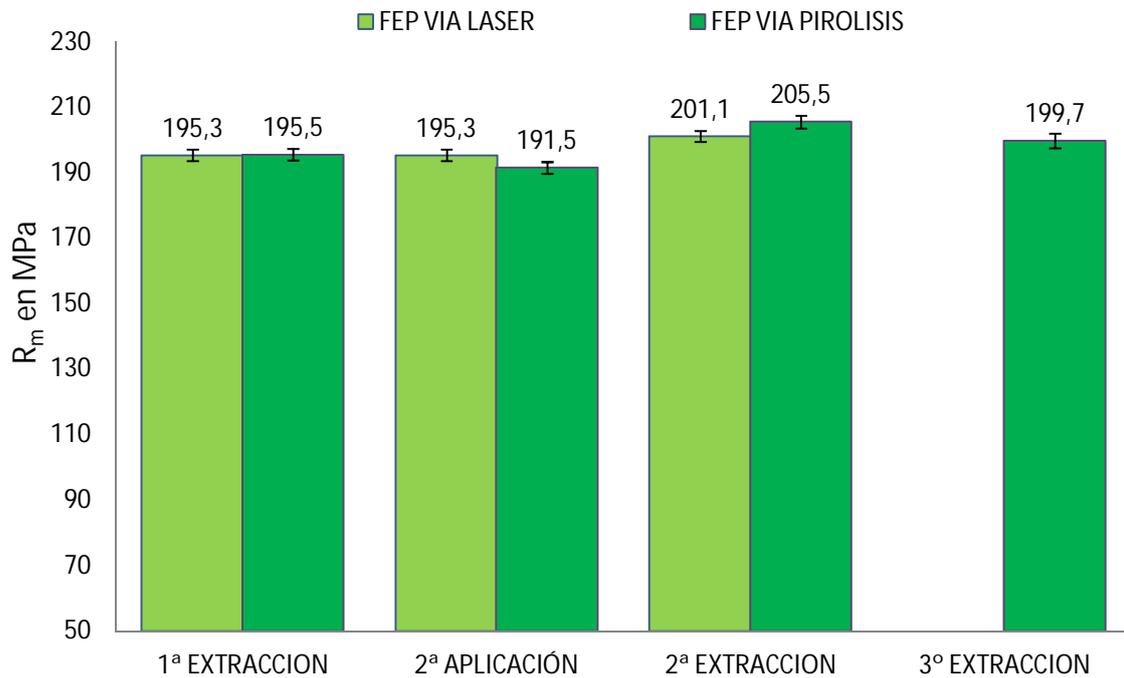


Figura 6.28 Resistencia a la tracción de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP

6.18 Discusión sobre los datos de ensayo de resistencia a tracción

De la misma forma que ocurría con el alargamiento porcentual y el límite elástico en el caso de la resistencia a la tracción el material sufre una disminución de su valor inmediatamente después de la primera extracción. En estado de suministro se alcanza los $255,8 \pm 2,2$ MPa frente a valores que oscilan entre $191,5 \pm 1,8$ MPa a $205,5 \pm 1,9$ MPa en distintas fases. En términos porcentuales la reducción ha oscilado entre 25,1 % y el 19,63 % con respecto al valor inicial.

Si se analizan las tendencias de los fluoropolímeros de forma individual se aprecia que en el PTFE las diferencias por la vía de remoción son muy poco significativas y no parece que ninguna de las dos vías propuestas produzca ningún tipo de mejora de relevancia. En el peor de los casos las diferencias no superan el 4 % a favor de los procedimientos pirolíticos.

En el caso de los recubrimientos con fluoropolímero FEP también parece aventurado proponer algún tipo de tendencia ni mejora por el hecho de utilizar en la remoción una de las dos vías propuestas. Se aprecian diferencias que alcanzan prácticamente el 5% (4,96 %) si se comparan las dos vías de remoción, en cualquiera de sus fases, de nuevo a favor del procedimiento pirolítico. Si se comparan los resultados entre sí, es decir, las vías de remoción por fase, las diferencias son menores y de un 2,14 % en el peor de los casos.

Definitivamente los valores parecen establecerse después de distintas fases de remoción en el entorno de los 200 MPa.

6.19 Datos de ensayo de energía absorbida. Identificación: ES 6.XR/XD.PB.P/L

Se trata de determinar la energía que se requiere para romper una probeta con una máquina de ensayo de impacto con péndulo. Se simboliza, en este caso, como KU_g por tratarse de una probeta con entalla en U y un percutor con radio de 8 mm, todo ello según la norma UNE-ISO 148-1:2009 [UNE EN ISO 148-1: 2009].

Las lecturas se obtuvieron después de analizar cuatro probetas de cada una de las chapas o planchas en los distintos estados de tratamiento estudiados.

Los datos que se muestran en las Tabla 6.13 y en las Figuras 6.29 a 6.31 siguen los mismos criterios de identificación que los previos. De este modo los procedimientos con fluoropolímero FEP tendrán un fondo de color verde y los del fluoropolímero PTFE de color gris o negro. Además los valores que reflejan resultados con pirólisis estarán resaltados en color marrón y los que indican operaciones de láser resaltados en color azul.

La energía nominal de la máquina de ensayo es de 300 J. Los ensayos se han realizado con temperaturas dentro del intervalo $23 \pm 2^\circ \text{C}$.

El equipo dispone de un software que muestra los resultados. Los valores definitivos se han obtenido después de aplicar GUIA GUM 2010 y la norma UNE EN ISO 148-1:2009.

En el caso aplicado el valor de la energía retenida se referirá a la sección de la probeta sobre la que actúa. Para ello se ha medido el espesor de la probeta, ya indicado, y las dimensiones hasta la entalla mediante un equipo Mecatronics QS 300 de medición por visión. A este cociente se le conoce como resiliencia y es un valor indicativo de la tenacidad. Recordemos que la tenacidad es la energía total que absorbe un material antes de alcanzar la rotura, por acumulación de dislocaciones.

La incertidumbre asociada al cociente entre la energía y la sección se ha obtenido mediante el correspondiente procedimiento de propagación de la incertidumbre que nos propone la GUIA GUM y el Anexo E de la norma UNE EN ISO 148-1:2009.

Tabla 6.13 Valores de la energía absorbida por sección de las probetas tras los distintos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Energía absorbida por sección de probeta $R [J/mm^2]$	
ES 5.0R.PB	Estado de suministro	0,385± 0,004	
ES 5.1D.PB	Primer recubrimiento + despolimerizado+ chorreado	0,522 ± 0,008	0,562 ± 0,008
		0,504 ± 0,006	0,462 ± 0,006
ES 5.2R.PB	Segundo recubrimiento	0,476 ± 0,008	0,486 ± 0,005
		0,484 ± 0,004	0,455 ± 0,007
ES 5.2D.PB	Segundo recubrimiento + despolimerizado + chorreado	0,502 ± 0,008	0,500 ± 0,007
		0,504 ± 0,004	0,496 ± 0,009
ES 5.3D.PB	Tercer recubrimiento + despolimerizado + chorreado	0,498 ± 0,010	0,504 ± 0,007

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis

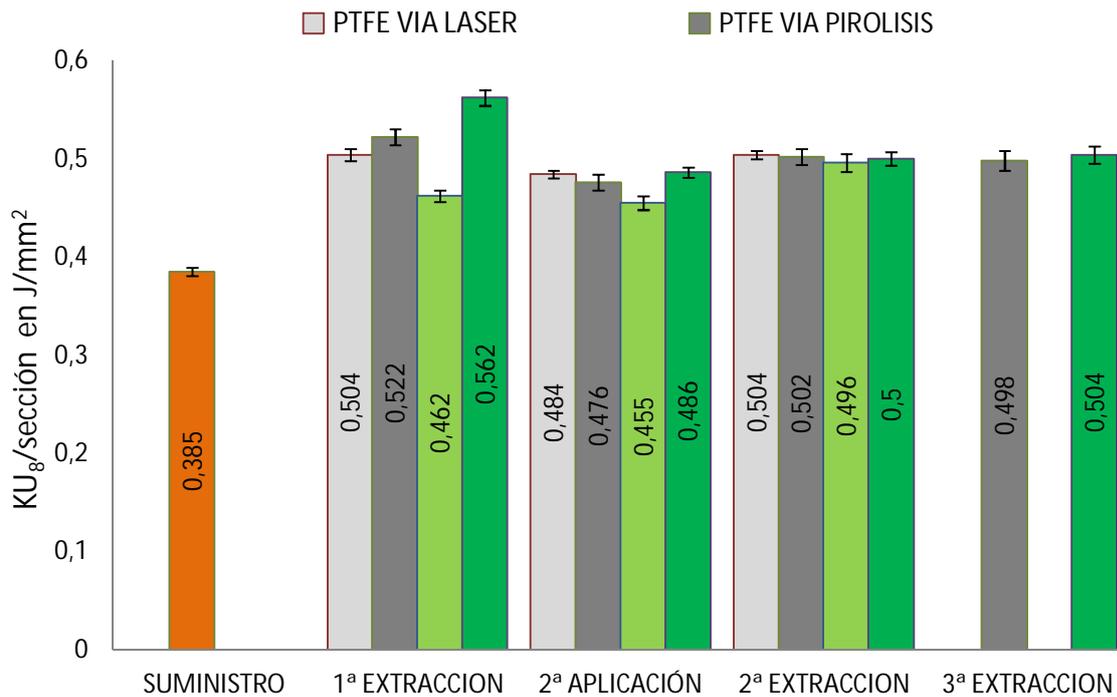


Figura 6.29 Energía absorbida al impacto de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

Con objeto de poder caracterizar con más claridad las posibles variaciones entre los dos tratamientos aplicados se realizará una gráfica para las aplicaciones por vía láser frente a pirólisis por cada tipo de fluoropolímero (Figura 6.30 y 6.31).

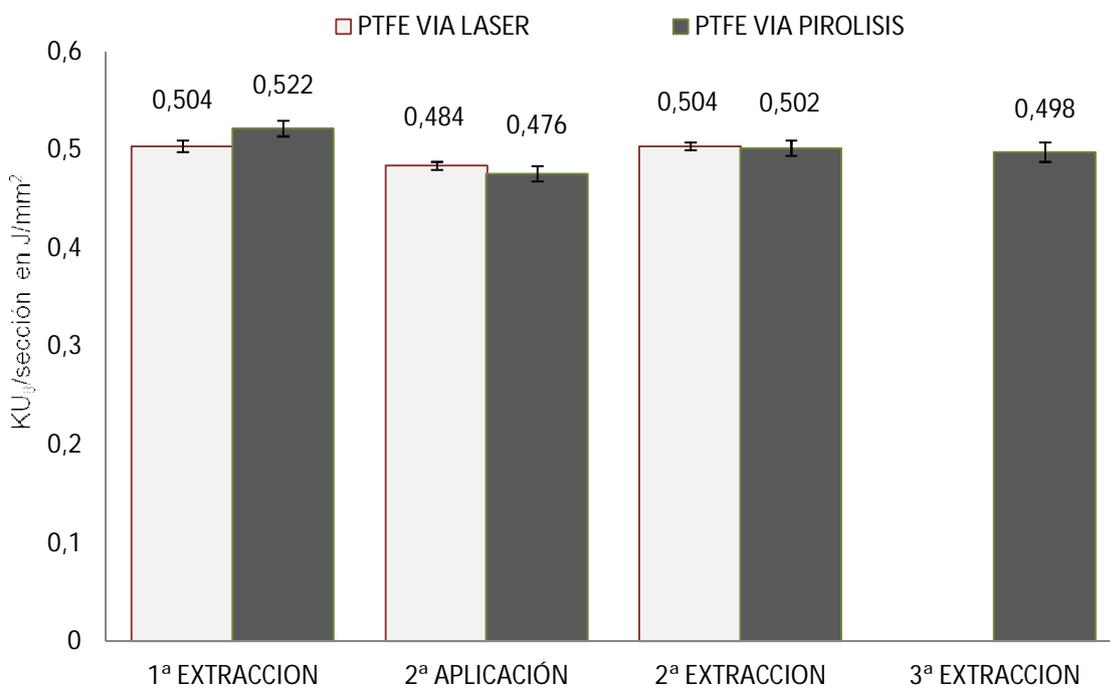


Figura 6.30 Energía absorbida al impacto de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE

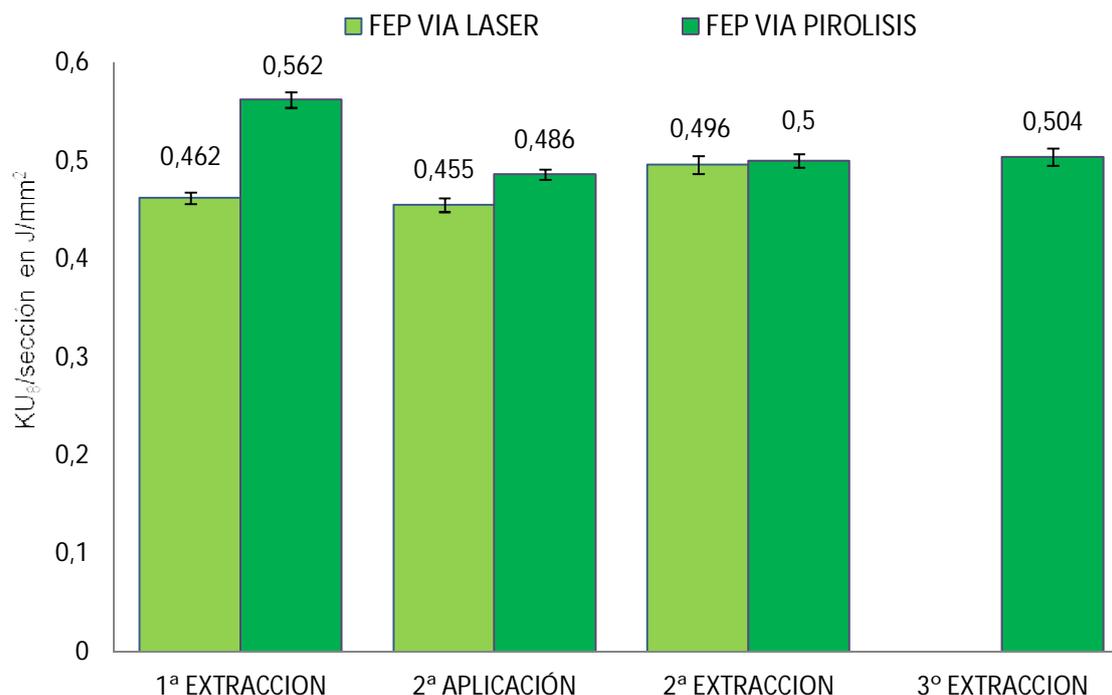


Figura 6.31 Energía absorbida al impacto de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP

6.20 Discusión sobre los datos de ensayo de energía absorbida

La capacidad de un material para absorber energía cuando es deformado elásticamente y devolver dicha energía cuando es descargado se denomina resiliencia. La energía absorbida por sección es un buen indicador de la resiliencia y, esta a su vez, de la tenacidad.

A la vista de los datos se puede afirmar que el material, tras las distintas fases de remoción, ha aumentado su capacidad de energía absorbida y consecuentemente su resiliencia y tenacidad. Este salto es especialmente destacable entre el material en estado de suministro y la primera extracción. Así pasa de $0,385 \pm 0,004 \text{ J/mm}^2$ hasta un máximo de $0,562 \pm 0,004 \text{ J/mm}^2$ para la primera extracción por vía pirolítica que supone en valor relativo un 45 % más alto que el valor inicial.

A partir de la primera extracción, tanto en el FEP como en el PTFE y por cualquiera de las dos vías de remoción, los valores se estabilizan y las mayores diferencias se encuentran en la segunda aplicación, $0,455 \pm 0,007 \text{ J/mm}^2$ frente a $0,486 \pm 0,005 \text{ J/mm}^2$ para el fluoropolímero FEP. En este caso se trata de aumento de casi el 7% con respecto al valor inferior.

A partir de la segunda extracción los valores parecen estabilizarse para todos los casos en el entorno de los $0,500 \text{ J/mm}^2$.

6.21 Datos del ensayo de Dureza Vickers. Identificación: ES 7.0R/XD.PB.P/L.PTFE/FEP

El principio de este ensayo se basa en presionar un indentador de diamante, con forma de pirámide recta de base cuadrada y con un ángulo prefijado entre las caras opuestas en el vértice, contra la superficie de una probeta. Seguidamente se mide la longitud de la diagonal de la huella que ha quedado en la superficie al dejar de aplicar la fuerza de ensayo, F . La dureza Vickers es proporcional al cociente obtenido al dividir la fuerza de ensayo entre el área de las caras de la huella, que suponiéndose que es una pirámide recta de base cuadrada, con el mismo ángulo en el vértice que el indentador. Para su aplicación se ha atendido las recomendaciones de la norma UNE-EN-ISO 6507-1:2006: [UNE EN ISO 6507-1: 2006].

La determinación de los valores de dureza se ha realizados tras realizar la correspondientes preparación de las probetas, tal como se describió en el Capítulo 5, y tras realizar la lectura con el durómetro Zwick/Roell ZHU250. Las incertidumbres asociadas a las lecturas se han obtenido aplicando el Anexo D de la norma citada aplicando el procedimiento general sin sesgo. Se ha seleccionado una fuerza de ensayo de 98,07 N.

Por tratarse de un ensayo que permite identificar la variación de las cualidades mecánicas de un material y que presenta una buena sensibilidad, se ha extendido a casi todas las fases que producían un efecto térmico en las probetas y, presumiblemente, una afección en sus propiedades (Tabla 6.14 (a) y (b)).

Tabla 6.14 (a) Dureza Vickers tras los distintos estados de tratamiento en probetas sometidas a remoción por la vía pirolítica que provienen de fases replicadas en el laboratorio de la UCO y la industria-Tecnimacor

Identificación	Fase	Dureza Vickers [HV 10]			
		Industria		Laboratorio	
ES 7.0R.PB	Estado de Suministro	81,4 ± 2,18	82,3 ± 2,18	81,4 ± 2,18	82,3 ± 2,18
ES 7.1I.PB	1° Imprimación	Chorreado 79,1 ± 2,32	81,7 ± 2,09	Chorreado 79,1 ± 2,32	81,7 ± 2,09
ES 7.1R.PB	1 ^{er} recubrimiento (Polimerizado)	51,9 ± 2,16	51,8 ± 2,07	52,2 ± 2,16	51,6 ± 2,08
ES 7.1D.PB	1 ^{er} despolimerizado	Chorreado 52,3 ± 2,12	50,9 ± 2,06	Chorreado 51,8 ± 2,07	51,1 ± 2,07
ES 7.2I.PB	1 ^{er} despolimerizado + 2° Imprimación		51,2 ± 2,09		51,0 ± 2,07

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color marrón de los datos significa que provienen de la remoción por pirolisis

Tabla 6.14 (b) Dureza Vickers tras los distintos estados de tratamiento en probetas sometidas a remoción por la vía pirolítica que provienen de fases replicadas en el laboratorio de la UCO y la industria-Tecnimacor

Identificación	Fase	Dureza Vickers [HV 10]			
		Industria		Laboratorio	
ES 7.2R.PB	2° recubrimiento (Polimerizado)	49,9 ± 2,07	51,4 ± 2,07	50,5 ± 2,14	50,7 ± 2,06
ES 7.2D.PB	2° recubrimiento (Polimerizado) + 2° despolimerizado	Chorreado 52,9 ± 2,07	51,3 ± 2,09	Chorreado 53,3 ± 2,06	51,2 ± 2,08
ES 7.3I.PB	2° despolimerizado +3° Imprimación		50,9 ± 2,07		51,1 ± 2,08
ES 7.3R.PB	3° recubrimiento		49,5 ± 2,06	50,1 ± 2,07	49,8 ± 2,06
ES 7.3D.PB	3° recubrimiento (Polimerizado) + 3 ^{er} despolimerizado		49,6 ± 2,25		50,3 ± 2,06

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color marrón de los datos significa que provienen de la remoción por pirolisis

Como se comentó en el capítulo anterior se ha realizado una simulación del secado, polimerizado y despolimerizado de los recubrimientos con PTFE y FEP. De este modo se pudo distinguir entre los resultados que nos arroja la simulación en laboratorio, es decir, en las instalaciones de los laboratorios de la Universidad de Córdoba y los que corresponden a Taller o a los efectos sufridos en las piezas tras las distintas fases en las instalaciones de la sociedad Técnicas y Materiales Antiadherentes de Córdoba S.L.

Los valores de la lectura con sus incertidumbres expandidas, se han determinado para un factor de cobertura $k = 2$ y un nivel de confianza del 95%.

En las gráficas que se acompaña se muestran los resultados de la dureza Vickers de las probetas, tras las distintas fases a las que han sido sometidas, y por las vías de remoción ya conocidas de forma individualizada para cada fluoropolímero (Figura 6.32 a 6.35).

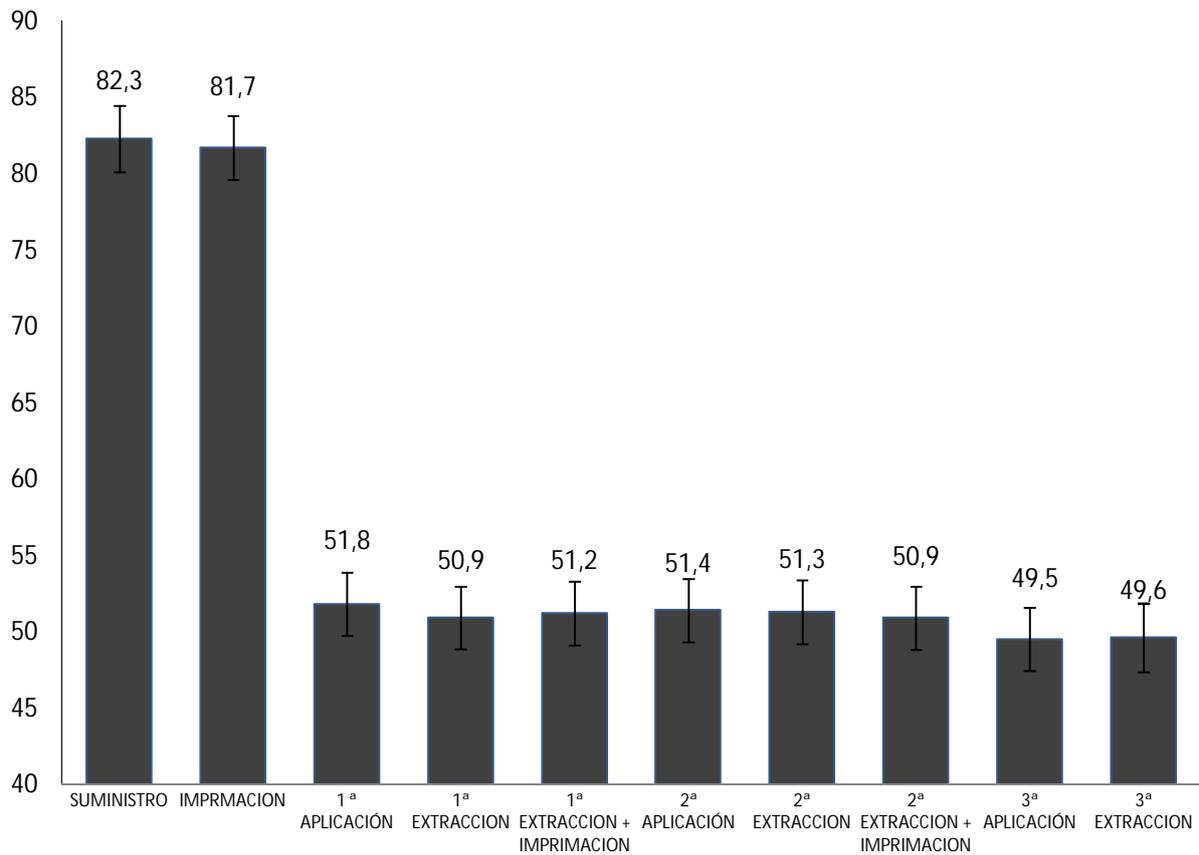


Figura 6.32 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía pirolítica, tras la simulación en el laboratorio

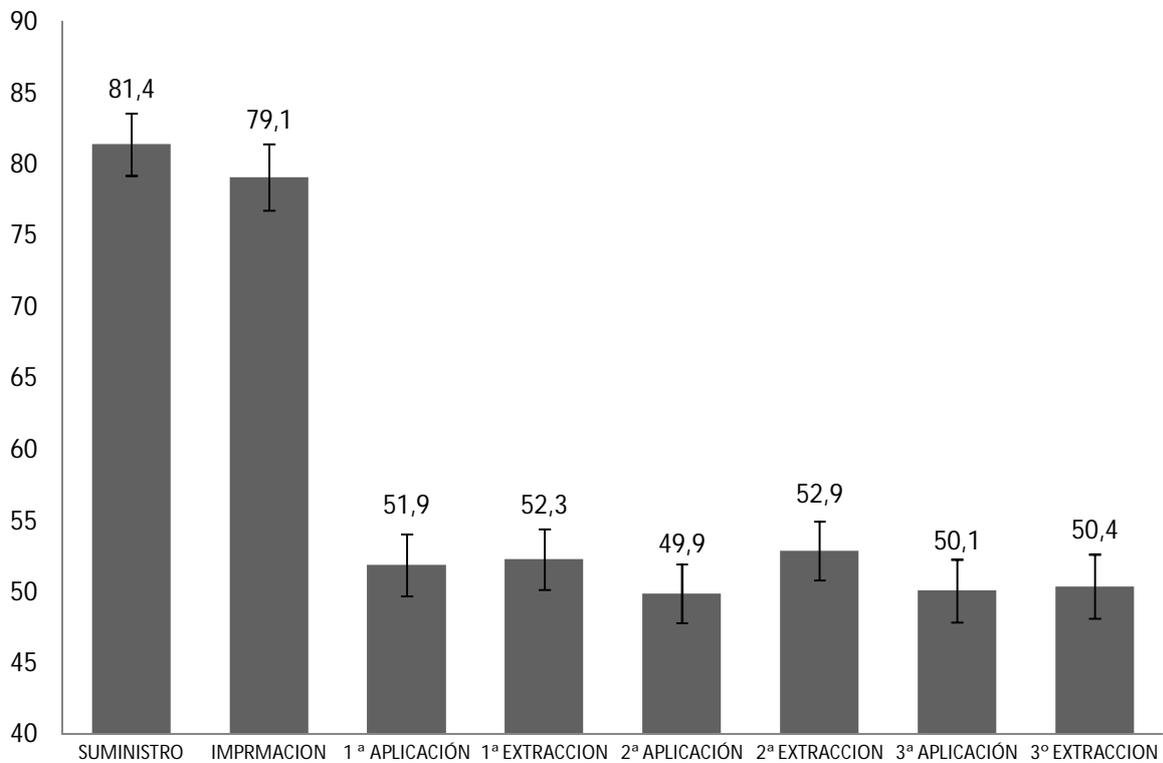


Figura 6.33 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía pirolítica, realizados en la industria

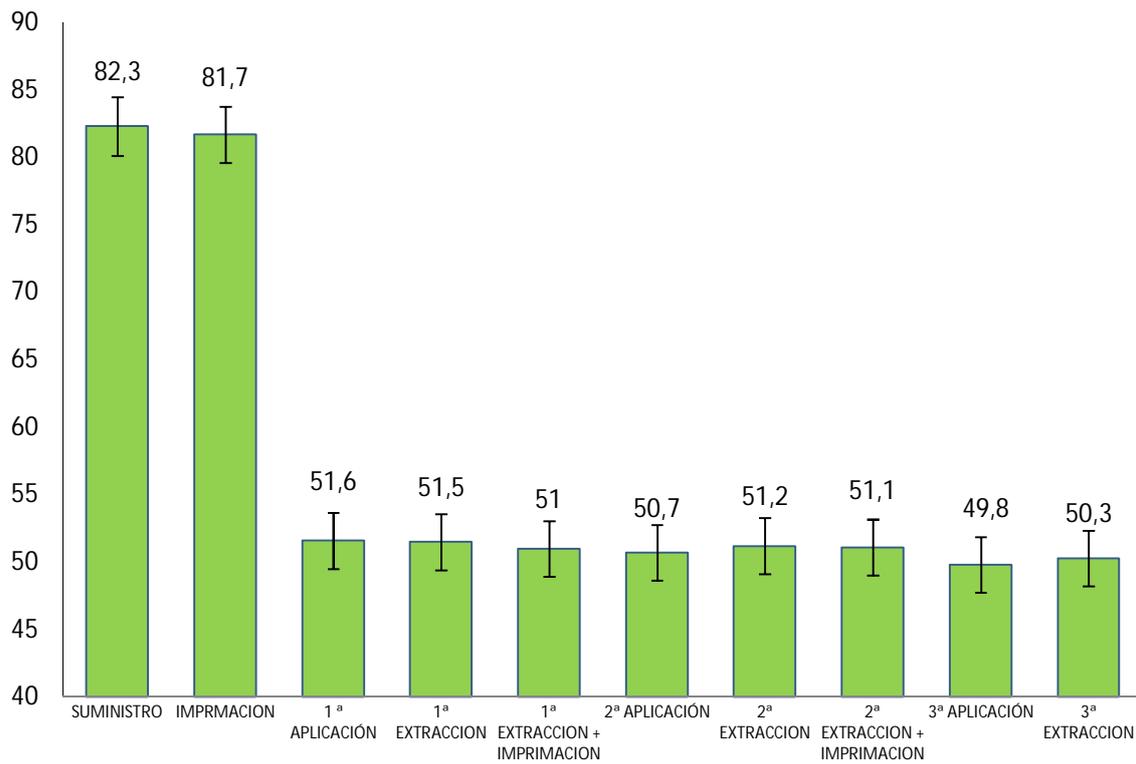


Figura 6.34 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía pirolítica, tras la simulación en el laboratorio

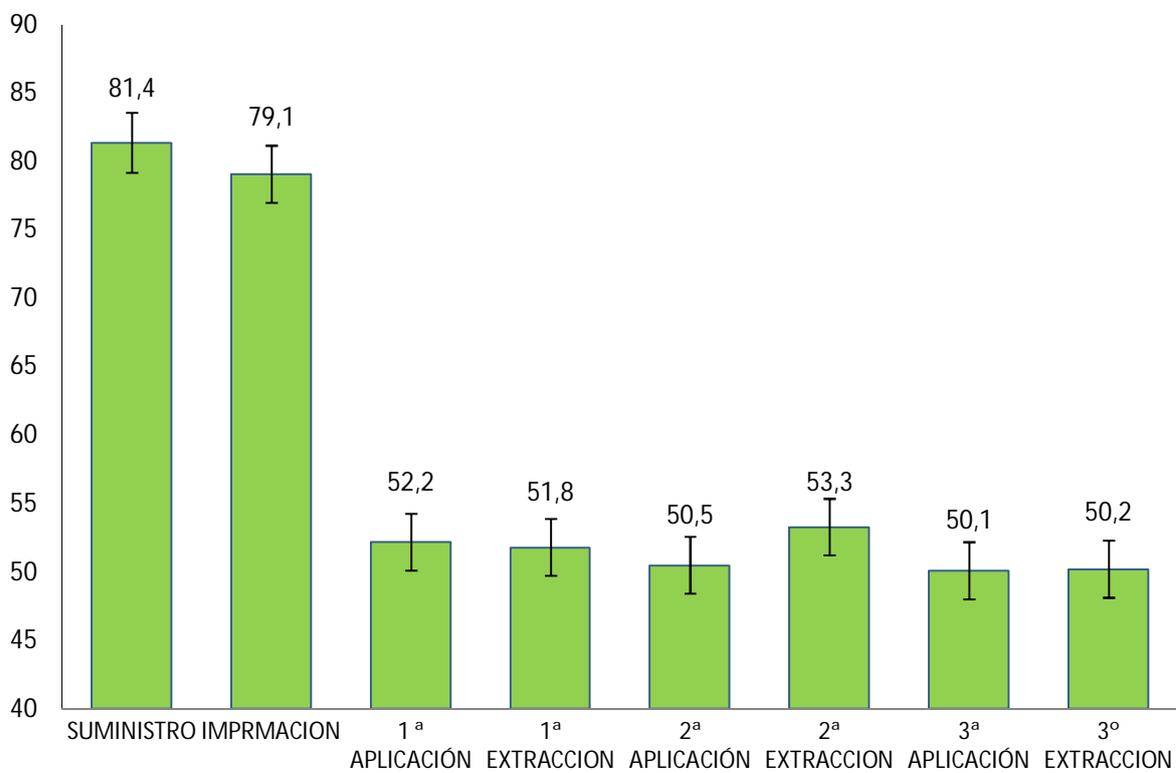


Figura 6.35 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía pirolítica, realizadas en la industria

En el caso de la la remoción con láser los resultados se muestran en la Tabla 6.15 que se adjunta.

Tabla 6.15 Dureza Vickers tras los distintos estados de tratamiento en probetas sometidas a remoción por la vía láser que provienen de fases replicadas en el laboratorio de la UCO y la industria-Tecnimacor

Identificación	Fase	Dureza Vickers [HV 10]			
		Industria		Laboratorio	
ES 7.0R.PB	Estado de Suministro	81,4 ± 2,18	82,3 ± 2,18	81,4 ± 2,18	82,3 ± 2,18
ES 7.1I.PB	1° Imprimación	Chorreado 79,1 ± 2,32	81,7 ± 2,09	Chorreado 79,1 ± 2,32	81,7 ± 2,09
ES 7.1R.PB	1 ^{er} recubrimiento (Polimerizado)	51,9 ± 2,16	51,8 ± 2,07	52,2 ± 2,16	51,6 ± 2,08
ES 7.1D.PB	1 ^{er} despolimerizado	Chorreado 52,1 ± 2,11	52,9 ± 2,07	Chorreado 52,6 ± 2,21	51,8 ± 2,07
ES 7.2I.PB	1 ^{er} despolimerizado + 2° Imprimación		51,7 ± 2,11		51,5 ± 2,07
ES 7.2R.PB	2° recubrimiento (Polimerizado)	50,6 ± 2,07	52,2 ± 2,13	51,9 ± 2,07	51,9 ± 2,10
ES 7.2D.PB	2° recubrimiento (Polimerizado)+ 2° despolimerizado	Chorreado 51,2 ± 2,07	50,7 ± 2,03	Chorreado 52,0 ± 2,07	50,8 ± 2,05
ES 7.2I.PB	2° despolimerizado +3° Imprimación		50,4 ± 2,14		50,4 ± 2,14
ES 7.3R.PB	3° recubrimiento (Polimerizado)	Chorreado 50,6 ± 2,15	50,1 ± 2,11	Chorreado,52 ± 2,03	50,7 ± 2,15

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción por láser

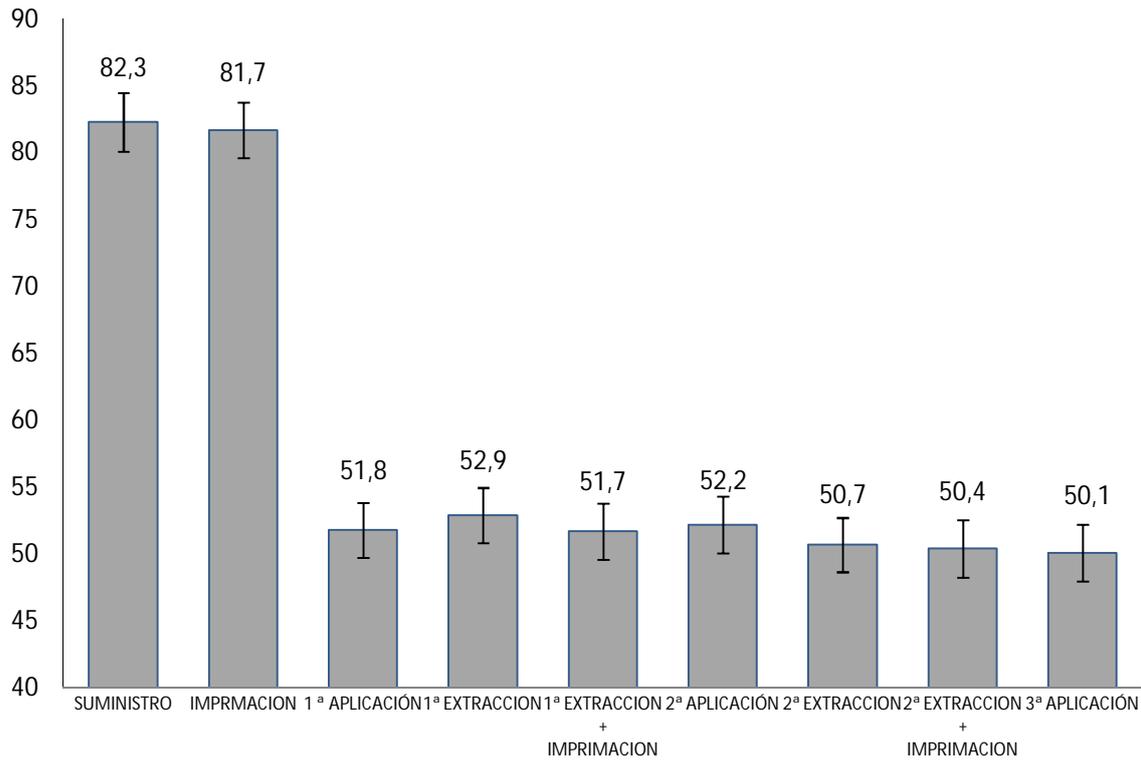


Figura 6.36 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía láser, tras la simulación en el laboratorio

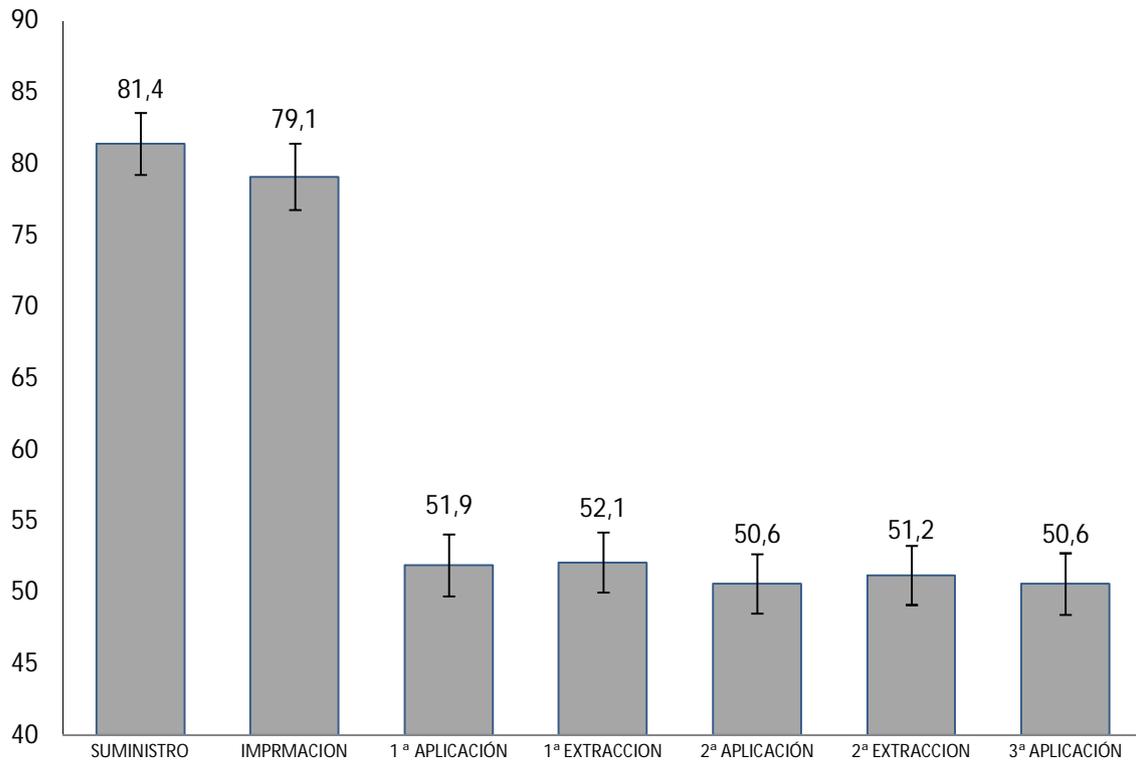


Figura 6.37 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía láser, realizados en la industria

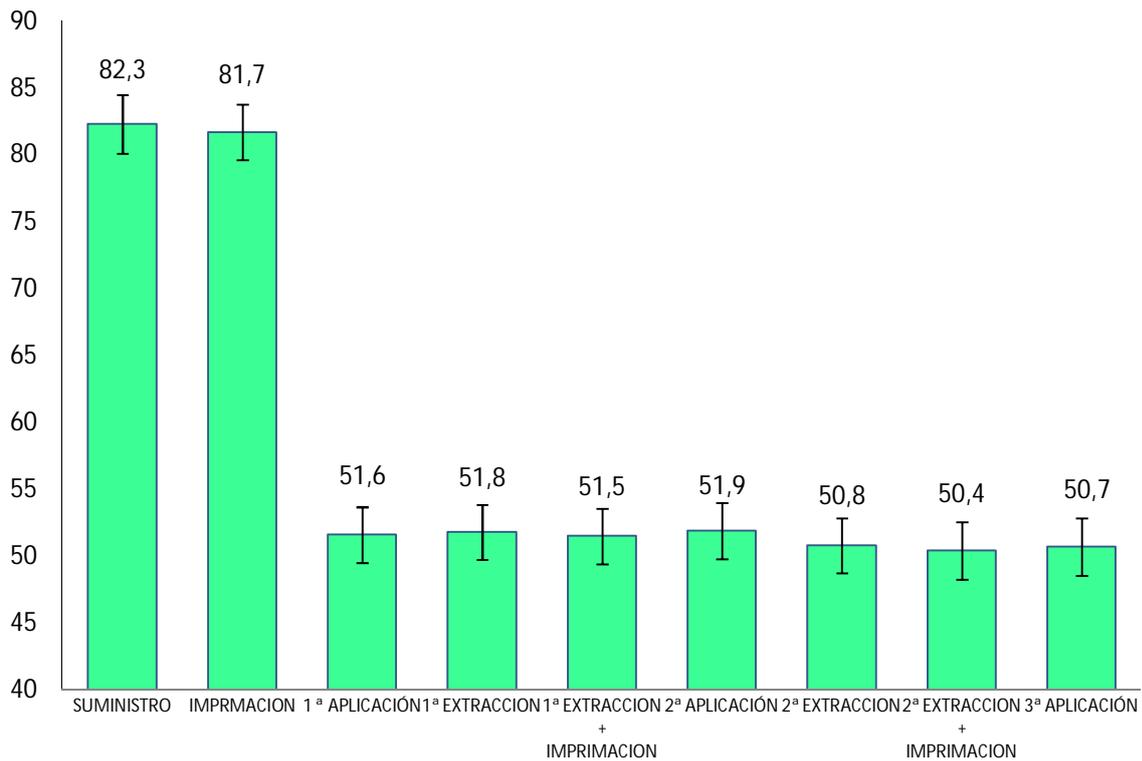


Figura 6.38 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía láser, tras la simulación en el laboratorio

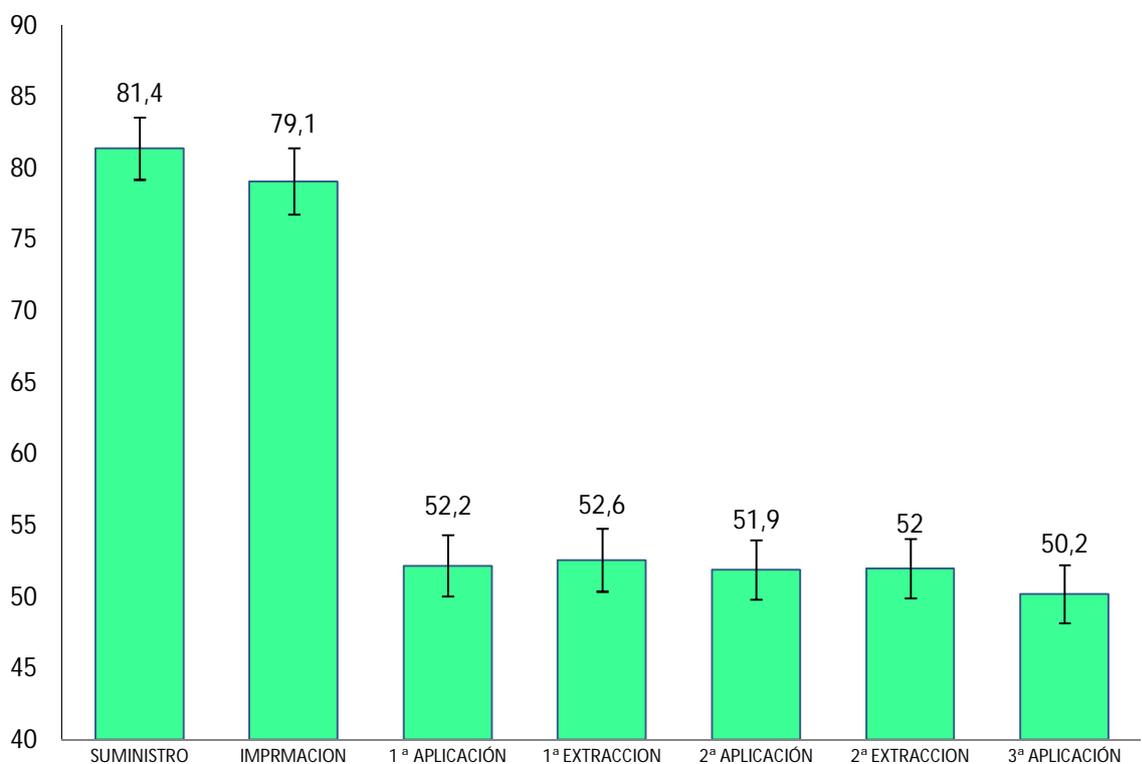


Figura 6.39 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía láser, realizados en la industria

6.22 Discusión sobre los datos del ensayo de Dureza Vickers

El número de ensayos que se han realizado para la determinación de la dureza Vickers en las distintas fases de aplicación y remoción de los fluoropolímeros ha sido muy prolijo. Previamente se debe indicar que esto ha sido debido a que en los primeros ensayos se detectaron fluctuaciones, es decir, incrementos de la dureza en etapas más allá de la primera de remoción que indujeron a pensar que podía ocurrir algún fenómeno a nivel microestructural, por ejemplo precipitado de partículas duras, que justificaran este incremento. De ahí es que se decidiera replicar adecuadamente los procesos industriales en los laboratorios de la Universidad de Córdoba y medir los valores de la dureza en todas aquellas etapas que pudieran suponer una afección térmica de importancia.

Las gráficas que se han mostrado anteriormente muestran los resultados de la dureza tanto por la vía pirolítica como por la vía láser en los recubrimientos FEP y PTFE, tanto en las probetas obtenidas en el laboratorio de la UCO como en la obtenida tras las distintas etapas en la industria.

Sin temor a equivocación podría concluirse para todos los casos estudiados, que la dureza sufre una disminución muy notable desde el estado de suministro hasta el comienzo de la primera aplicación. Es decir desde $81,4 \pm 2,18$ HV10, en estado de suministro, a valores que oscilan entre $52,2 \pm 2,16$ HV10 y $51,6 \pm 2,08$ HV10, después de la aplicación del primer recubrimiento, esta disminución supone un 63,4 % del valor inicial para el caso más desfavorable. A partir de este momento, e independientemente de la fase a estudiar y tipo de fluoropolímero, los valores de la dureza se mueven en una franja general entre 49,8 HV10 y 53,3 HV10. Es decir, se está hablando de 3,4 unidades de dureza máxima en cualquiera de los casos.

Todo parece indicar, por ello, que la dureza se estabiliza a lo largo de las fases de aplicación y remoción en el entorno de los 50 HV10, realmente entre 50,7 y 49,1 HV10 para la última etapa estudiada. Esto indicaría que las distintas etapas de polimerizado y despolimerizado aunque se realicen a temperaturas relativamente elevadas, en el entorno de los 500 °C para el despolimerizado pirolítico, no producen afección a nivel micrográfico que haga empeorar de forma sensible la dureza de los sustratos. El mismo hecho también se reitera en la extracción por láser pues no se aprecia disminución ni aumento acusado de la dureza.

Es conocido que el grupo de aleaciones de aluminio al magnesio de la serie 5000 no son tratables térmicamente o lo son de forma muy débil. Los constituyentes de mayor importancia en la aleación, el hierro y el manganeso, además del propio magnesio, tienen una solubilidad muy baja en la matriz y no es posible la solubilización a las temperaturas que se han efectuado los tratamientos térmicos de nuestros ensayos. La solubilización de estos materiales exigiría temperaturas aún más elevadas que comprometerían la solidez

del propio sustrato, debemos recordar que estas aleaciones funden en el entorno de los 660 °C, es por ello por lo que no se forman precipitados que permitan endurecer la aleación. No es, por tanto, probable en condiciones de tratamientos térmicos industriales generar un tratamiento de “envejecido” en estas aleaciones.

Por otro lado, cuando se efectúa un tratamiento térmico en una aleación, la solubilidad de los elementos no sólo depende de la relación entre la temperatura y la afinidad de sus elementos para combinarse sino, en gran medida, de la relación entre la temperatura y el tiempo, tanto para el calentamiento como para el enfriamiento.

Para la aleación que se ha ensayado y en las condiciones de los ciclos de polimerizado y despolimerizado que se han realizado tampoco se aprecia un fenómeno de envejecimiento.

6.23 Datos del ensayo de tamaño de grano. Identificación: ES 8. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP

En el apartado 5.7 del capítulo anterior se determinó el tamaño de grano de la estructura recristalizada y recocida tras seguir el ciclo de polimerización tanto, para el fluoropolímero FEP como PTFE. Se abordará aquí el tamaño de grano de la estructura una vez aplicados los correspondientes ciclos de polimerizado de forma completa y tras la remoción por las vías láser y pirolíticas.

Los datos que se han obtenido se recogen en la Tabla 6.16.

Tabla 6.16 Valores del tamaño medio de grano ASTM tras diversos estados de tratamiento

Identificación	Fase	Tamaño medio de grano ASTM	
ES 8.0R.PB	Estado de suministro		
ES 8.1R.PB	Primer recubrimiento	8,17 ± 0,28	8,24 ± 0,30
		8,17 ± 0,28	8,24 ± 0,30
ES 8.1D.PB	Primer recubrimiento+ Despolimerizado	7,93± 0,32	7,92± 0,31
		8,39± 0,32	8,33± 0,30
ES 8.2R.PB	Segundo rcubrimiento	8,05 ± 0,26	7,98 ± 0,26
		8,09 ± 0,31	8,17 ± 0,32
ES 8.2D.PB	Segundo recubrimiento + despolimerizado + chorreado	7,96 ± 0,33	8,02 ± 0,28
		8,01 ± 0,31	8,20 ± 0,32

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis

Para determinar el tamaño medio del grano se aplicó el método planimétrico de intercepción definido en la Norma ASTM E-112:2010 [ASTM E112: 2010], mencionado con anterioridad y que ha permitido determinar el tamaño medio de grano en función de la longitud media interceptada de acuerdo a la expresión reflejada en (5.1):

$$G = [-6,664 \cdot \text{Log}_{10}(\bar{l})] - 3,228$$

Siendo G el tamaño de grano y \bar{l} la longitud media interceptada

En la Figura 6.40 se han representado las variaciones en las fases estudiadas del tamaño de grano tanto por la vía del fluoropolímero FEP así como la del PTFE en las dos vías de remoción.

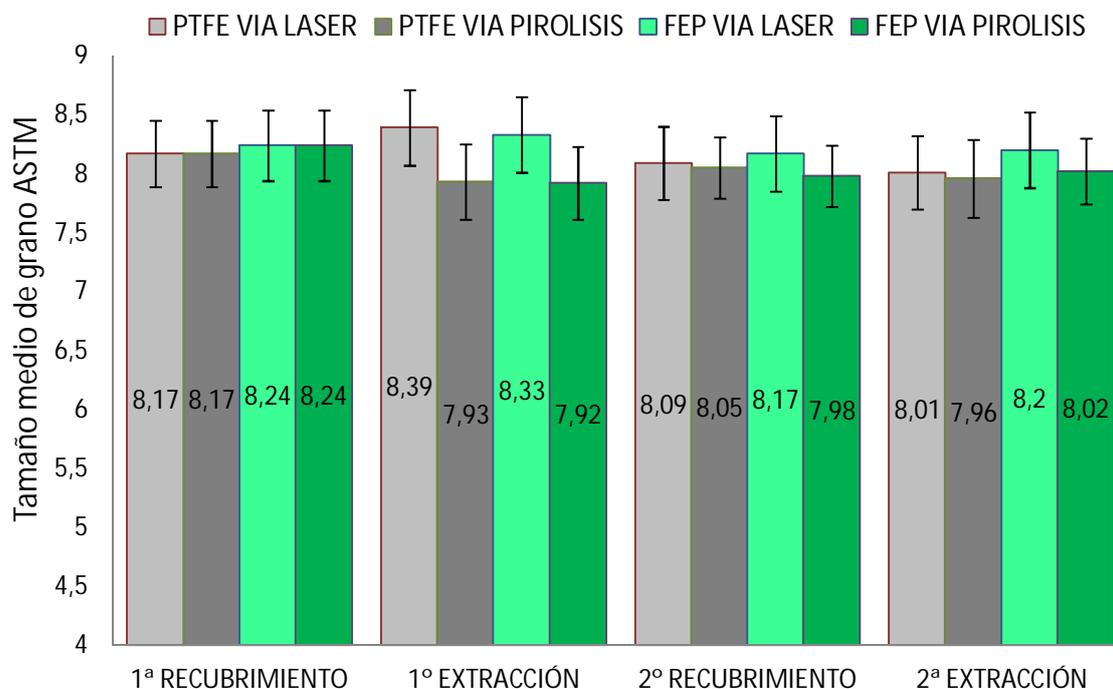


Figura 6.40 Tamaño medio de grano ASTM de sustratos de aluminio Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

6.24 Discusión sobre los datos del ensayo de tamaño de grano. Identificación: ES 8. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP

En primer lugar se debe indicar que no es posible determinar el tamaño de grano de la estructura en estado de recepción o deformada pues no existe una disposición cristalina definida. En el estado H34 la estructura no presenta red cristalina.

En los ensayos iniciales de caracterización se determinó el tamaño de grano medios ASTM del sustrato de aluminio para el límite de temperatura en el que ocurría la recristalización completa de la estructura según el proceso FEP y PTFE. Los valores fueron de 8,34 para el PTFE y 8,22 para el FEP. Por lo tanto todas las estructuras de las probetas iniciales han sido completamente recristalizadas después de la primera aplicación del fluoropolímero.

Después de esta recristalización y tras los procesos de extracción y nuevo recubrimiento con los correspondientes ciclos térmicos sobre cada tipo de sustrato y según las dos vías de remoción, se observa que los valores obtenidos de tamaño de grano oscilan entre 7,93

y 8,39. Si estos valores se redondean al valor entero más próximo, como por otro lado propone la norma, se obtendría que en todos los casos es posible asignar a la estructura un tamaño de grano medio ASTM de 8.

Si se admite una mejor precisión y se asignan valores del tamaño que correspondan a la mitad de la unidad, resulta que los tamaños oscilaran entre 8 y 8,5. El último valor de 8,5 únicamente podría ser asignado a los sustratos tanto recubiertos con FEP como con PTFE pero que han sido extraídos mediante láser en la primera extracción.

En definitiva, no se aprecia diferencia relevante en el tamaño de grano del sustrato metálico de la aleación Al5251, ni por el hecho de los procesos de remoción a los que ha sido sometida, ni por el tipo de tratamiento térmico de polimerizado que ha seguido por la aplicación del fluoropolímero FEP o PTFE.

6.25 Datos del ensayo de tamaño y distribución de partículas. Identificación: ES 9. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP

En el apartado 5.7 del capítulo previo se identificó y caracterizó las partículas constituyentes de la aleación de aluminio Al5251. Se determinó que éstas eran ricas en Al(Fe,Mn)Si, y Mg_xSi. De igual modo se identificó el diámetro equivalente de las partículas constituyentes y el área de las partículas tanto en estado de suministro como hasta el correspondiente momento en que se produce la recristalización de la estructura tanto por la vía FEP y por la vía PTFE.

En el presente ensayo se abordará la variabilidad de los tamaños de las partículas en la aleación estudiada tras los distintos ciclos de polimerizado y despolimerizado. De igual modo se realizará el estudio para la distribución de estas dentro de la matriz.

Los datos que se han obtenido se recogen en la Tabla 6.17 (a) y Tabla 6.17 (b)

Tabla 6.17 (a) Valores del diámetro equivalente y distribución de partículas tras diversos estados de tratamiento en la aleación Al5251

Identificación	Fase	Diámetro equivalente[μ]		Distribución [%]	
ES 9.0R.PB	Estado de suministro	1,93±0,06		2,94±0,08	
ES 9.1R.PB	Primer recubrimiento	1,94 ± 0,05	1,82 ± 0,04	3,06 ± 0,07	3,18 ± 0,06
		1,94 ± 0,05	1,82 ± 0,04	3,06 ± 0,07	3,18 ± 0,06

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis

Tabla 6.17 (b) Valores del diámetro equivalente y distribución de partículas tras diversos estados de tratamiento en la aleación Al5251

Identificación	Fase	Diámetro equivalente [μ]		Distribución [%]	
		PTFE	FEP	PTFE	FEP
ES 9.1D.PB	Primer recubrimiento+ Despolimerizado	1,95± 0,06	1,97± 0,07	3,20± 0,09	3,16± 0,07
		1,80± 0,07	1,90± 0,05	3,02± 0,10	3,07± 0,08
ES 9.2R.PB	Segundo rcubrimiento	1,95 ± 0,08	1,96 ± 0,06	3,19 ± 0,08	3,17 ± 0,06
		1,83 ± 0,08	1,87 ± 0,07	3,07 ± 0,08	3,05 ± 0,10
ES 9.2D.PB	Segundo recubrimiento + despolimerizado + chorreado	1,96 ± 0,06	1,95 ± 0,07	3,14 ± 0,08	3,14 ± 0,09
		1,92 ± 0,05	1,91 ± 0,06	3,11 ± 0,06	3,09 ± 0,08

Nota. Las celdas de color gris representan a las probetas recubiertas con PTFE, las de color verde son probetas recubiertas con FEP. El color azul de los datos significa que provienen de la remoción láser y el color marrón de la remoción por pirolisis

En la Figura 6.41 se incluyen los resultados de la tabla anterior en lo que respecta al diámetro equivalente de la partículas constituyentes.

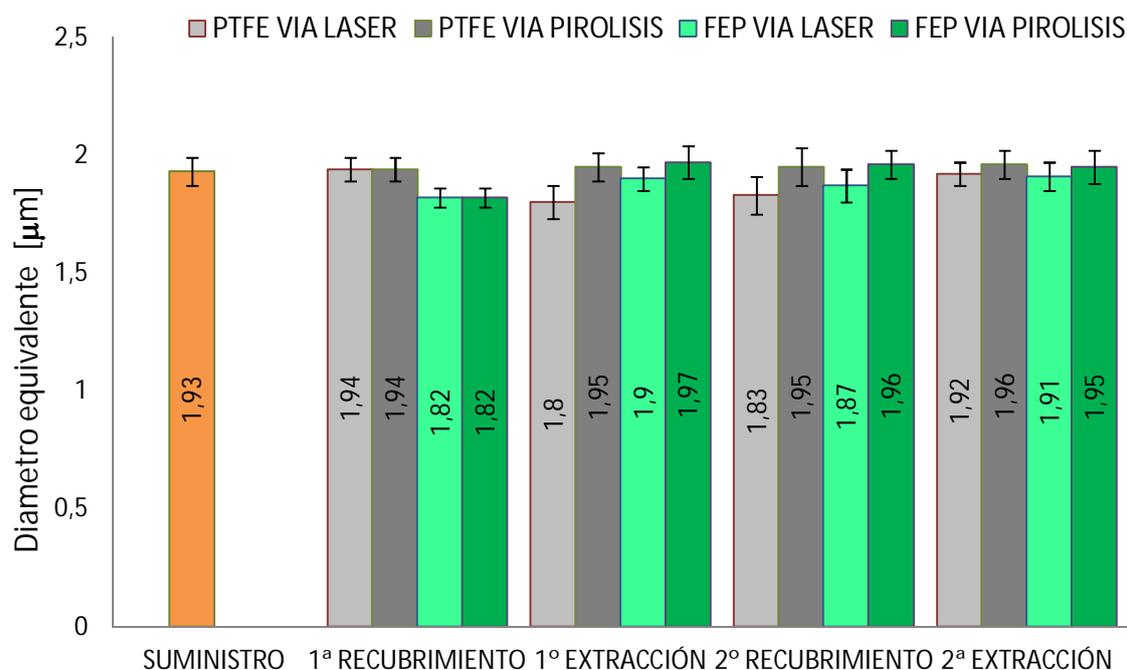


Figura 6.41 Diámetro equivalente de partículas constituyentes de los sustratos de aluminio Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

En la Figura 6.42 se muestran los resultados correspondientes a la distribución de partículas constituyentes que se han mostrado en la Tabla 6.17.

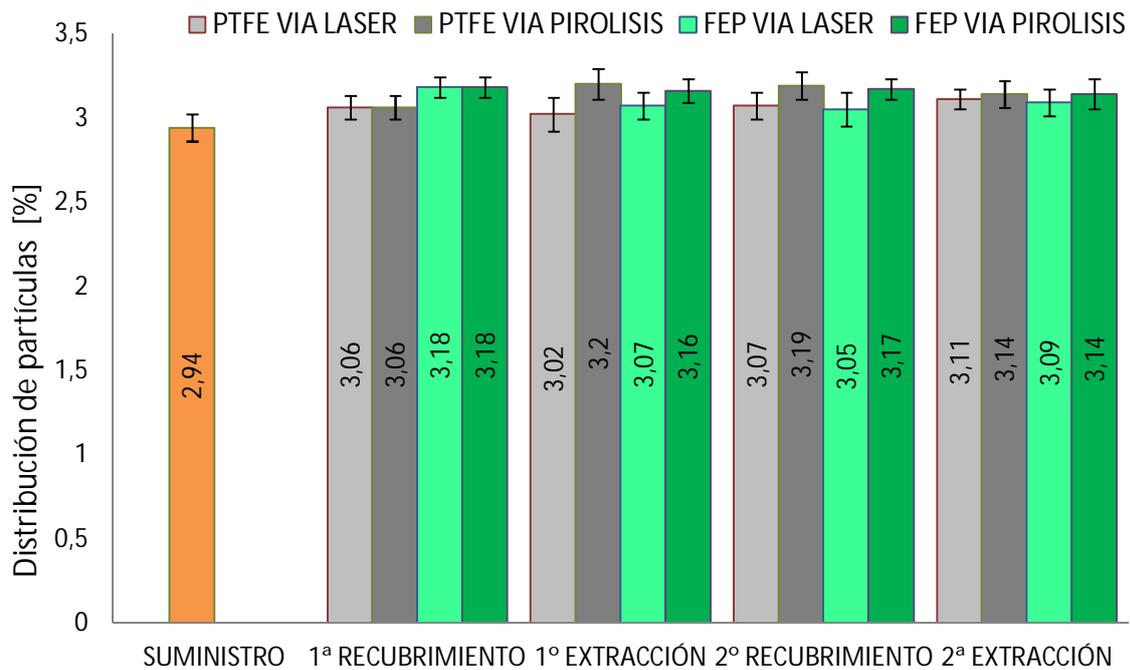


Figura 6.42 Diámetro equivalente de partículas constituyentes de los sustratos de aluminio Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento

6.26 Discusión de los datos del ensayo de tamaño y distribución de partículas. Identificación: ES 9. XR/XD.PB. P/L.PTFE/FEP

Tras estos resultados se concluye que, a partir del material en estado de recepción (condición de material deformado H34) y una vez recristalizado, los distintos procesos descritos de aplicación y extracción de los recubrimientos FEP y PTFE no producen cambios sensibles en la estructura de la población de partículas constituyentes.

Esto se puede inferir por el análisis de los datos tanto del diámetro equivalente como del porcentaje de distribución de partículas. En ambos casos estudiados, tras los valores obtenidos para la estructura en estado de suministro, se aprecia que los datos arrojan variaciones de poca relevancia. En un caso entre 1,83 y 1,95 μm , para el diámetro equivalente, y en el otro caso, entre 3,02 y 3,18 para el porcentaje de distribución de partículas.

Desde el punto de vista del autor de esta memoria estas variaciones podrían ser debidas a las variaciones inherentes del sustrato más que a las que se pudieran producir por las variaciones en el proceso de remoción-extracción.

Tratándose de partículas constituyentes primarias con alto punto de fusión, las temperaturas empleadas en los procesos estudiados no dan lugar a fenómenos de disolución y posterior precipitación de dichas partículas que pueda inducir cambios sensibles en las propiedades mecánicas.

Asimismo, y de los resultados obtenidos del análisis microestructural referido tanto a la estructura de grano como a la estructura de la población de partículas constituyentes, se confirma que tras las etapas de extracción de los recubrimientos fluoropoliméricos (FEP y PTFE), por tecnología pirolítica o láser, ninguna de ambas tecnologías ofrece una clara ventaja sobre la otra desde un punto de vista estrictamente microestructural y de propiedades mecánicas.

6.27 Resumen del capítulo

En este capítulo se han abordado los resultados y discusión de los ensayos efectuados a los recubrimientos con fluoropolímeros que estudiamos en esta memoria y a las variaciones de los sustratos sobre los que los aplicamos. Se ha procedido a determinar las diferencias que se muestran entre ambos tipos de fluoropolímeros, entre las vías de remoción utilizadas y entre las distintas fases de aplicación y remoción efectuadas que pueden producir efectos, tanto sobre los recubrimientos como los sustratos.

REFERENCIAS

- [CEM DI-025,2003] *DI-025 Procedimiento rugosímetros de palpador*. Centro Español de Metrología. Madrid. 2003
- [Guía GUM, 2010] BIPM-Bureau International des Poids et Mesures-. Trad. Centro Español de Metrología. *Guía GUM* (en línea). Disponible en web <<http://www.cem.es/sites/default/files/gum20digital1202010.pdf>> Consultado 2/11/2012
- [Neinhuis et al, 1997] Neinhuis, C; Barthlott, W. *Characterization and Distribution of Water-repellent. Self-cleaning Plant Surfaces*. Ann Bot. 79 (6). pp 667-677. 1997
- [Roach et al, 2008] Roach, P; Shirtcliffe, N; Newton, M.I. *Progress in superhydrophobic surface development*. Soft Matter. 4. pp 224-240. 2008
- [Shuttleworth et al, 1948] Shuttleworth, R; . Bailey, G. L. J. *The spreading of a liquid over a rough solid*. Discuss Faraday Soc. 3. pp 16-22. 1948
- [UNE-EN ISO 2808: 2007] UNE-EN ISO 2808:2007. *Pinturas y barnices. Determinación del espesor de película*. AENOR. Madrid. 2007
- [UNE EN ISO 4287, 1999] UNE-EN ISO 4287:1999. *Especificación geométrica del producto GPS. Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial*. AENOR. Madrid. 1999
- [UNE EN ISO 6507: 2005] UNE-ISO 6507:2005. *Materiales metálicos. Ensayos de dureza*

- 2005] *Vickers. Parte 1: Método de ensayo.* AENOR. Madrid. 2005
- [UNE EN ISO 6507-1: 2006] *UNE-EN ISO 6507-1:2006. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo.* AENOR. Madrid. 2006
- [UNE EN ISO 6892-1: 2005] *UNE-EN ISO 6892-1:2005. Materiales Metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1 Ensayos a temperatura ambiente.* AENOR. Madrid. 2005



SPICUM
servicio de publicaciones



SPICUM
servicio de publicaciones

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES



SPICUM
servicio de publicaciones

Capítulo 7. Conclusiones

7.1 Introducción

Se abordará en este capítulo los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de esta memoria de Tesis doctoral enfocándola en tres vertientes. Por un lado se plantarán las conclusiones generales que se han alcanzado y se identificará el nivel de consecución de los objetivos que inicialmente se propusieron. Seguidamente se desarrollarán las conclusiones particulares que, si bien no forman parte del objetivo básico de este trabajo, se han obtenido como paso previo y necesario para poder identificar y justificar razonadamente los objetivos iniciales y generales.

Por último se dedicará un apartado al desarrollo de posibles líneas futuras relacionadas con la investigación aquí abordada o con aspectos de interés que han surgido a la hora del desarrollo del actual trabajo.

7.2 Conclusiones generales

Se ha alcanzado los objetivos generales propuestos en el capítulo 1. Fundamentalmente se trataba de realizar un análisis comparativo entre la remoción con láser y mediante pirólisis de dos tipos de recubrimientos fluoropoliméricos, uno del tipo FEP, etileno propileno fluorado, y otro del tipo PTFE, politetrafluoretileno, que son aplicados sobre sustratos de aluminio de la serie 5XXX, concretamente en la aleación EN- AW Al5251. Este estudio comparativo debía cubrir todos aquellos aspectos de interés tecnológico que pudieran inclinar la balanza hacia a un lado u otro para valorar la bondad de estos métodos. En el desarrollo de este estudio comparativo, además de los objetivos generales, se ha generado otras conclusiones que se pueden considerar también genéricas. A continuación intentaremos describir las conclusiones más generales o genéricas de la investigación:

- Se ha podido determinar que las diferencias entre las propiedades mecánicas de los sustratos de aluminio del tipo EN-AW Al5251 tras las sucesivas aplicaciones y remociones de recubrimientos ricos en fluoropolímeros parecen ser independientes de las vías de remoción analizadas.

- Se ha podido determinar que las propiedades mecánicas de los sustratos se mantienen prácticamente invariables después de la primera, segunda y sucesivas aplicaciones de los recubrimientos fluoropoliméricos, independientemente del fluoropolímero aplicado: PTFE ó FEP, y de la vía de remoción: láser o pirólisis.
- Se ha podido determinar que entre el estado de suministro del sustrato Al5251 H34 y la primera aplicación de los fluoropolímeros se produce una sensible merma en las propiedades mecánicas. Esto se traduce en un aumento acusado de la ductilidad del sustrato y una disminución sensible de la dureza y del límite elástico, así como, en menor medida, una disminución de la resistencia a la tracción.
- Se ha podido determinar los intervalos de temperatura según las curvas de polimerizado de los polímeros a partir de los cuales la estructura está completamente recristalizada.
- Se ha podido determinar que el sistema láser seleccionado para este trabajo permite la remoción de los recubrimientos ricos en PTFE y en FEP.
- Se ha concretado que existe una dependencia elevada entre el sistema láser seleccionado, fundamentalmente debido a la longitud de onda y el nivel de reflectancia del fluoropolímero y, por ello, el PTFE (color negro baja reflectancia) arroja valores de fluencia (J/cm^2) tres veces más bajos que los del FEP (color verde alta reflectancia).
- Se ha determinado que los niveles de fluencia (J/cm^2), energía por unidad de superficie, de los sistemas láser son inferiores para la remoción de los recubrimientos con fluoropolímeros ricos en PTFE que para los sistemas de remoción por pirólisis.
- Se ha establecido que con un sistema láser de Nd:YAG de 2,2 kW de onda continua las tasas de remoción de los recubrimientos fluoropoliméricos (cm^2/min), frente a las tasas usuales en un ámbito industrial por pirólisis, son notablemente inferiores. En el caso del PTFE la relación es de 2-3:1 a favor de la vía pirólitica. Para el FEP la relación es de 1:10 en la misma dirección que el PTFE.
- Se ha obtenido que la capacidad antiadherente de los fluoropolímeros estudiados parece crecer si lo hace la rugosidad y hasta un valor límite aún desconocido.
- Se ha establecido y realizado un programa de ensayos suficientemente extenso que nos ha permitido estudiar algunas de las propiedades más relevantes de los fluoropolímeros.
- Se ha podido determinar las tendencias sobre los procesos y equipos más adecuados para la remoción en un proceso industrial actual mediante láser.

- Se han determinado y caracterizado los fluoropolímeros de mayor importancia en los recubrimientos de superficies que disponen de cualidades de antiadherencia.
- Se han establecido los componentes de las formulaciones de los productos que son aplicados como recubrimientos fluoropoliméricos. Se ha determinado su funcionalidad.
- Se han concretado y expuesto ejemplos de las aplicaciones industriales de los recubrimientos con fluoropolímeros.
- Se ha identificado los procedimientos, dentro del ámbito industrial, para la extracción o remoción de los recubrimientos de superficies.
- Se han descrito los procedimientos de extracción con una perspectiva crítica y de aplicabilidad industrial.
- Se ha identificado los principios del láser, desde el ámbito industrial, y se han descrito los láseres de mayor uso y su aplicabilidad.
- Se ha abordado las características tecnológicas más relevantes de la radiación láser y su expresión analítica.
- Se ha determinado los fundamentos del proceso ablativo láser.
- Se ha constatado y estudiado detenidamente la existencia de un número elevado de trabajos y estudios de remoción por láser.

7.3 Conclusiones particulares

Además de las conclusiones generales, anteriormente indicadas, también se pueden extraer otras conclusiones, más particulares que han ido surgiendo debido al desarrollo de los trabajos de esta Tesis. Entre ellas se pueden destacar las siguientes:

- Se ha podido constatar que varias de las últimas investigaciones recogidas en la literatura científica sobre la remoción por láser se han centrado en la puesta a punto de sistemas robotizados que incorporan láser para el escaneado de superficies, sistemas de extracción de residuos en continuo y sistemas de optimización de parámetros de remoción también en tiempo real. Se ha determinado, también, que ya es posible obtener tasas de remoción entre 1000 a 4000 cm²/min con láseres adecuados, dependiendo de la superficie tratada y el espesor del recubrimiento. Los ensayos se han realizado con potentes láseres de CO₂ de hasta 8 kW, pulsados y continuos. En estos estudios también se ha abordado el daño mecánico de los sustratos tras varios ciclos de pintura y remoción. En general la literatura científica indica que la influencia de la remoción láser es muy débil apreciándose sólo ligeros cambios en las propiedades de fatiga.

- Se ha obtenido que los valores de la tasa de remoción por vía pirolítica son más elevados que por la vía láser ensayada. Se trata de 1600 cm²/min frente a 600 cm²/min en el caso del PTFE y de 150 cm²/min en el caso de los recubrimientos de FEP.
- Se ha determinado que la fluencia de los sistemas láser pueden llegar a ser más eficiente que los extraídos por pirólisis para el caso de recubrimientos conl PTFE. Así se obtienen valores de 50 J/cm² frente a 140 J/cm². Para el caso del FEP los valores resultan algo más elevados a los obtenidos por vía pirolítica, 160 frente a 140 J/cm².
- Se ha propuesto y desarrollado un procedimiento de remoción láser con un equipo láser de Nd:YAG de 2,2 kW en modo continuo CW. Se ha podido constatar que los recubrimientos con fluoropolímeros del tipo PTFE son más eficientes para la remoción que los FEP y que existe una dependencia importante de los niveles de reflexión del haz por el color del recubrimiento. También se ha determinado que existe una relación influyente en el espesor del recubrimiento. Desde el punto de vista comparativo los sistemas láser ensayados frente a los sistemas de remoción por pirólisis aún obtienen tasas poco eficaces frente a las obtenidas en un ámbito industrial de tamaño medio.
- Se ha podido caracterizar e identificar a través de microscopía electrónica la tipología del material que ha sido utilizado como sustrato de los recubrimientos aplicados. Se trata de una aleación EN- AW-5251 H34.
- Se ha podido identificar el estado de la microestructura del sustrato en estado de suminitro, recristalizado tras los tratamientos térmicos de polimerizado y también tras el despolimerizado.
- Se ha caracterizado la tipología de los fluoropolímeros a través de microscopía electrónica, (SEM) y por medio de espectrometría de infrarrojos.
- Se ha determinado la microdureza y dureza lápiz de los fluoropolímeros aplicados sobre los sustratos.
- Se ha determinado la cualidad de los fluoropolímeros desde el punto de vista de adhesión al sustrato.
- Se ha determinado el color de los fluoropolímeros aplicados a partir de la comparación visual con una tabla de colores normalizada RAL K7.
- Se ha descrito con detalle los procedimientos para la aplicación de los fluopolímeros en las instalaciones industriales.

- Se ha detallado la simulación, en los laboratorios de la Universidad de Córdoba, de los procesos térmicos necesarios para la aplicación de los fluoropolímeros seleccionados del tipo PTFE y FEP.
- Se ha determinado que la rugosidad de las placas que han sufrido la remoción por vía láser en el fluoropolímero FEP presentan, tanto en la primera como en la segunda remoción, valores singularmente más altos que el resto. Se ha propuesto que este hecho esté relacionado con la dificultad que se ha detectado en la remoción láser del fluoropolímero FEP. Es previsible que el chorreado haya sido más intenso con el objetivo de eliminar los restos de recubrimiento. Por tanto, esta mayor intensidad ha provocado un ligero aumento de la rugosidad. Este efecto es más notorio en la primera remoción y con posterioridad se va perdiendo por los efectos sumados de chorreados sucesivos que tiende a igualar estas propiedades.
- Se ha constatado que los valores de los distintos parámetros de rugosidad tienden a aumentar de forma significativa entre la primera y segunda remoción para posteriormente igualarse o aumentar de forma muy ligera en la tercera remoción, independientemente de la vía seguida y del fluoropolímero. Este extremo parece fundamentarse en que las etapas sucesivas de remoción-chorreado suman patrones superficiales que incrementan la rugosidad hasta un extremo tal en que esta queda más o menos invariable.
- Se ha determinado que las placas tras el primer proceso de extracción, independientemente de la vía seleccionada, han incrementado de forma ligera su espesor. Se ha propuesto que esto es debido efecto de la aplicación del chorreado. Es bien conocido que tras el chorreado, en definitiva el impacto de pequeñas partículas duras de corindón en una superficie, se produce una deformación plástica que genera un efecto de cráteres y picos sobre la misma. Ahora donde existía una superficie regular se crea forzosamente una superficie irregular recrecida. No obstante, a partir de la segunda y tercera extracción el fenómeno se revierte ligeramente. Cabe pensar que ahora puede influir otro fenómeno distinto al mencionado. Es probable que ahora se detecte una ligera pérdida de espesor por el efecto de desgaste, fricción, etc., debido al chorreado.
- Se ha detectado que existen diferencias importantes en los valores de la rugosidad de los fluoropolímeros. Los valores de la rugosidad son esencialmente más elevados en el PTFE que los correspondientes a los del fluoropolímero FEP. Esto es debido a que los recubrimientos con PTFE no forman film o lámina. Las cualidades inherentes del propio PTFE con una alta viscosidad desarrollan un proceso, a la hora de su difusión o polimerización, más cercano a una sinterización, que a un proceso de fluencia típico de un termoplástico. Incluso

cuando se observa al microscopio un recubrimiento con PTFE se aprecia una cierta irregularidad, con zonas más claras debido a inclusiones metálicas y/o cerámicas, y un aspecto poco uniforme.

- Se ha constatado que los índices de la rugosidad, independientemente de la vía de remoción, es de dos a seis veces más altos en el PTFE que los obtenidos por recubrimientos con FEP, dependiendo de la fase de extracción que comparemos.
- Se ha comprobado, como cabría esperar, que los espesores de recubrimiento que se alcanzan son más elevados en los recubrimientos fluoropoliméricos con FEP que con PTFE. Los diversos formuladores recomiendan valores óptimos de la capa seca de recubrimiento entre $30 \pm 5 \mu\text{m}$ para recubrimientos con PTFE y de $60-90 \pm 10 \mu\text{m}$, e incluso más, para los recubrimientos con FEP. En este último caso los valores recomendables permiten una horquilla más amplia debido al propio proceso de aplicación de la capa y a la utilidad del recubrimiento.
- Se ha ensayado y determinado que la capacidad de antiadherencia, independientemente de la vía de remoción y fluoropolímero, es más alta en la primera aplicación que en la segunda aplicación.
- Se ha obtenido que la capacidad antiadherente de los fluoropolímeros estudiados crece si lo hace la rugosidad, al menos si lo hace R_z que es el parámetro que mejor refleja la variación entre picos y valles de un perfil, y hasta un valor límite aún desconocido.
- Se ha podido determinar que los procedimientos de aplicación-remoción de los fluoropolímeros tanto FEP como PTFE producen un aumento acusado de la ductilidad del sustrato. En todos los casos analizados hasta la tercera fase de remoción los valores del alargamiento porcentual de rotura han sido más que duplicados desde el estado de suministro. Los valores han pasado desde $9,4 \pm 2,8 \%$ en estado de suministro a una horquilla que oscila entre $20,6 \pm 1,9 \%$ y $23,1 \pm 2,1 \%$, en distintos estadios de aplicación y vías de remoción.
- Se ha podido constatar que este aumento acusado de la ductilidad se ha producido después de la primera aplicación independientemente del tipo de fluoropolímero aplicado.
- Se ha podido observar que los valores del alargamiento porcentual quedan restringidos a una horquilla relativamente estrecha a partir de la primera aplicación e independientemente de la vía de remoción y del fluoropolímero aplicado. Los valores oscilan en el entorno de 20-23% sin una tendencia clara frente al 9,6 % de alargamiento en estado de suministro.

- Se ha podido observar una disminución muy importante del límite elástico convencional tras la primera aplicación de los fluoropolímeros. Hemos pasado de $216,3 \pm 2,7$ MPa para el estado de suministro a valores que oscilan entre $74,1 \pm 1,0$ MPa y $92,4 \pm 2,8$ MPa, dentro de todas las fases contempladas por las distintas vías y fluoropolímeros. En términos relativos la disminución oscila entre el 34,2 % y 42,7 % del valor inicial en estado de suministro.
- Se ha podido determinar que las remociones por vía láser producen un ligero incremento de los valores del límite elástico con respecto a las realizadas por pirólisis. Esta tendencia es más acusada en las primeras etapas de remoción para con posterioridad disminuir de forma muy notable. Para por ejemplo el PTFE en la primera extracción la remoción láser muestra un límite elástico de 92,4 MPa frente a 81,8 MPa, es decir un 12,9 % más. Para la segunda extracción los valores prácticamente se igualan, 86,8 MPa frente a 86,1 MPa. Para el FEP esta tendencia también persiste. Así se tiene 90,3 MPa frente a 79 MPa en la primera extracción, que supone el 14,3% para en la segunda obtener 88 MPa frente a 85 MPa, es decir, un 3,5 %.
- Se ha obtenido que la resistencia a la tracción del material sufre una disminución de su valor inmediatamente después de la primera extracción en las palcas a las que se les ha aplicado los dos tipos de fluoropolímeros. En estado de suministro se alcanza los $255,8 \pm 2,2$ MPa frente a valores que oscilan entre $191,5 \pm 1,8$ MPa a $205,5 \pm 1,9$ MPa en distintas fases posteriores. En términos porcentuales la reducción ha oscilado entre 25,1 % y el 19,63 % con respecto al valor inicial.
- Se ha apreciado que el caso de las placas con recubrimiento con PTFE no hay diferencias importantes de la resistencia a tracción después de la primera aplicación debido a la vía de remoción. En el peor de los casos las diferencias no superan el 4 % a favor de los procedimientos pirolíticos.
- Se ha determinado que para los recubrimientos con fluoropolímero FEP se aprecian diferencias que alcanzan prácticamente el 5% (4,96 %) si comparamos las dos vías de remoción en cualquiera de sus fases, de nuevo a favor del procedimiento pirolítico.
- Se ha podido observar que el material tras las distintas fases de remoción ha aumentado su capacidad de energía absorbida, consecuentemente su resiliencia y tenacidad. Este salto es especialmente destacable entre el material en estado de suministro y la primera extracción. Así pasa de $0,385 \pm 0,004$ J/mm² hasta un máximo de $0,562 \pm 0,004$ J/mm² para la primera extracción por vía pirolítica que supone en valor relativo un 45 % más alto que el valor inicial.

- Se ha podido determinar que a partir de la primera extracción, tanto en las placas recubiertas con FEP como las placas recubiertas con PTFE y por cualquiera de las dos vías de remoción, los valores de energía absorbida en un ensayo con péndulo Charpy se estabilizan y las mayores diferencias se encuentran en la segunda aplicación, $0,455 \pm 0,007 \text{ J/mm}^2$ frente a $0,486 \pm 0,005 \text{ J/mm}^2$ para el fluoropolímero FEP. En este caso se trata de aumento de casi el 7% con respecto al valor inferior.
- Se ha podido determinar que la dureza Vickers sufre una disminución muy notable desde el estado de suministro hasta el comienzo de la primera aplicación. Es decir desde $81,4 \pm 2,18 \text{ HV10}$ en estado de suministro a valores que oscilan entre $52,2 \pm 2,16 \text{ HV10}$ y $51,6 \pm 2,08 \text{ HV10}$ después de la aplicación del primer recubrimiento, esta disminución supone un 63,4 % del valor inicial para el caso más desfavorable. A partir de este momento e independientemente de la fase a estudiar, tipo de fluoropolímero y vía de remoción los valores de la dureza se mueven en una franja general entre $49,8 \text{ HV10}$ y $53,3 \text{ HV10}$. Es decir, estamos hablando de 3,4 unidades de dureza máxima en cualquiera de los casos.
- Se ha podido constatar que los valores de dureza Vickers se estabilizan a lo largo de las fases de aplicación y remoción en el entorno de los 50 HV10 , realmente entre $50,7$ y $49,1 \text{ HV10}$ para la última etapa estudiada. Esto nos indicaría que las distintas etapas de polimerizado y despolimerizado aunque se realicen a temperaturas relativamente elevadas, en el entorno de los 500 °C para el despolimerizado pirolítico, estas no producen afección a nivel micrográfico que haga empeorar de forma sensible la dureza de los sustratos. El mismo hecho también se reitera en la extracción por láser pues no se aprecia disminución ni aumento acusado de la dureza.
- Se ha estudiado extensamente que el tamaño medio de grano ASTM de la estructura de la aleación Al5251 sufre una completa recristalización tras los distintos tratamientos térmicos debido a la aplicación de los fluoropolímeros. Se ha estudiado y determinado el tamaño medio de grano ASTM para las distintas etapas de aplicación y remoción hasta la segunda aplicación de recubrimientos y se ha obtenido que los valores oscilan entre $7,93$ y $8,39$. Los valores normalizados redondeados oscilan entre 8 y $8,5$. Estos resultados son coherentes con los resultados de las propiedades mecánicas observadas.

7.4 Líneas de desarrollo futuro

A lo largo de la realización de esta tesis han surgido nuevas materias y campos de actuación que podrían dar pie a estudios más profundos que arrojasen más evidencias

sobre alguno de los fenómenos estudiados o bien que nos permitiesen mejorar los conocimientos sobre los materiales, sustratos, y sus relaciones. Entre ellos se podría destacar:

- El estudio abordado en esta memoria podría ser extendido a otro tipo de sustratos que sean de uso común en las industrias de aplicación de fluoropolímeros.
- De la misma forma, otra línea de desarrollo futuro podría ser poner en juego otras técnicas de remoción que pudieran resultar prometedoras por sus nuevos avances.
- Otra posible línea futura podría ser estudiar la viabilidad en la remoción de un láser de uso manual de Nd:YAG. Hoy día estos equipos están teniendo una mejor introducción industrial por la disminución de su precio.

Hay otros aspectos que podrían también dar pie a desarrollos futuros como podría ser el estudio de la mojabilidad versus la rugosidad de la superficie y todos los aspectos relacionados entre ámbos, como ya se aventuró en capítulos previos, o también la aplicación a otros materiales en el ámbito de los recubrimientos antiadherentes pero que no sean fluoropolímeros como los materiales cerámicos, también podría estudiarse la bondad de las técnicas de remoción a otros sustratos de uso común en materiales antiadherentes.

INDICE DE FIGURAS



SPICUM
servicio de publicaciones

Índice de Figuras

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Recubrimientos fluoropoliméricos	7
Figura 2.1 Caso A .Superficie hidrófoba. Caso B superficie hidrófila	9
Figura 2.2. Monómero de tetrafluoretileno	11
Figura 2.3. Formación del PTFE	12
Figura 2.4. Estructura lineal del PTFE	12
Figura 2.5. Estructura del FEP	16
Figura 2.5. Estructura del MFA	18
Figura 2.6 Estructura del PFA	19
Figura 2.7 Equipo de pintura por atomización convencional. Pistola de pintura	28
Figura 2.8 Equipos de pintura en polvo. Pistola para pintura en polvo [Nordson, 2012]	29
Figura 2.9 Esquema de un equipo convencional de pintura en polvo	30
Figura 2.10 Aplicaciones de fluoropolímeros para menaje del hogar [Tecnimacor, 2012(a)]	31
Figura 2.11 Aplicación de recubrimiento con fluoropolímeros en una tolva para equipo de amasado [Tecnimacor, 2012(b)]	32
Figura 2.12 Recubrimientos con fluoropolímeros en bandejas de panificación, [Tecnimacor, 2012(b)]	32
Figura 2.13 Recubrimientos con fluoropolímeros en equipos para amasado en panificación, [Tecnimacor, 2012(b)]	32
Figura 2.14 Recubrimientos con fluoropolímeros para diversos tipos de moldes [Tecnimacor, 2012(c)]	33
Figura 2.15 Recubrimientos con fluoropolímeros para piezas de la industria textil [Ebnesajjad et al, 2004 [Orion, 2012]	33
Figura 2.16 Recubrimientos con fluoropolímeros en rodillos de impresoras, [Ebnesajjad et al, 2004] [Orion,2012]	34
Figura 2.17 Recubrimientos con fluoropolímeros en aplicaciones en el sector químico, [Ebnesajjad et al, 2004] [Smalti Riva, 2012]	34
Figura 2.18 Recubrimientos con fluoropolímeros en aplicaciones en automoción y tornillería [Ebnesajjad et al, 2004] [Orion, 2012]	35
Figura 2.19 Diversas aplicaciones de recubrimientos con fluoropolímeros en otros sectores [Tecnimacor, 2012(d)] [Orion, 2012]	35
Capítulo 3. Extracción de recubrimientos	41
Figura 3.1 Equipo de chorreado manual [Ayma, 2012]	43
Figura 3.2. Cabina de chorreado manual [Clemco, 2012]	44
Figura 3.3 Granalladora a cinta continua [Cogein, 2012]	44
Figura 3.4. Granalladora con mesa giratoria [Rösler, 2012(a)]	45
Figura 3.5 Granalladora con raíles elevados [Rösler, 2012(b)]	45
Figura 3.6. Horno estático de pirólisis [Longworth, 2012].	46
Figura 3.7. Esquema de la figura propuesto en la Patente US 6491762 [Bandy et al, 1999]	49

Figura 3.8. Esquema de un equipo con CNC para corte por abrasión con chorro de agua [Flowwaterjet, 2012]	49
Figura 3.9 Comparación de la extracción con nitrógeno con otras técnicas [Nitrocisión, 2012]	50
Figura 3.10. Esquema del proceso de extracción criogénico o hielo seco [Coldjet, 2012]	51
Figura 3.11. Típico sistema de aplicación de de extracción criogénica o hielo seco [EPA, 1994]	52
Figura 3.12. Equipo manual para extracción criogénica o hielo seco [Karcher, 2012]	53
Figura 3.13. Equipo industrial de limpieza con ultrasonidos [Tierratech, 2012]	54
Figura 3.14. Equipo de lecho fluido [KeppelSeghers, 2012]	55
Capítulo 4. Remoción extracción láser	61
Figura 4.1 Longitudes de onda características de los láseres comerciales desde rayos-x hasta el espectro visible [Wikipedia, ablación láser, 2012]	62
Figura 4.2 Longitudes de onda características de los láseres comerciales desde el espectro visible hasta el infrarrojo alejado [Wikipedia, ablación láser, 2012]	63
Figura 4.3. Elementos básicos de un láser [Silfvast, 2004]	63
Figura 4.4. Esquema de un láser continuo de CO ₂ [Brierre, 2009]	65
Figura 4.5. Esquema de un láser de flujo transversal de CO ₂ [Arieli, 2012]	65
Figura 4.6 Equipo de marcaje de CO ₂ , (izquierda) [Trump ,2012(a)].Equipo de corte de CO ₂ (derecha) [Rofin, 2012(a)]	66
Figura 4.7 Láser de excímero empleado en cirugía oftalmológica para tratamientos LASIK. Equipamiento de la marca Carl Zeiss [Carl Zeiss, 2012]	68
Figura 4.8 Barra de Nd-YAG [Bagdasarovcrystals, 2012]	70
Figura 4.9 Típicas aplicaciones de marcaje con un láser de Nd:YAG, automoción, marcado en cristal, componentes electrónicos, material quirúrgico [Rofin España, 2012]	71
Figura 4.10 Bandas de energía de un semiconductor [kalipedia, 2012]	72
Figura 4.11. Niveles de energía en un semiconductor con impurezas [Arieli, 2012]	72
Figura 4.12: Perfil de la radiación de un láser simple de diodo [Arieli, 2012]	73
Figura 4.13 Aplicaciones de diodos láser. De izquierda a derechas: endurecimiento de metales, soldadura de plásticos y aplicación de revestimientos [Láserline, 2012]	74
Figura 4.14 Mecanismos de ablación [Miller et al, 1998]	77
Figura 4.15 Detalle de mecanismos de ablación por efecto fotomecánico [Mongelli et al, 2005]	77
Figura 4.16 Equipo manual de ablación láser (izquierda), sistema automático de ablación (derecha) [Clean Láser, 2012]	78
Figura 4.17Comparación del proceso ablativo (a) y del proceso por eyección y desprendimiento [Roberts, 2004]	89
Figura 4.18 Esquema del láser utilizado [Schmidt et al, 2003]	90
Figura 4.19 Reflectividad de la resina epoxi y el cloro caucho [Schmidt et al, 2003]	91
Figura 4.20 Tasas de remoción en función de la potencia [Schmidt et al, 2003]	91
Figura 4.21 Equipo láser de remoción manual [Mongelli et al, 2005]	93
Figura 4.22 Comparación de la profundidad de marcado de distintos láseres para la remoción de cloro caucho [Li, 2000]	94
Figura 4.23 Comparación de la calidad del haz del láser de diodo con otros láseres [Bachmann, 2003]	95
Figura 4.24 Campo de procesado de los láseres de diodo [Bachmann, 2003]	96
Figura 4.25 Configuración láser [Barkusky,2011]	98
Figura 4.26 Factor de extracción de pintura en función de la fluencia y estado superficial de la pieza después del tratamiento láser [Barletta et al, 2006(a)]	99
Figura 4.27(a) Sistema láser [Barletta et al, 2006(b)]	100
Figura 4.27 (b) Sistema láser [Barletta et al, 2006(b)]	100

Figura 4.28 Profundidad en función de la fluencia para determinadas condiciones de frecuencia y amplitud de pulso [Brygo et al, 2006]	101
Figura 4.29 Equipos utilizados en los ensayos de extracción de recubrimientos [Kligemberg et al, 2007]	104
Figura 4.30 Plataforma de robot [Arthur et al, 2008]	106
Figura 4.31Cabezal láser con escáner incorporado [Arthur et al, 2008]	106
Figura 4.32 Evolución de la investigación con remoción láser en la Fuerza Aérea de los EUA [Naguy et al, 2009]	108
Figura 4.33 Aplicación de la remoción láser en aeronaves [Wolf et al, 2009]	108
Figura 4.34 Aplicación de la remoción láser en depósitos de agua [Wolf et al, 2009]	109
Figura 4.35 Valor relativo del límite elástico convencional de la aleación Al2024 T3 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser	114
Figura 4.36 Valor relativo límite elástico convencional de la aleación Al 7075 T6 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser [Kligemberg et al, 2007]	114
Figura 4.37 Valor relativo de la resistencia a tracción de la aleación Al2024 T3 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser	115
Figura 4.38 Valor relativo de la resistencia a la tracción de la aleación Al 7075 T6 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser [Kligemberg, 2007]	116
Figura 4.39 Valor relativo del alargamiento a la rotura de la aleación Al2024 T3 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser	117
Figura 4.40 Valor relativo del alargamiento porcentual de la aleación Al 7075 T6 despues de al menos tres ciclos de remoción por láser [Kligemberg, 2007]	118
Capítulo 5. Descripción de los experimentos	133
Figura 5.1 Probetas o paneles de aluminio EN- AW-5251 H34 en estado de recepción	140
Figura 5.2 Espectro de la estructura general de los paneles analizados	140
Figura 5.3 Diagrama de fases binario Al-Mg [ASM Handbook, 1998]	141
Figura 5.4 Representación esquemática de la orientación de las muestras extraídas	142
Figura 5.5 Preparación metalográfica de las probetas. De izquierda a derecha:DL= Dirección de laminación, NL= Normal de laminación, TL= Transversal de laminación	142
Figura 5.6 Micrografía en estado de suminsitro sin ataque químico y pulido	143
Figura 5.7 Estructura de grano correspondiente al estado de endurecimiento por deformación de recepción. (a) esquema 3D, (b) cerca de la superficie en la sección DL-TL, (c) a mitad del espesor en la sección NL-DL y (d) a mitad del espesor en la sección TL-NL.	143
Figura 5.8 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del FEP hasta la temperatura de 300 °C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento con algunos núcleos recristalizados (abajo)	145
Figura 5.9 (a) Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del FEP hasta la temperatura de 335 °C	145
Figura 5.9 (b) Estructura de este tratamiento de 335 °C recristalizada aproximadamente al 50%	146
Figura 5.10 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del FEP hasta la temperatura de 350 °C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento completamente recristalizada (abajo)	146
Figura 5.11 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del PTFE hasta la temperatura de 375 °C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento con algunos núcleos recristalizados (abajo)	147
Figura 5.12 Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del PTFE hasta la temperatura de 385 °C (arriba). Estructura correspondiente a este tratamiento recristalizada aproximadamente al 60 %	148
Figura 5.13(a) °C Tratamiento térmico (en rojo) según la curva de polimerizado del PTFE hasta 395 °C	148
Figura 5.13 (b) Estructura correspondiente a este tratamiento 395 °C del PTFE completamente recristalizada	149

Figura 5.14 Trazado de rejilla de un a estructura de Al 5251 plenamente recristalizada debido al fluoropolímero FEP hasta alcanzar la temperatura de 350 °C y tras el enfriamiento al aire	150
Figura 5.15 Trazado de rejilla de un a estructura de Al 5251 plenamente recristalizada debido al fluoropolímero PTFE hasta alcanzar la temperatura de 395 °C y tras el enfriamiento al aire	150
Figura 5.16 Histograma de frecuencias de la longitud interceptada de la estructura recristalizada (O) para la temperatura umbral de recristalización y según la curva de polimerizado para el FEP y el PTFE	151
Figura 5.17 Histograma de frecuencias del tamaño de grano de la estructura recristalizada (O) para la temperatura umbral de recristalización y según la curva de polimerizado para el FEP y el PTFE	152
Figura 5.18 Región deformada alrededor de un gruesa partícula intermetálica en un policristal deformado [Humphreys et al, 1995]	152
Figura 5.19 Micrografía de la estructura de partículas constituyentes en Al 5251-O mostrando los tipos observados.	153
Figura 5.20 (a) 2 Espectro de la estructura de las partículas de Al(FeMn)Si	154
Figura 5.20 (b) Espectro de la estructura de las partículas de MgSi	154
Figura 5.21 Micrografía de partículas en la condición H34, segmentada para su análisis	155
Figura 5.22 Histograma de distribución áreas de las partículas constituyentes en estado H34	156
Figura 5.23 Histograma de distribución de diámetros equivalentes de las partículas constituyentes en estado H34	156
Figura 5.24 Micrografía de partículas en estado de pulido sin ataque, material recristalizado a 350°C, siguiendo proceso FEP (izquierda), en estado de pulido sin ataque, material recristalizado a 395°C, siguiendo proceso PTFE (derecha)	157
Figura 5.25 Histograma de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra recristalizada según el proceso FEP	157
Figura 5.26 Histograma de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra recristalizada según el proceso PTFE	158
Figura 5.27 Histograma comparativo de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra recristalizada según el proceso PTFE y FEP	158
Figura 5.28 Histograma comparativo de distribución de áreas de las partículas constituyentes en la muestra sin recristalizar (estado de recepción H34) y recristalizada según el proceso PTFE y FEP	159
Figura 5.29 Equipo FT-MIR Bruker Tensor 27 para espectrometría de infrarrojos	160
Figura 5.30 Absorbancia frente al número de onda (cm ⁻¹) características del PTFE y del FEP	160
Figura 5.31 Absorbancia frente al número de onda (cm ⁻¹) características del PFA en el rango de 990 cm ⁻¹	161
Figura 5.32 Aspecto microscópico del fluoropolímero FEP (longitud acotada corresponde a 700 μm)	162
Figura 5.33 Aspecto microscópico del fluoropolímero PTFE (longitud acotada corresponde a 10 μm)	162
Figura 5.34 Aspecto microscópico del fluoropolímero PTFE, en el centro carga metálica con Fe, Ni y Cr (longitud acotada corresponde a 10 μm)	163
Figura 5.35 Microdurómetro Fischerscope H100 con indentador tipo Vickers	163
Figura 5.36 Profundidad de indentación versus carga aplicada. Curva de carga (inferior) y curva de descarga (superior) para el recubrimiento FEP	164
Figura 5.37 Diferencias de dureza [N/mm ²] versus profundidad indentación para el recubrimiento FEP	165
Figura 5.38 Profundidad de indentación versus carga aplicada. Curva de carga (inferior) y curva de descarga (superior) para el recubrimiento PTFE	165
Figura 5.39 Diferencias de dureza [N/mm ²] versus profundidad indentación para el recubrimiento PTFE	165
Figura 5.40 Juego de lápices utilizado en el ensayo de dureza lápiz [UNE 48269, 1995]	166
Figura 5.41 Marcas de dureza lápiz en fluoropolímero FEP y PTFE [UNE 48269, 1995]	167
Figura 5.42 Equipo para el ensayo de adhesión	167
Figura 5.43 Aspecto de las cuadrículas en el ensayo de corte por enrejado UNE-ISO 2409:2007 en capa final de PTFE (izquierda) y FEP (derecha)	168

Figura 5.44(a) Aspecto de las cuadrículas en el ensayo de corte por enrejado UNE-ISO 2409:2007 en imprimación de PTFE (izquierda) y FEP (derecha)	168
Figura 5.44 (b) Procedimiento de aplicación del ensayo de adhesión	168
Figura 5.45 Carta de colores RAL K7 utilizada para determinar el valor RAL de los recubrimientos	169
Figura 5.46 Probetas con los fluropolímeros aplicados con color RAL 9004 (izquierda) y color RAL 6025 (derecha)	170
Figura 5.47 Equipo de chorreado manual (izquierda). Probetas de aluminio EN- AW-5251 H34 en estado de recepción tras el chorreado (derecha)	171
Figura 5.48 Horno para secado y/o polimerizado (izquierda). Equipo HVLP para aplicación de las formulaciones líquidas de PTFE (derecha)	172
Figura 5.49 Probetas de aluminio EN- AW-5251 H34 tras la imprimación Marlite X-Treme 135.500 Z Blue	172
Figura 5.50 Curva de polimerización del PTFE	173
Figura 5.51 Equipo de polimerizado de la capa intermedia y final del PTFE (izquierda). Probeta recubierta de PTFE (derecha)	173
Figura 5.52 Curva de polimerización del FEP	174
Figura 5.53 Equipo para aplicación de polvo de FEP (izquierda). Probeta recubierta de FEP (derecha)	174
Figura 5.54 Posición de la probeta dentro de la unidad de tratamientos térmicos (arriba izquierda). Programador del equipo de tratamientos térmico, (arriba derecha). Equipo (abajo izquierda). Regla para el control del enfriamiento (abajo derecha)	175
Figura 5.55 Curva de secado del PTFE y del FEP	176
Figura 5.56 Curva de polimerizado del FEP	176
Figura 5.57 Curva de polimerizado del PTFE	177
Figura 5.58 Curva de despolimerizado del PTFE y del FEP	177
Figura 5.59 Elementos del sistema láser de remoción (CW). a) Generador láser modelo ROFIN DY 022 [Rofin (a), 2012], b) cabezal de espejos SS-LD-30 [Raylase, 2013] c) Sistema completo montado en un cabezal de desplazamiento con 3 grados de libertad, d) Garra de vacío	179
Figura 5.60 Esquema de la generación del barrido	180
Figura 5.61 Placa de FEP en la que se han practicado la parametrización del láser	180
Figura 5.62 Resultado de la remoción de PTFE, (izquierda) y FEP, (derecha) por láser de Nd:YAG 2200 W	181
Figura 5.63 Reflectividad del polímero FEP (superior) y del polímero PTFE (inferior)	184
Figura 5.64 Horno continuo Starrat para aplicación de pirólisis	186
Figura 5.65 Curva de remoción o despolimerizado de las placas con recubrimiento de FEP y PTFE	186
Figura 5.66 Aspecto de las placas de los experimentos tras la remoción por pirólisis (izquierda) y el acabado con chorreado manual (derecha)	187
Figura 5.67 Probeta utilizada para el ensayo de tracción	189
Figura 5.68 Equipo Zwick Roell Z100 para ensayos de tracción	189
Figura 5.69 Equipo Mecatronics QS 300 de medición por visión	190
Figura 5.70 Probeta utilizada para el ensayo de flexión por choque por péndulo Charpy	190
Figura 5.71 Equipo Zwick Roell Rkp 300 para ensayos de flexión por choque de péndulo Charpy	190
Figura 5.72 Centro de mecanizado Chevalier de 3 ejes de CNC Control de CNC Fanuc Oi	191
Figura 5.73 Imagen del software de CNC Mastercam X4 generando el CNC de las probetas.	191
Figura 5.74 Fijación de las placas de aluminio sobre la sufridera dispuesta en el centro de mecanizado.	192
Figura 5.75 Mecanizado de las probetas (izquierda) y resultado final (derecha)	192
Figura 5.76 Algunas de las probetas obtenidas para ensayos de flexión por péndulo Charpy (izquierda) y para ensayos de tracción (derecha)	192
Figura 5.77 Equipo de corte Dicotom-2 de Struers para la preparación de las probetas (izquierda), aspecto de la probeta cortada (derecha)	193

Figura 5.78 Probetas preparadas con el durómetro Zwick/Roell ZHU250 para la medición de dureza Vickers	194
Figura 5.79 Vertido de resina en el molde de PVC con tubo de cobre insertado	194
Figura 5.80 Corte de la probeta de resina para la preparación posterior en pulido (izquierda). Serie de probetas preparadas para el pulido (derecha)	195
Figura 5.81 Equipo de pulido Tegrapol 11 de Struers (izquierda) y equipo para anodizado (derecha)	195
Figura 5.82 Equipo CTR 6500 de Leica de microscopía	196
Figura 5.83 Equipo Mitutoyo Sj-201 para verificación de rugosidad	197
Figura 5.84 Ejemplo de perfil en el que se aprecia la determinación de R_z	198
Figura 5.85 Micrómetro Mitutoyo de apreciación 0,001 mm	198
Figura 5.86 Equipo Fischer Dualscope Mpor de medición de espesores	199
Figura 5.87 Procedimiento básico del equipo de medida (izquierda), aspecto de una gota sobre una superficie (derecha)	200
Figura 5.88. Equipo para la determinación del ángulo de avance, θ_{adv} , o retroceso, θ_{rec} , (izquierda). Simulación gráfica de los ángulos de avance y retroceso (derecha)	200
Capitulo 6. Resultados y discusión de los experimentos	205
Figura 7.1 Valores de la rugosidad R_a de las probetas tras los distintos estados de extracción y chorreado	211
Figura 6.2 Valores de la rugosidad R_z de las probetas tras los distintos estados de extracción y chorreado	212
Figura 6.3 Valores de la rugosidad R_q de las probetas tras los distintos estados de extracción y chorreado	212
Figura 6.4 Valores de la rugosidad R_a , R_z y R_q de las probetas en estado de suministro y tras chorreado	213
Figura 6.5 Placa recubierta de FEP tras la remoción láser (aún se detectan restos de fluoropolímero)	214
Figura 6.6 Variaciones del espesor de las probetas o chapas tras las distintas operaciones	216
Figura 6.7 Valores de la rugosidad R_a de las probetas recubiertas	218
Figura 6.8 Valores de la rugosidad R_z de las probetas recubiertas	219
Figura 6.9 Valores de la rugosidad R_q de las probetas recubiertas	219
Figura 6.10 Aspecto de un recubrimiento rico en PTFE observado a través de microscopía óptica, (la línea marcada representa una longitud de 200 μm)	220
Figura 6.11 Aspecto de un recubrimiento rico en FEP observado a través de microscopía óptica, (la línea marcada representa una longitud de 200 μm)	221
Figura 6.12 Espesores de los recubrimientos PTFE y FEP en las distintas fases	222
Figura 6.13 Ángulo de contacto estático, avance y retroceso del agua sobre PTFE y FEP en primera y segunda aplicación	224
Figura 6.14 Capacidad antiadherente, diferencia entre ángulo de avance y retroceso, ángulo de deslizamiento/rodadura, sobre PTFE y FEP en primera y segunda aplicación	225
Figura 6.15 Valores de la rugosidad R_z de las probetas recubiertas tras el primer y segundo recubrimiento	226
Figura 6.16 Efecto de la rugosidad en superficies hidrofóbicas, efecto "faquir" arriba, y en superficies hidrófilas, abajo.	227
Figura 6.17 Alargamiento porcentual de rotura de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	229
Figura 6.18 Alargamiento porcentual de rotura de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento, recubiertas con PTFE	229
Figura 6.19 Alargamiento porcentual de rotura de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento, recubiertas con FEP	230

Figura 6.20 Límite elástico convencional de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	232
Figura 6.21 Límite elástico convencional de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE	232
Figura 6.22 Límite elástico convencional de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP	233
Figura 6.23 Gráfica obtenida tras el ensayo de tracción en una probeta de Al5251 en estado de suministro	234
Figura 6.24 Gráfica obtenida tras el ensayo de tracción en una probeta de Al5251 tras el despolimerizado por pirólisis y después de chorreada, de la primera aplicación de PTFE	235
Figura 6.25 Gráfica obtenida tras el ensayo de tracción en una probeta de Al5251 tras el despolimerizado por pirólisis y después de chorreada, de la segunda aplicación de PTFE	235
Figura 6.26 Resistencia a la tracción de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	236
Figura 6.27 Resistencia a la tracción de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE	237
Figura 6.28 Resistencia a la tracción de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP	237
Figura 6.29 Energía absorbida al impacto de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	240
Figura 6.30 Energía absorbida al impacto de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE	240
Figura 6.31 Energía absorbida al impacto de las planchas o chapas de Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP	241
Figura 6.32 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía pirolítica, tras la simulación en el laboratorio	244
Figura 6.33 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía pirolítica, realizados en la industria	244
Figura 6.34 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía pirolítica, tras la simulación en el laboratorio	245
Figura 6.35 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía pirolítica, realizadas en la industria	245
Figura 6.36 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía láser, tras la simulación en el laboratorio	247
Figura 6.37 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con PTFE y extraídas por vía láser, realizados en la industria	247
Figura 6.38 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía láser, tras la simulación en el laboratorio	248
Figura 6.39 Dureza Vickers de los sustratos de Al5251 en los distintos estados de tratamiento recubiertas con FEP y extraídas por vía láser, realizados en la industria	248
Figura 6.40 Tamaño medio de grano ASTM de sustratos de aluminio Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	251
Figura 6.41 Diámetro equivalente de partículas constituyentes de los sustratos de aluminio Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	253
Figura 6.42 Diámetro equivalente de partículas constituyentes de los sustratos de aluminio Al5251, objeto de este estudio, en los distintos estados de tratamiento	254

INDICE DE TABLAS



SPICUM
servicio de publicaciones

Índice de Tablas

Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Recubrimientos fluoropoliméricos	7
Tabla 2.1 Transición de la estructura en el PTFE [Drobny, 2005]	13
Tabla 2.2 Propiedades mecánicas del PTFE [Drobny, 2005]	13
Tabla 2.3 Tensión superficial “ γ ” de diversos polímeros [Uhrbrand, 2009]	14
Tabla 2.4 Propiedades mecánicas del FEP [McKeen, 2006]	17
Tabla 2.5 Propiedades generales de PFA, MFA frente al FEP [Drobny, 2005]	19
Capítulo 3. Extracción de recubrimientos	41
Capítulo 4. Remoción extracción láser	61
Tabla 4.1 Características básicas de los láseres de excímero [Iga, 1994]	67
Tabla 4.3 Características de los láseres utilizados en el ensayo [Lafargue et al, 1998]	81
Tabla 4.4 Propiedades mecánicas de muestras de aluminio 2024 T351 de recubrimientos extraídas con distintos láseres y plasma [Pantelakis et al, 1996]	83
Tabla 4.5 (a) Propiedades mecánicas de una aleación Al-2024 T3 después de 4 ciclos de extracción de pintura por medio de un láser de CO ₂ con frecuencia de 8 Hz y pulso de 25 ms con densidad de energía 25 J/cm ² [Head et al, 1991]	85
Tabla 4.5 (b) Propiedades mecánicas de una aleación Al-2024 T3 después de 4 ciclos de extracción de pintura por medio de un láser de CO ₂ con frecuencia de 8 Hz y pulso de 25 ms con densidad de energía 25 J/cm ² [Head et al, 1991]	86
Tabla 4.6 Longitud de onda de los láseres de diodo [Li, 2000]	94
Tabla 4.7 Comparación del láser de diodo y otras fuentes ópticas para la extracción de recubrimientos de caucho clorado de sustratos de hormigón [Li, 2000]	94
Tabla 4.8 Ratios de extracción con tres tipos de láser sobre algunos tipos de recubrimientos [Klingenberg et al, 2007]	103
Tabla 4.9. Recubrimientos ensayados [Kligemberg et al, 2007]	104
Tabla 4.10. Tasas de remoción frente a recubrimientos y esquema de sistema de láser manual propuesto [corrdefense.org, 2009]	105
Tabla 4.11. Daño mecánico tras 4 ciclos de pintura y remoción [Naguy et al, 2009]	107
Tabla 4.12 Costes de remoción por láser manual y sistema tradicional en piezas de aeronaves (valor en dólares de EE. UU) [Wolf et al, 2009]	109
Tabla 4.13 Costes de remoción por láser manual y sistema tradicional en depósitos de agua (valor en dólares de EE. UU) [Wolf et al, 2009]	110
Tabla 4.14 Comparación de costes de remoción por láser manual y otros sistemas en distintas aplicaciones (valor en dólares de EE. UU) [Wolf et al, 2009]	110
Capítulo 5. Descripción de los experimentos	133

Tabla 5.1 Ensayos para la caracterización de los sustratos de aluminio y los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE	135
Tabla 5.2 Procedimientos de la aplicación y remoción de los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE	136
Tabla 5.3. Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser	137
Tabla 5.4. Procedimientos para elaborar las probetas de los ensayos ES3 hasta ES7	138
Tabla 5.5 Tipos e ensayos y procedimientos establecidos en esta memoria	138
Tabla 5.6. Resultados de los ensayos para la caracterización de los sustratos de aluminio y los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE	139
Tabla 5.7. Distribución de las placas de Al EN AW-5251 H34 de 140x120, e=1,2 mm	139
Tabla 5.8 Composición química en peso de los paneles ensayados en este trabajo	141
Tabla 5.9 Velocidad de calentamiento realizada en las probetas para la determinación de las temperaturas de recristalización para la aplicación de PTFE y FEP	144
Tabla 5.10 Evolución de la dureza Vickers HV10 tras los distintos tratamientos efectuados sobre una probeta en estado de suminsitro (H34) para el fluoropolímero FEP y PTFE	149
Tabla 5.11 Datos de la longitud interceptada "l" en la estructura recristalizada en el proceso FEP	149
Tabla 5.12 Datos de la longitud interceptada "l" en la estructura recristalizada en el proceos PTFE	150
Tabla 5.13 Datos de la longitud interceptada "l" , del tamaño de grano y de dureza Vickers en la estructura recristalizada (O) en los procesos PTFE y FEP	153
Tabla 5.14 Valores estadísticos de áreas y diámetros equivalentes de las partículas en estado H34	155
Tabla 5.15 Valores estadísticos de áreas de las partículas en estado recristalizado según el procedimiento FEP y PTFE	157
Tabla 5.16 Características fundamentales de los procedimientos de remoción de los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE	178
Tabla 5.16 Datos para el ensayo de parametrización del recubrimiento de FEP	181
Tabla 5.17 Datos para el ensayo de parametrización del recubrimiento de PTFE	181
Tabla 5.18 Parámetros de remoción de un láser 2220 W Nd:YAG de onda continua CW	183
Tabla 5.19 Parámetros de remoción por pirólisis con unidad de 60 kW	186
Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser	196
Capitulo 6. Resultados y discusión de los experimentos	205
Tabla 5.3. Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser	206
Tabla 6.1 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Estado de suministro	207
Tabla 6.2 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Primer recubrimiento	208
Tabla 6.3 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Segundo recubrimiento	208
Tabla 6.4 Organización de los experimentos realizados en esta memoria. Tercer recubrimiento	209
Tabla 6.5 (a) Variaciones de Ra , Rz , Rq , tras los distintos estados de tratamiento	210
Tabla 6.5 (b) Variaciones de Ra , Rz , Rq , tras los distintos estados de tratamiento	211
Tabla 6.6 Espesor de la chapa en mm tras los distintos estados de tratamiento	215
Tabla 6.7 (a) Valores de Ra , Rz y Rq de los recubrimientos tras los distintos recubrimientos	217
Tabla 6.7 (b) Valores de Ra , Rz y Rq de los recubrimientos tras los distintos recubrimientos	217
Tabla 6.8 Valores del espesor, desviación típica y n° de lecturas del FEP y PTFE en distintas fases	222
Tabla 6.9 (a) Valores del ángulo de contacto, estático y retroceso de una gota de agua sobre recubrimientos ricos en PTFE y FEP	223

Tabla 6.9 (b) Valores del ángulo de avance de una gota de agua sobre recubrimientos ricos en PTFE y FEP	224
Tabla 6.10 Valores del alargamiento porcentual de las probetas tras los distintos estados de tratamiento	228
Tabla 6.11 Valores del límite elástico convencional de las probetas tras los distintos estados de tratamiento	231
Tabla 6.12 Valores de la resistencia a tracción de las probetas tras los distintos estados de tratamiento	236
Tabla 6.13 Valores de la energía absorbida por sección de las probetas tras los distintos estados de tratamiento	239
Tabla 6.14 (a) Dureza Vickers tras los distintos estados de tratamiento en probetas sometidas a remoción por la vía pirolítica que provienen de fases replicadas en el laboratorio de la UCO y la industria-Tecnimacor	242
Tabla 6.14 (b) Dureza Vickers tras los distintos estados de tratamiento en probetas sometidas a remoción por la vía pirolítica que provienen de fases replicadas en el laboratorio de la UCO y la industria-Tecnimacor	242
Tabla 6.15 Dureza Vickers tras los distintos estados de tratamiento en probetas sometidas a remoción por la vía láser que provienen de fases replicadas en el laboratorio de la UCO y la industria-Tecnimacor	246
Tabla 6.16 Valores del tamaño medio de grano ASTM tras diversos estados de tratamiento	250
Tabla 6.17 (a) Valores del diámetro equivalente y distribución de partículas tras diversos estados de tratamiento en la aleación Al5251	252
Tabla 6.17 (b) Valores del diámetro equivalente y distribución de partículas tras diversos estados de tratamiento en la aleación Al5251	253

ANEXO 1

HOJAS DE REGISTRO DE ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN



SPICUM
servicio de publicaciones

Anexo 1

1 Introducción

El desarrollo de la memoria que aquí se ha tratado versa, entre otros aspectos, sobre los resultados de un programa de ensayos que han sido efectuados en las piezas que se recubrieron tras las sucesivas etapas de polimerizado y despolimerizado. Cada uno de estos ensayos, en los distintos estados y fases previstos, ha sido registrado en hojas de registro realizadas para tal efecto.

Se incluirá en este anexo de una serie de hojas representativas de alguno de los ensayos de caracterización. En la Tabla A.1 que se adjunta se recuerdan estos registros.

Tabla A.1 Ensayos para la caracterización de los sustratos de aluminio y los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE

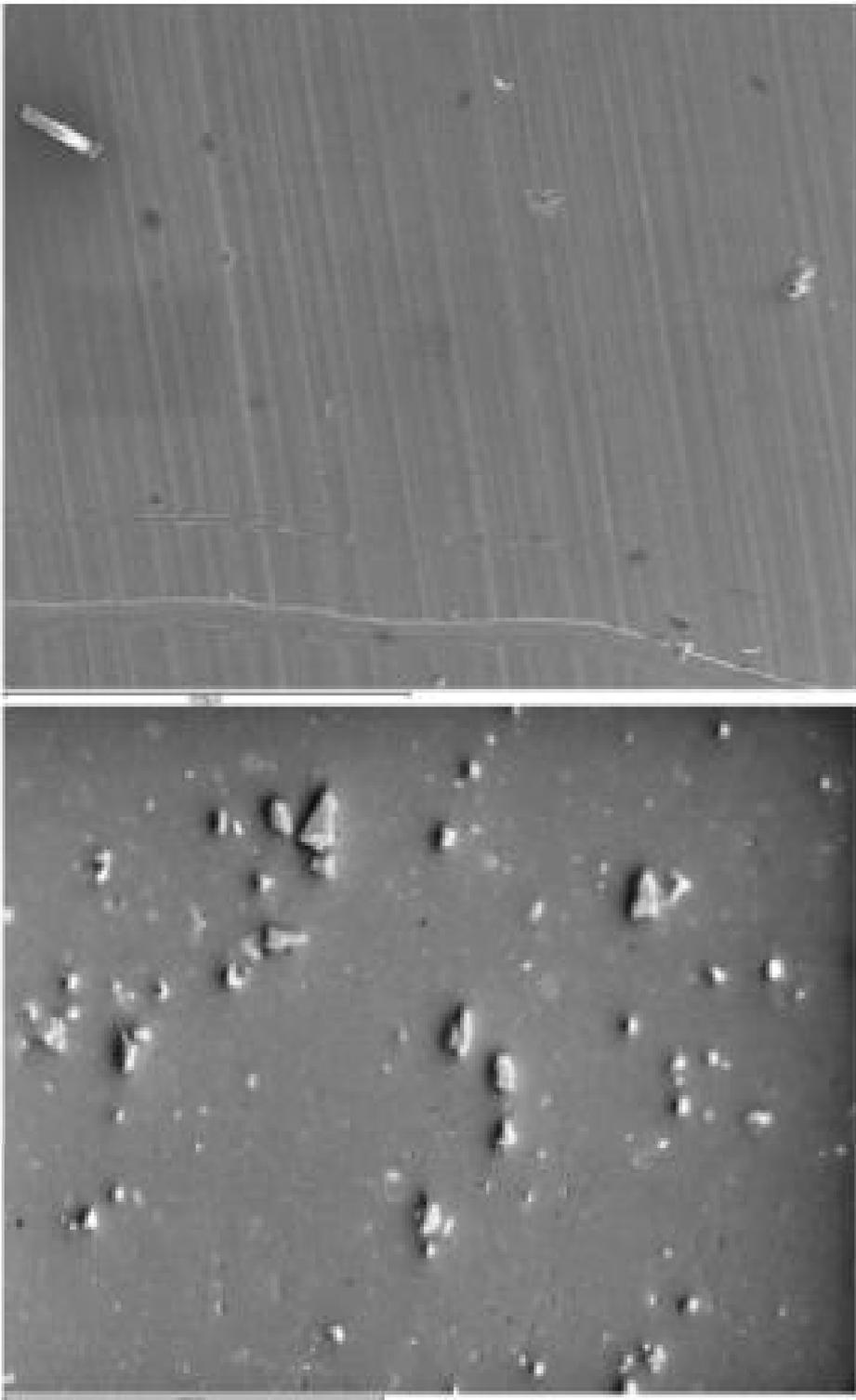
<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Identificación</i>
Sustrato de aluminio	Composición	EC 1
	Caracterización microestructural (estado de suministro. Condición H34)	EC 2
	Caracterización microestructural (estructura recristalizada. Condición O)	EC 3
	Caracterización de las partículas constituyentes	EC 4
Recubrimientos de FEP y PTFE	Espectrometría de infrarrojos	EC 5
	Caracterización del recubrimiento por microscopía electrónica (SEM)	EC 6
	Microdureza	EC 7
	Dureza lápiz	EC 8
	Ensayo de adhesión. Corte por enrejado	EC 9
	Determinación del color	EC 10

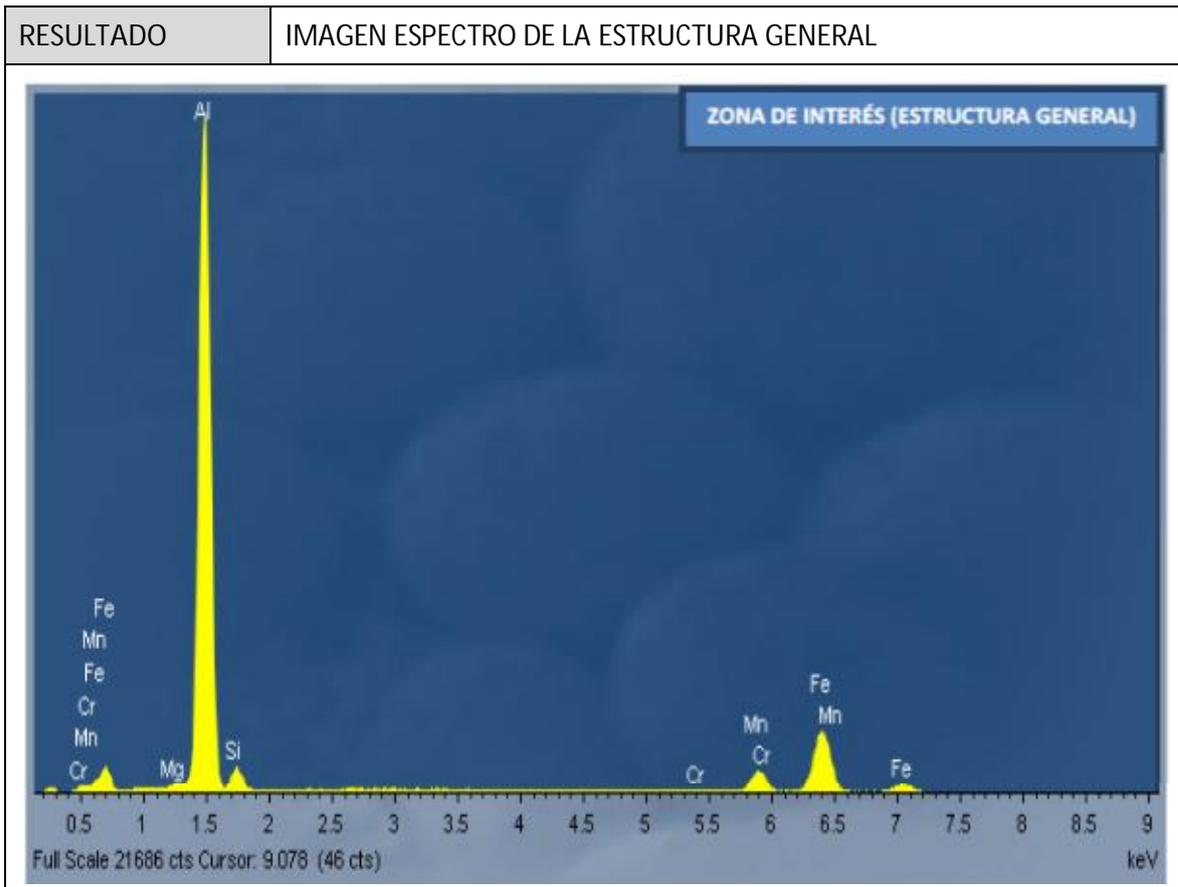
COMPOSICIÓN

ID. ENSAYO	ENSAYO DE CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATO. EC 1	
FECHA	13/01/2012	
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)	
ESTADO	SUMINSTRO	
UBICACIÓN	SERVICIO CENTRAL DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN. UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA	
NORMAS	UNE-EN 573-3:2009	UNE 38347: 2004

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	25

EQUIPO	MICROSCOPIO LECTRÓNICO DE BARRIDO JEOL JSM 6300
CARACTERÍSTICAS	Voltaje de aceleración: 0,2 a 30 kV Magnificación: de 10× a 300000× Resolución: Electrones secundarios 3,5 nm (30kV, resolución según distancia de trabajo WD=8 mm) Electrones retrodispersados 10,0 nm (30kV, resolución según distancia de trabajo WD=8mm)
IMAGEN	

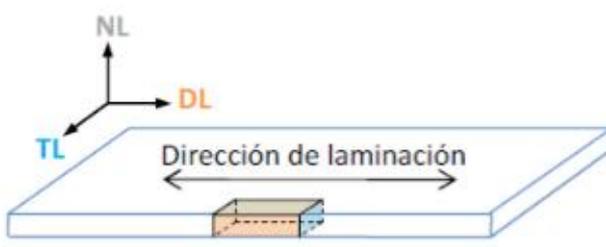
RESULTADO	IMAGEN ESTRUCTURA GENERAL (Voltaje aceleración: 20 kV. Magnificación: 2300x)
	



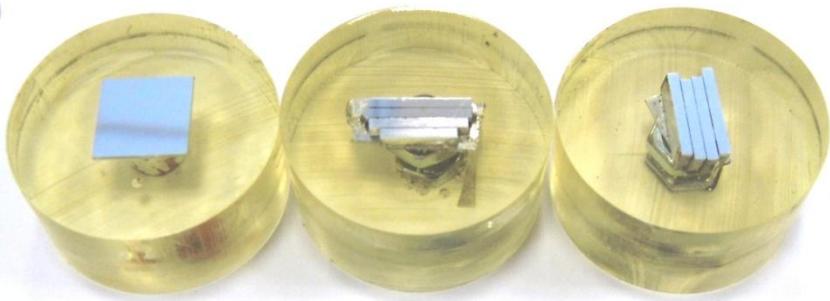
RESULTADO	COMPOSICION QUÍMICA POR MICROSCOPIA SEM [%] EN PESO	NORMA UNE 38347 DESIGNACIÓN NUMERICA: EN AW-5251 DESIGNACIÓN SIMBÓLICA EN AW – AlMg2
Si	0,15	0-0,40
Fe	0,37	0-0,50
Cu	0,07	0-0,15
Mn	0,52	0-1-0,5
Mg	1,89	1,7-2,4
Cr	0,02	0-0,15
Zn	0,37	0-0,15
Ti	0,01	0-0,15
Al	96,59	RESTO

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

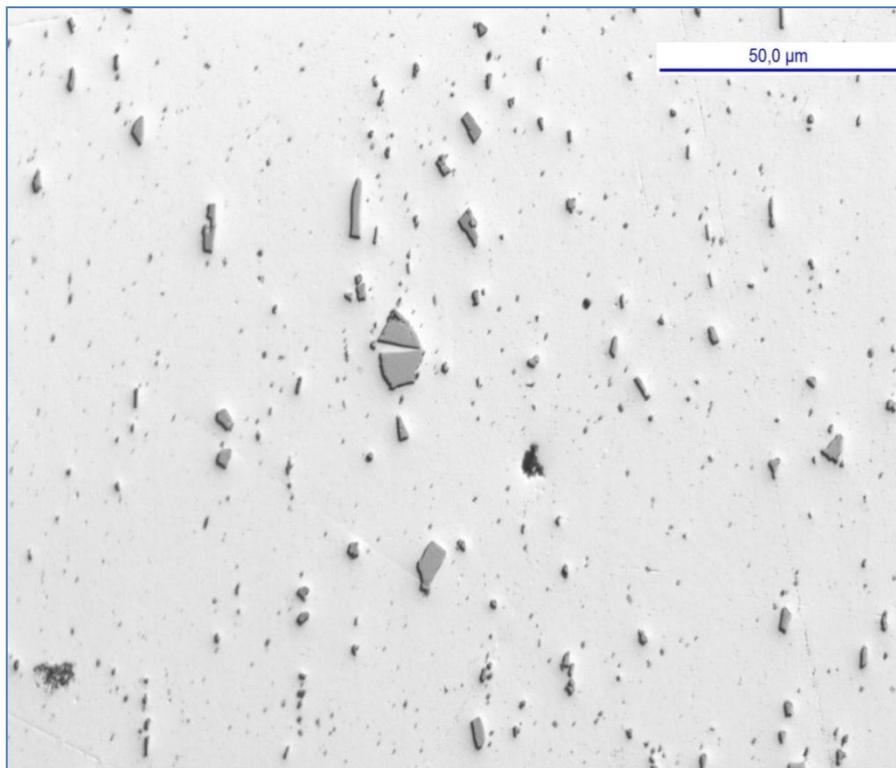
ID. ENSAYO	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL EN ESTADO DE SUMINISTRO. CONDICIÓN H34. ENSAYO EC 2	
FECHA	noviembre 2011- diciembre 2011	
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)	
ESTADO	SUMINSTRO	
EQUIPO		
UBICACIÓN	LABORATORIO DE MICRSOCOPIA DEL DEPARTAMENTO DE MECÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA	
NORMAS	UNE-EN 573-3:2009	UNE 38347: 2004

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	25
IMAGEN				
OBSERVACIONES	<p>Representación esquemática de la orientación de las muestras extraídas del material suministrado, para su posterior preparación metalográfica y observación microscópica.</p> <p><i>DL= Dirección de laminación</i> <i>NL= Normal de laminación</i> <i>TL= Transversal de laminación</i></p>			

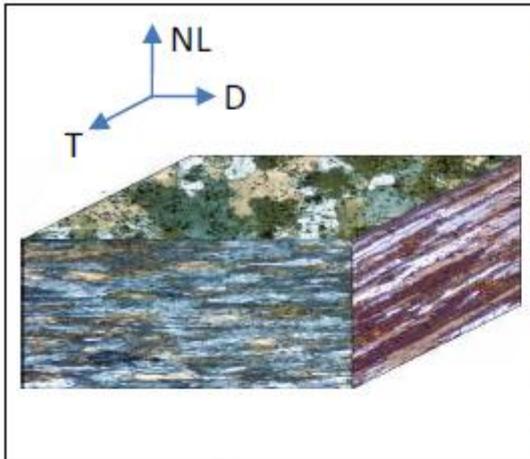
EQUIPO	MICROSCOPIO METALGRÁFICO LEICA DMI5000 M
IMAGEN	

<p>PREPARACIÓN METALOGRAFICA</p>	<p>Se extrajeron por corte con abundante refrigeración tres muestras correspondientes a las secciones: (DL-TL), (TL-NL) y (NL-DL). De ellas se prepararon tres probetas metalográficas utilizando resina acrílica de curado en frío, terminadas pulidas hasta sílice coloidal.</p>
<p>IMAGEN</p>	
<p>OBSERVACIONES</p>	<p>Representación esquemática de la orientación de las muestras extraídas del material suministrado, para su posterior preparación metalográfica y observación microscópica. <i>DL= Dirección de laminación</i> <i>NL= Normal de laminación</i> <i>TL= Transversal de laminación</i></p>

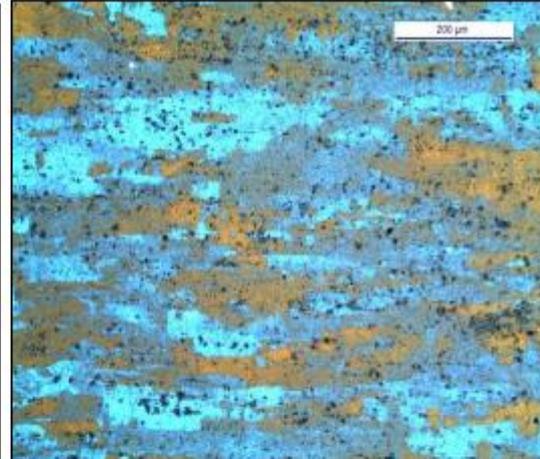
<p>RESULTADO</p>	<p>Estado de pulido (sin ataque químico). La micrografía muestra una matriz "α" rica en aluminio y una dispersión de partículas de intermetálicos. (Iluminación DIC).</p>
------------------	---



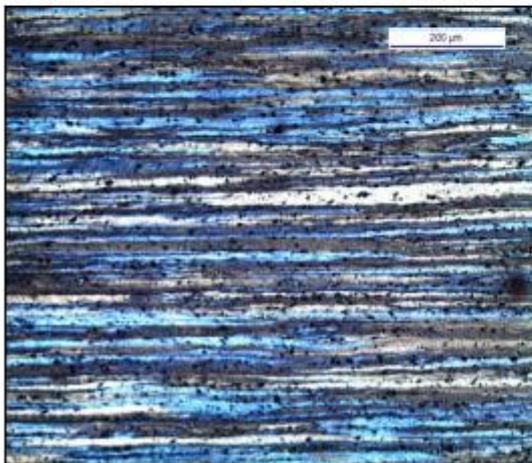
RESULTADO	<p>Atacada electrolíticamente con reactivo de Barker (20 V. 2 minutos). Estructura de grano correspondiente al estado de endurecimiento por deformación de recepción.</p> <p>Esquema 3D de la estructura de grano. Estructura de grano cerca de la superficie en la sección DL-TL (a) Estructura de grano a mitad del espesor en la sección NL-DL (b) Estructura de grano a mitad del espesor en la sección TL-NL (c) Observada con luz polarizada + filtro sensible (d)</p>
-----------	--



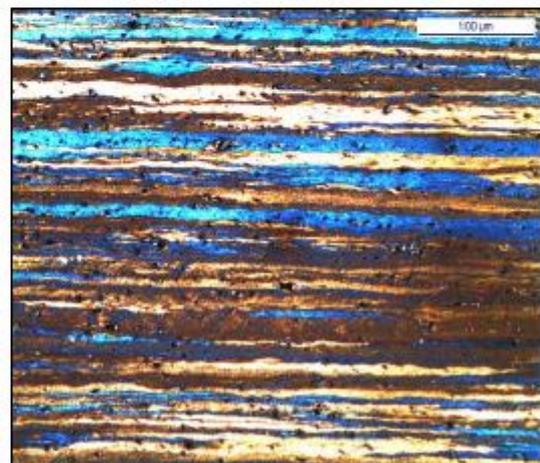
(a)



(b)



(c)



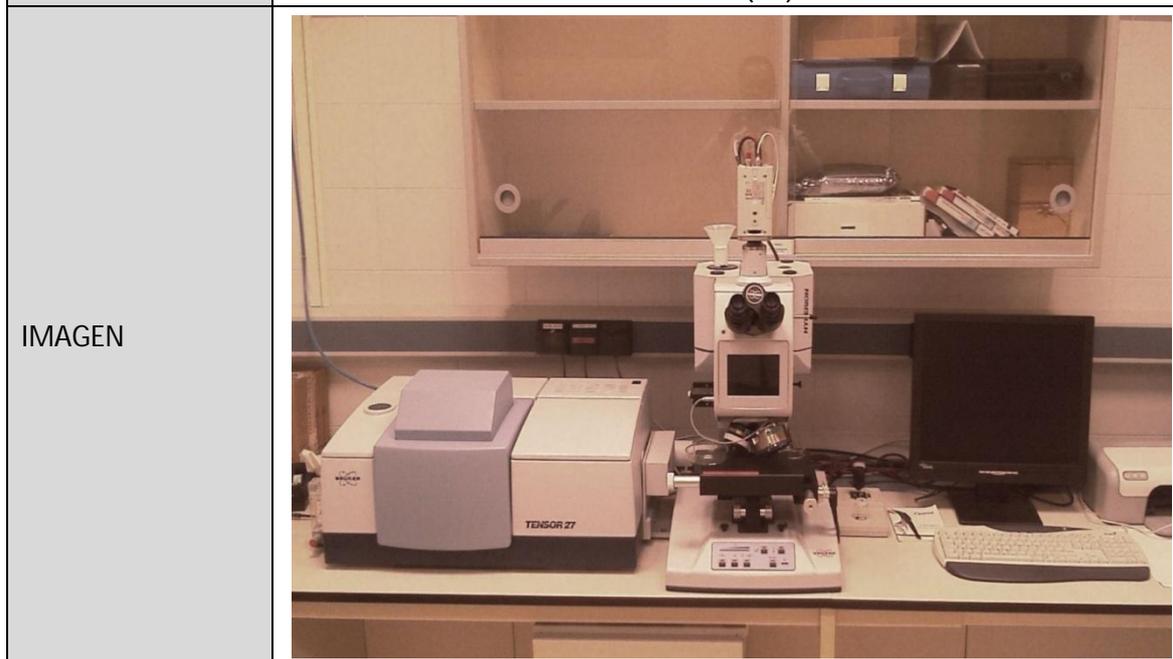
(d)

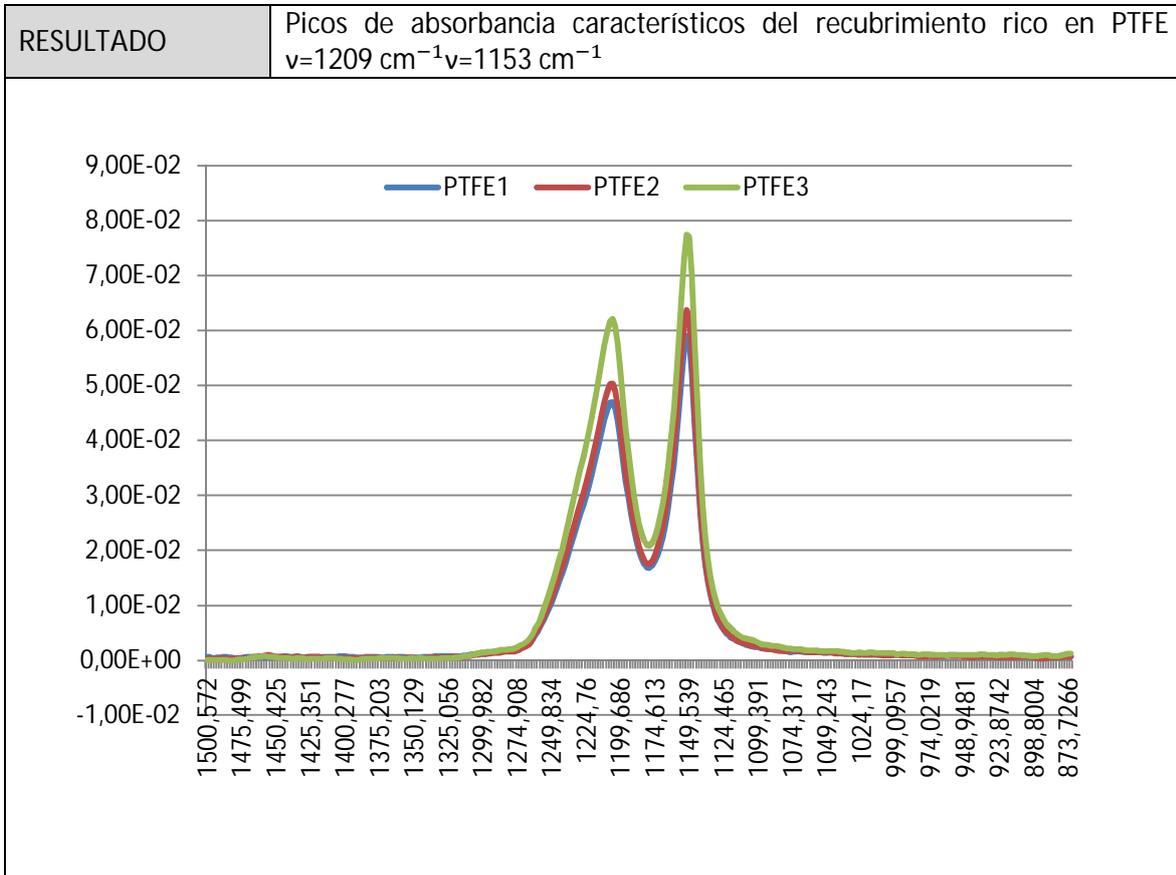
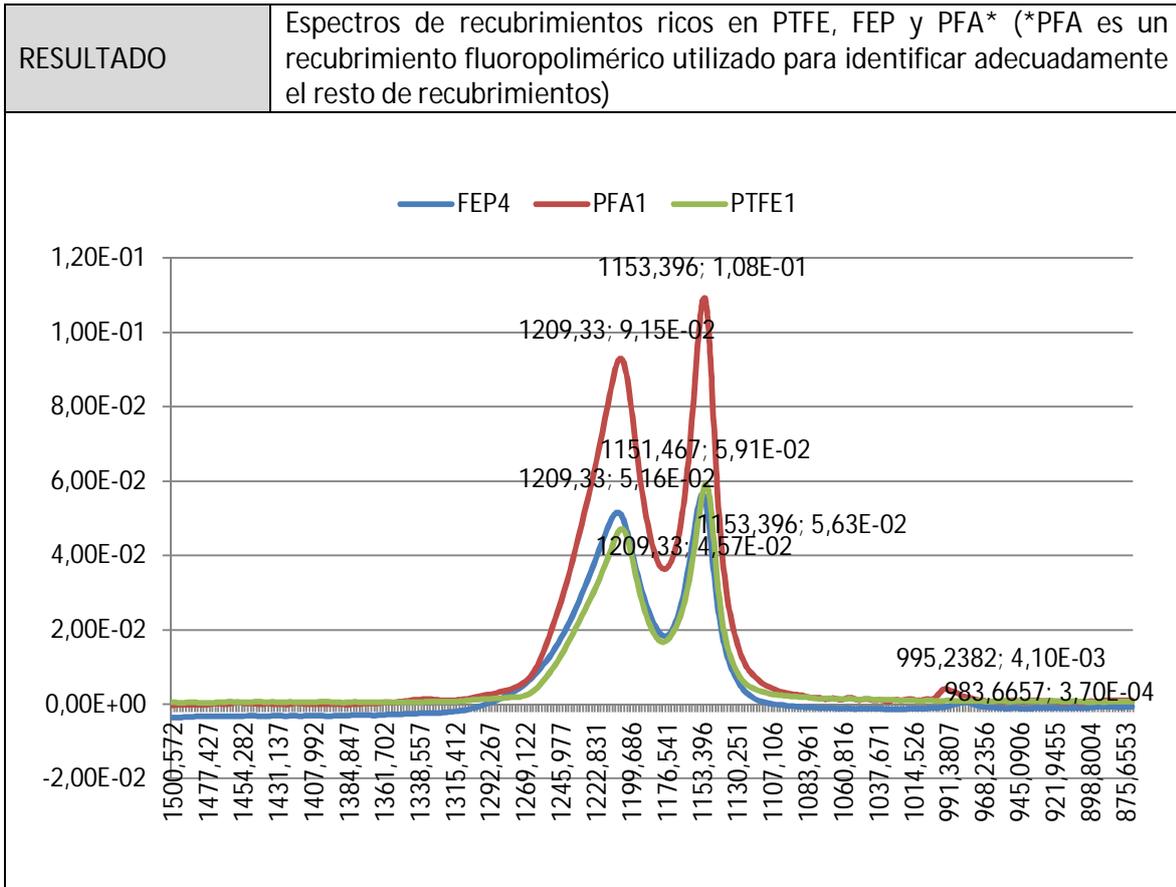
ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJOS

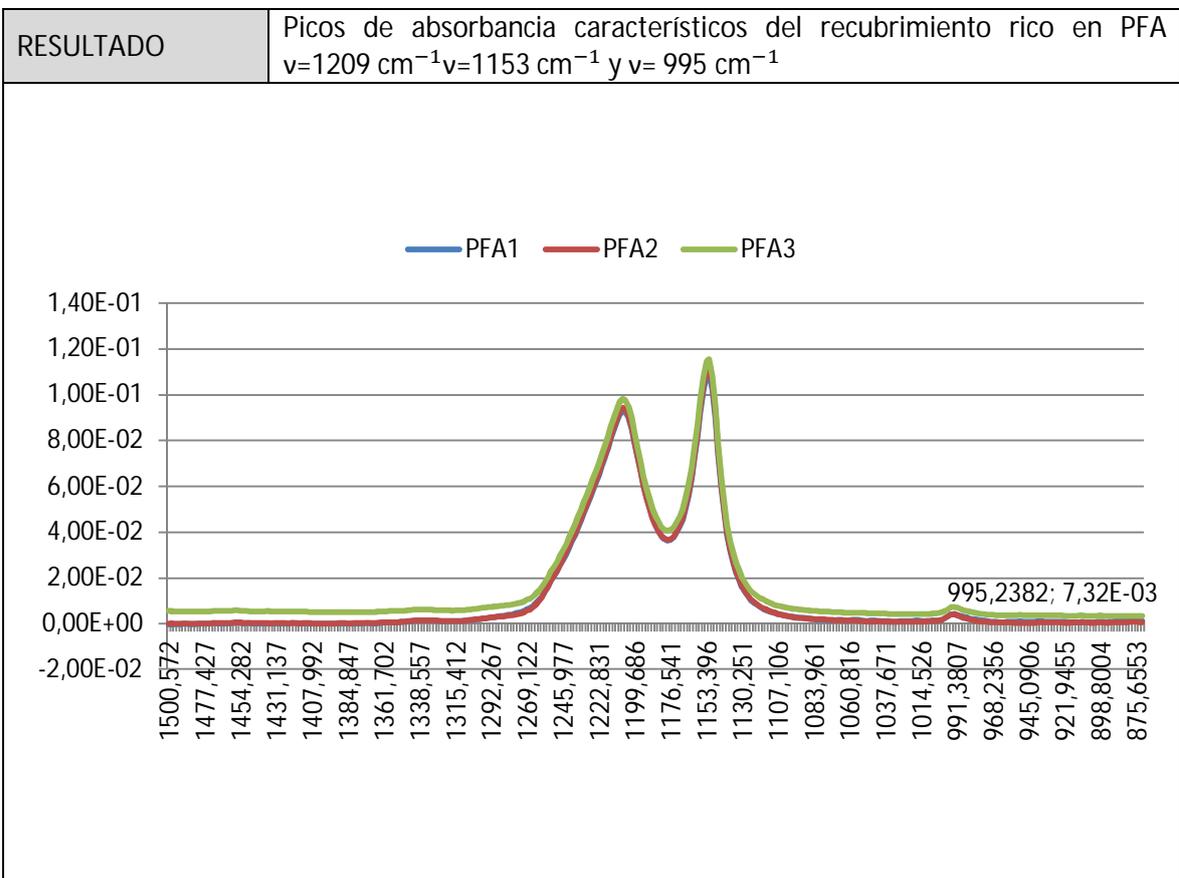
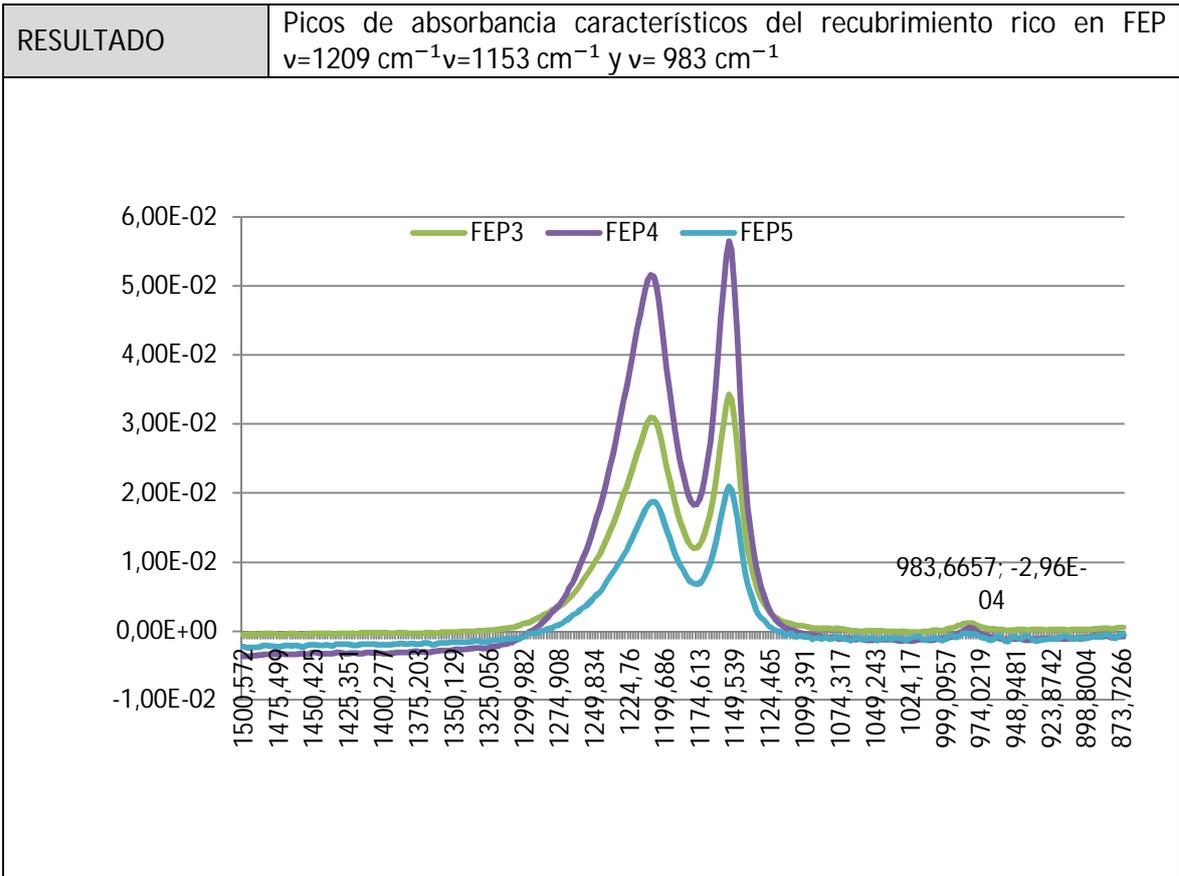
ID. ENSAYO	CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUOROPOLÍMEROS RICOS EN PTFE Y FEP. ENSAYO EC 5
FECHA	marzo 2012
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE Y FEP SOBRE SUSTRATO EN Al-Mg (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE LA PRIMERA APLICACIÓN DEL PTFE Y DEL FEP
EQUIPO	FT-MIR BRUKER TENSOR 27
UBICACIÓN	SERVICIO CENTRAL DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN. UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

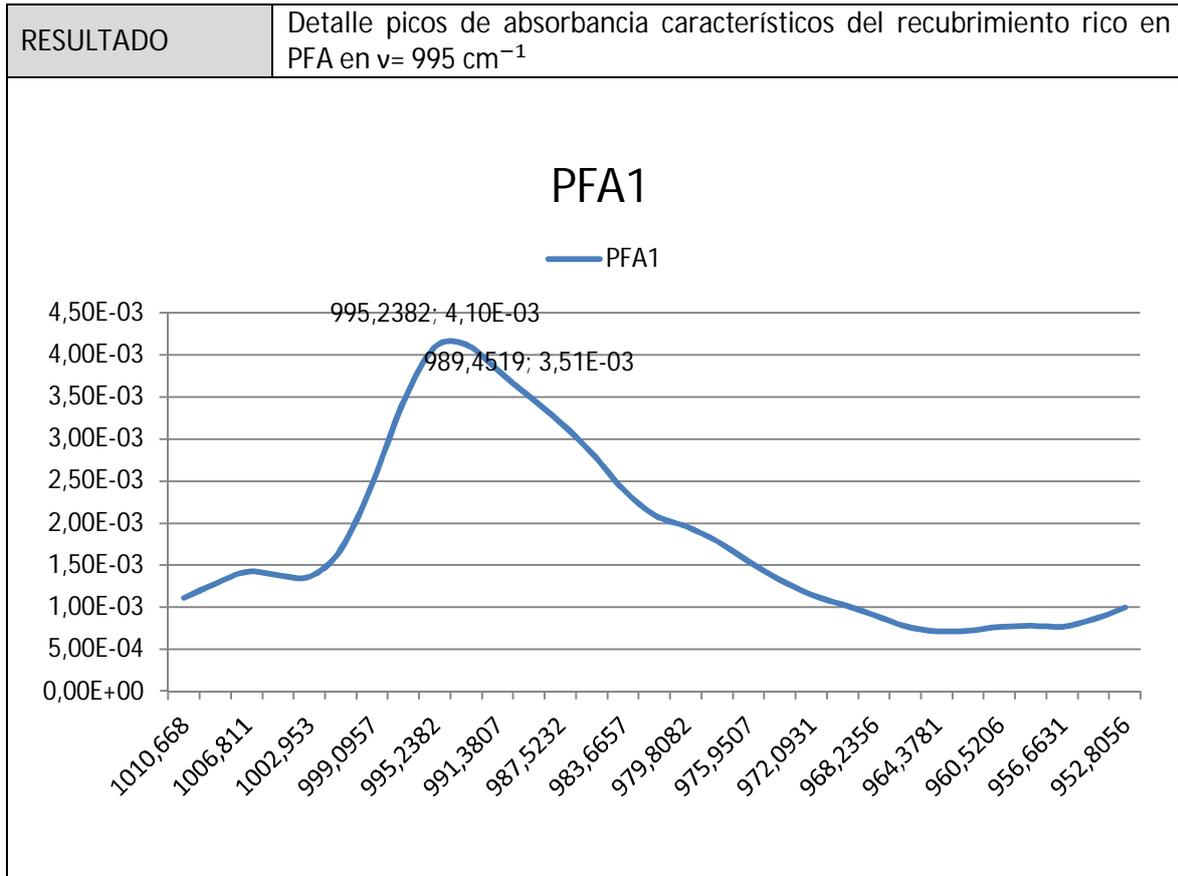
PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	2,13

EQUIPO	ESPECTROFOTÓMETRO FT-MIR BRUKER TENSOR 27. Los espectros se han obtenido con el espectrómetro en modo de reflectancia total atenuada (ATR). Se trata de un espectrómetro con divisores de haz de Ioduro de Cesio (CsI), detector de Sulfato de Triglicina Deuterada (DTGS) y una sola reflexión ATR con cristal de Germanio (Ge)
--------	--







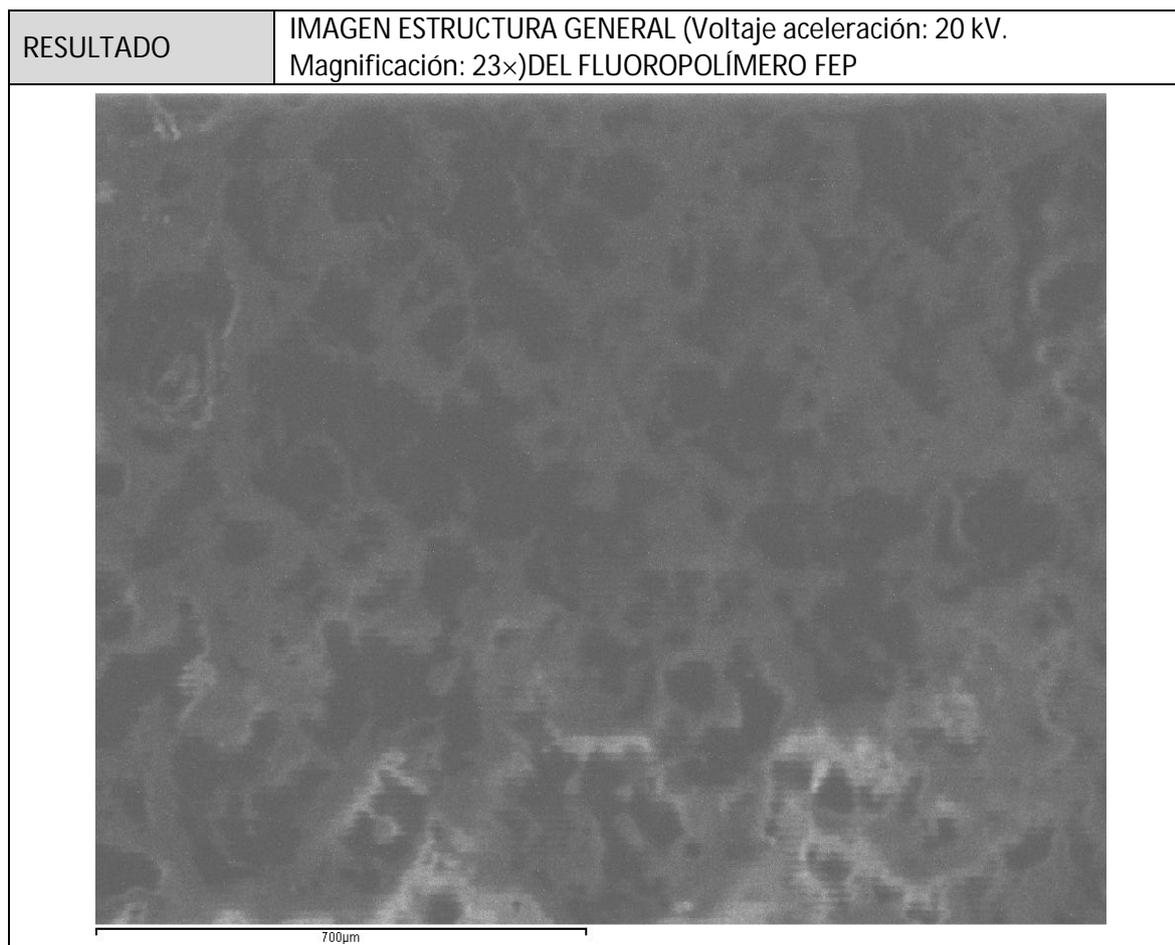


CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS RECUBRIMIENTOS FEP Y PTFE

ID. ENSAYO	ENSAYO DE CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS. EC 6
FECHA	13/01/2012
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE Y FEP SOBRE SUSTRATO EN Al-Mg (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE LA PRIMERA APLICACIÓN DEL PTFE Y DEL FEP
UBICACIÓN	SERVICIO CENTRAL DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN. UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

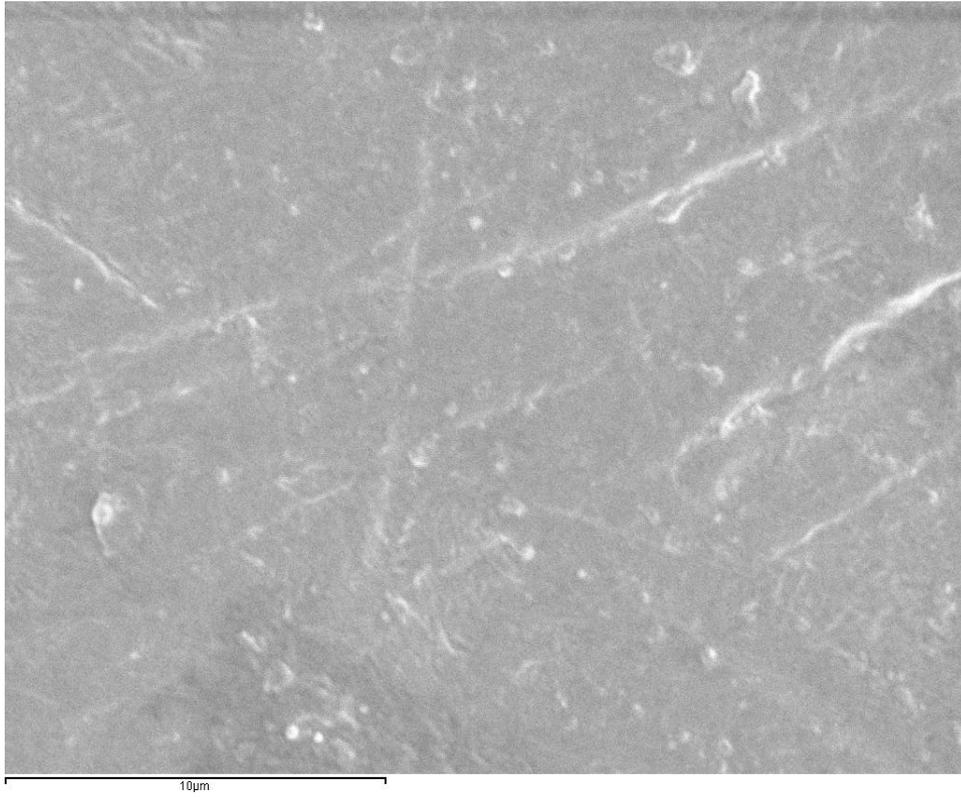
PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	2,13

EQUIPO	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO JEOL JSM 6300
CARACTERÍSTICAS	Voltaje de aceleración: 0,2 a 30 kV Magnificación: de 10× a 300000× Resolución: Electrones secundarios 3,5 nm (30kV, resolución según distancia de trabajo WD=8 mm) Electrones retrodispersados 10,0 nm (30kV, resolución según distancia de trabajo WD=8mm)
IMAGEN	

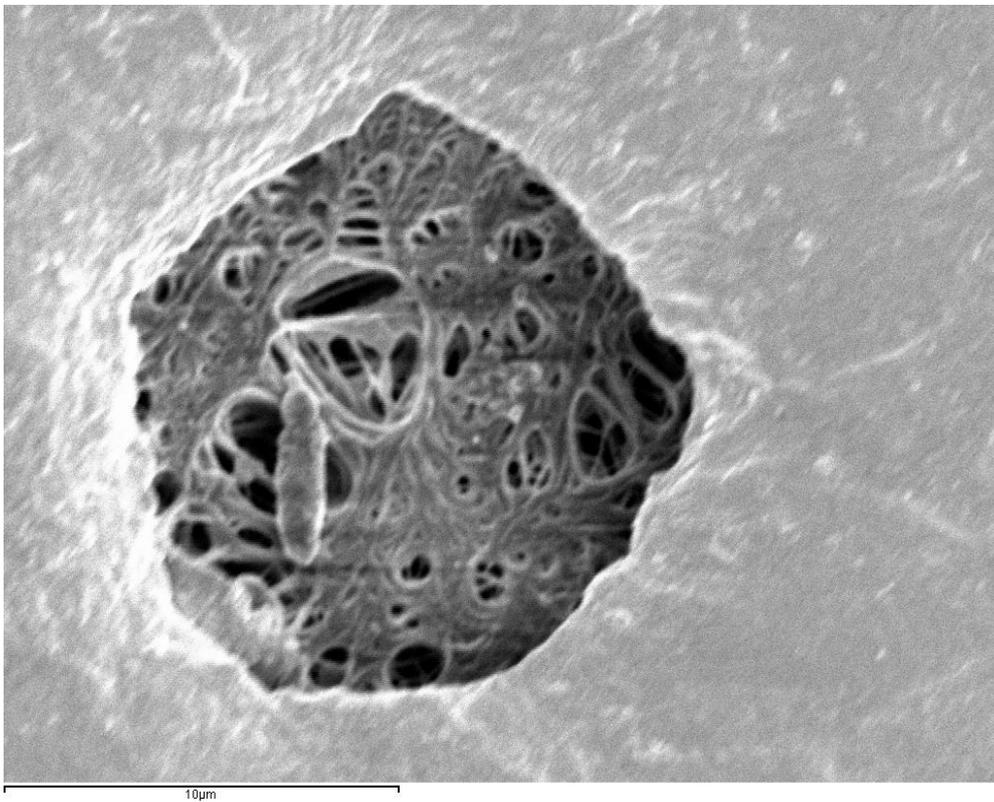


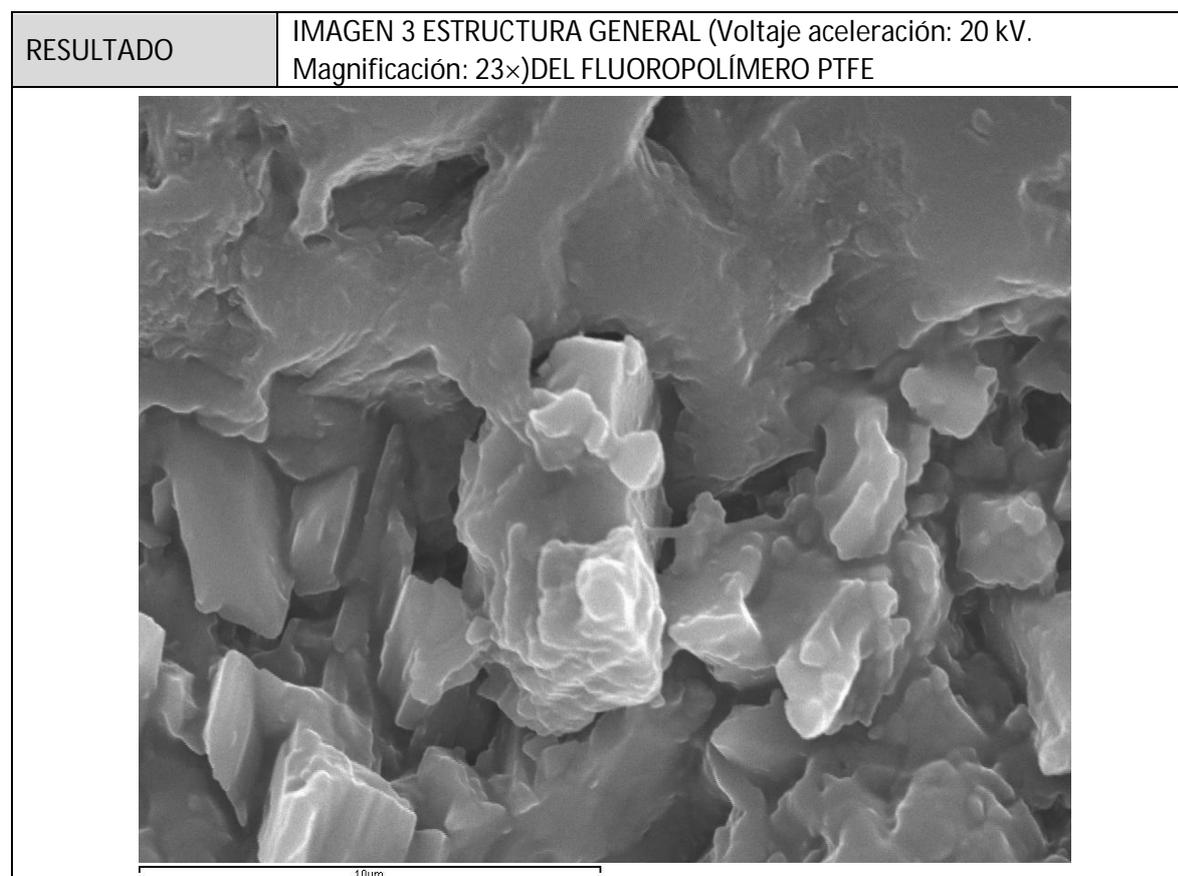
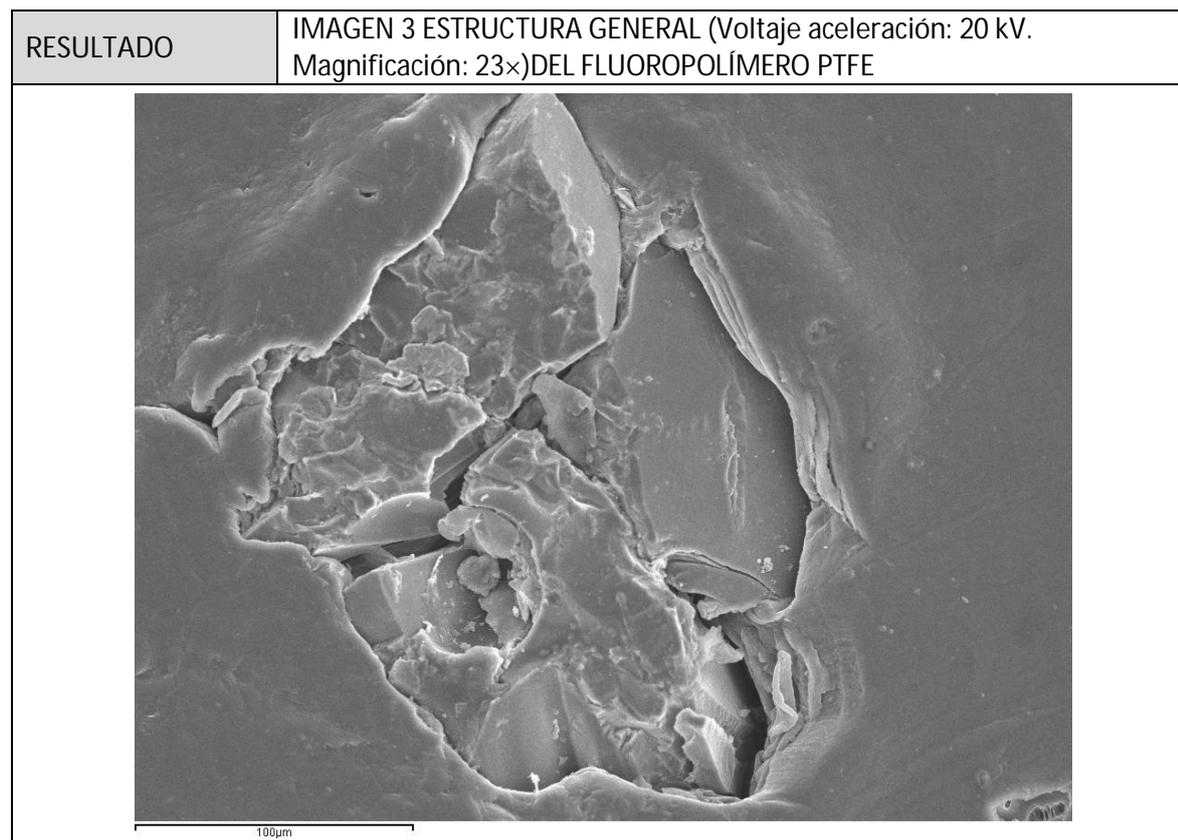
RESULTADO	COMPOSICION QUÍMICA POR MICROSCOPIA SEM [%] en peso
C	24,56
F	74,75
Si	0,17
Al	0,45
Ti	0,07

RESULTADO

IMAGEN 1 ESTRUCTURA GENERAL (Voltaje aceleración: 20 kV.
Magnificación: 23×)DEL FLUOROPOLÍMERO PTFE

RESULTADO

IMAGEN 2 ESTRUCTURA GENERAL (Voltaje aceleración: 20 kV.
Magnificación: 23×)DEL FLUOROPOLÍMERO PTFE



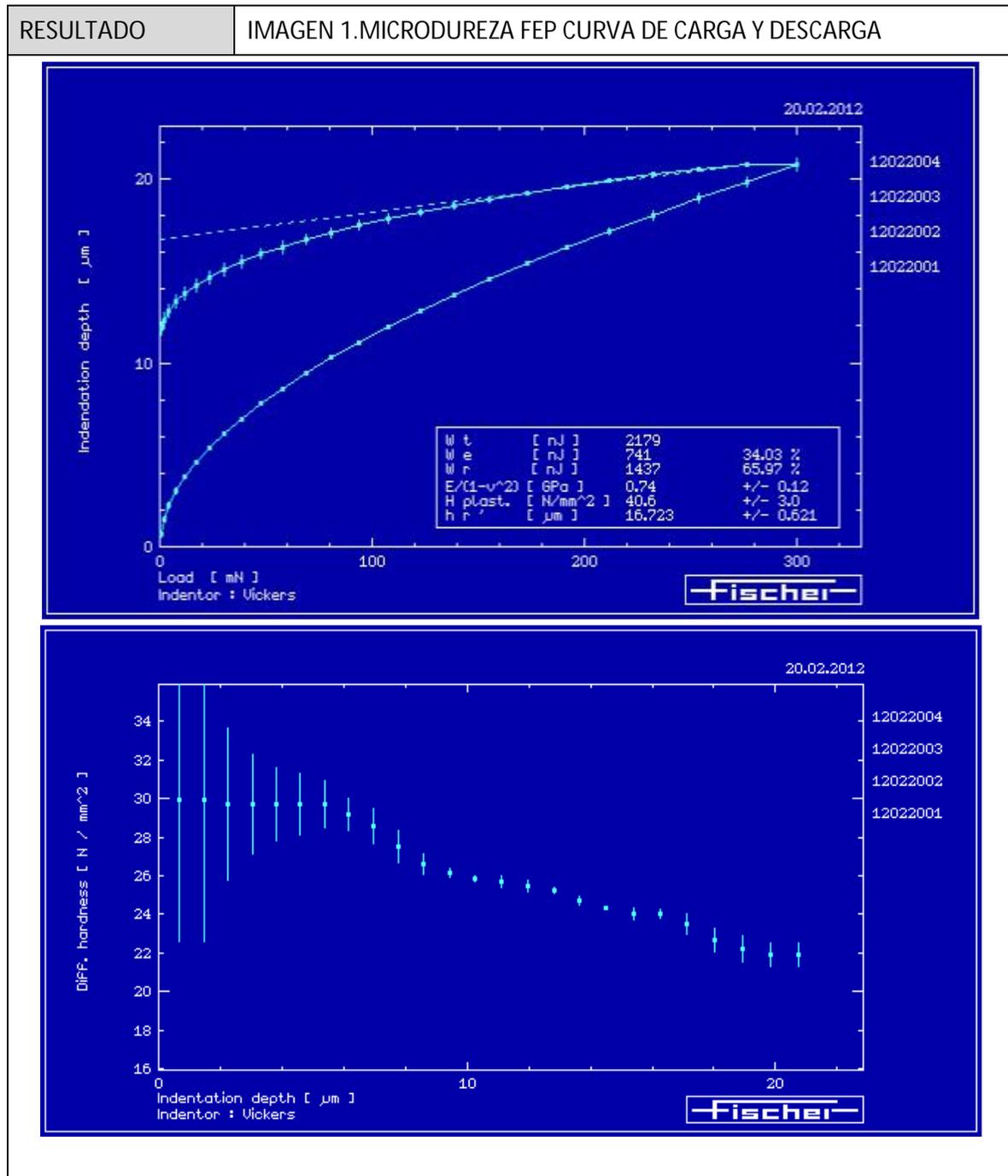
RESULTADO	COMPOSICION QUÍMICA POR MICROSCOPIA SEM [%] en peso
C	24,72
F	75,00
Si	0,14
Al	0,08
fe	0,06

MICRODUREZA

ID. ENSAYO	ENSAYO DE CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS. EC 7
FECHA	20/02/2012
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE Y FEP SOBRE SUSTRATO EN Al-Mg (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE LA PRIMERA APLICACIÓN DEL PTFE Y DEL FEP
UBICACIÓN	FUNDACIÓN TEKNIKER. EIBAR. GUIPUZCOA

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	11 (FEP),16 (PTFE)

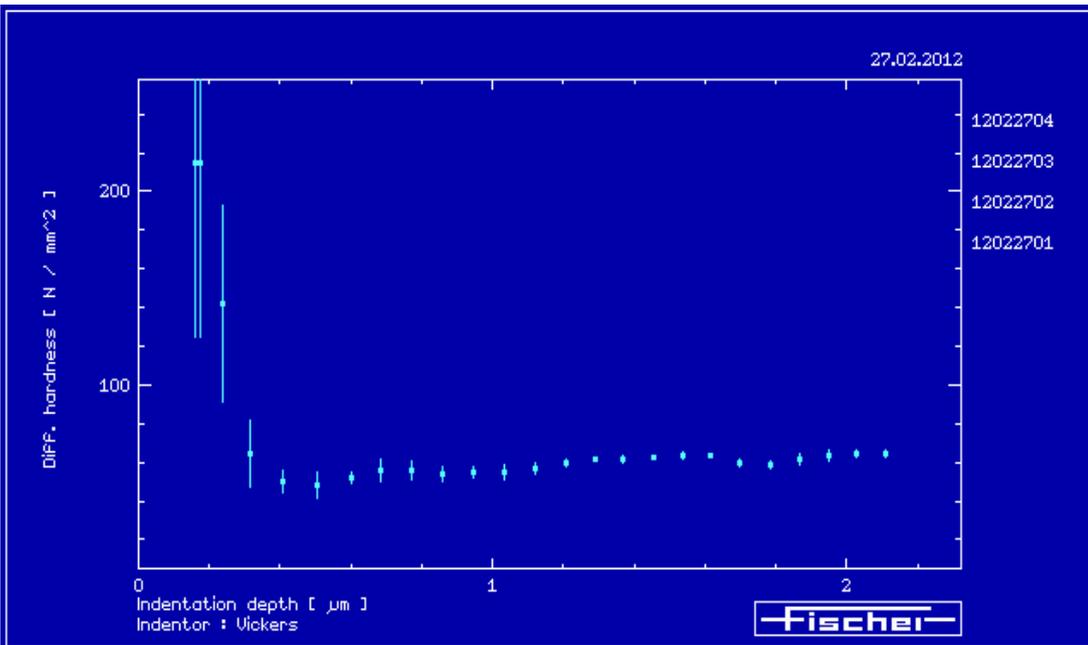
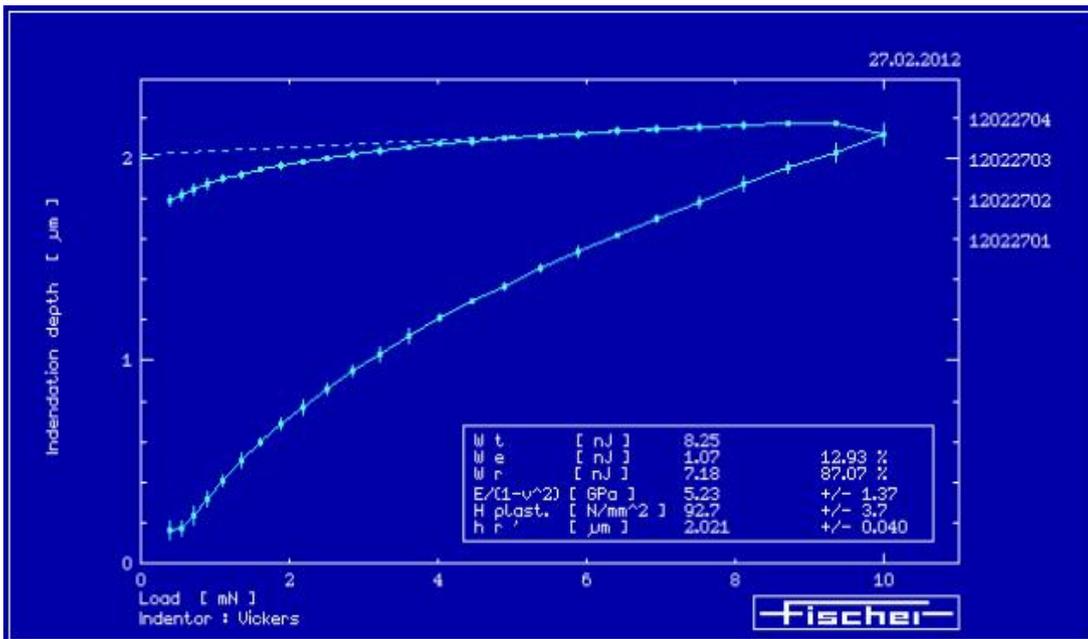
EQUIPO	MICRODURÓMETRO FISCHERSCOPE H100
CARACTERÍSTICAS	RANGO 0,4 A 1000 mN IDENTADOR VICKERS
IMAGEN	



RESULTADO	<p>28 a 38 N/mm² a 8 μm de profundidad hasta un valor de 22 N/mm² en el entorno de las 20 μm</p> <p>El equipo de ensayo aplica automáticamente la carga necesaria para penetrar en un 10% del espesor de la superficie que mide, en este caso, la capa de recubrimiento.</p>
-----------	--

RESULTADO

IMAGEN 2.MICRODUREZA PTFE.CURVA DE CARGA Y DESCARGA



RESULTADO

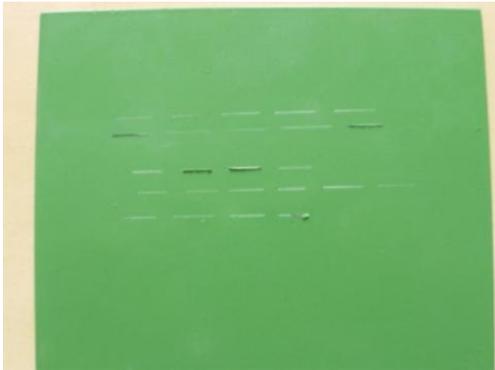
70 N/mm² para una profundidad de 0,3 µm hasta 60 N/mm² para una profundidad de 2 µm.
 El equipo de ensayo aplica automáticamente la carga necesaria para penetrar en un 10% del espesor de la superficie que mide, en este caso, la capa de recubrimiento.

DUREZA LÁPIZ

ID. ENSAYO	ENSAYO DE DUREZA LÁPIZ. EC 8
FECHA	20/02/2012
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE Y FEP SOBRE SUSTRATO EN Al-Mg (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE LA PRIMERA APLICACIÓN DEL PTFE Y DEL FEP
UBICACIÓN	UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA. LABORATORIO DE METROLOGÍA
NORMA	UNE-48269:1995

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	9 (FEP), 17 (PTFE)

EQUIPO	JUEGO DE LÁPICES FABER-CASTELL (6B a 6H)
IMAGEN	

RESULTADO	DUREZA LAPIZ FEP HB - B
	

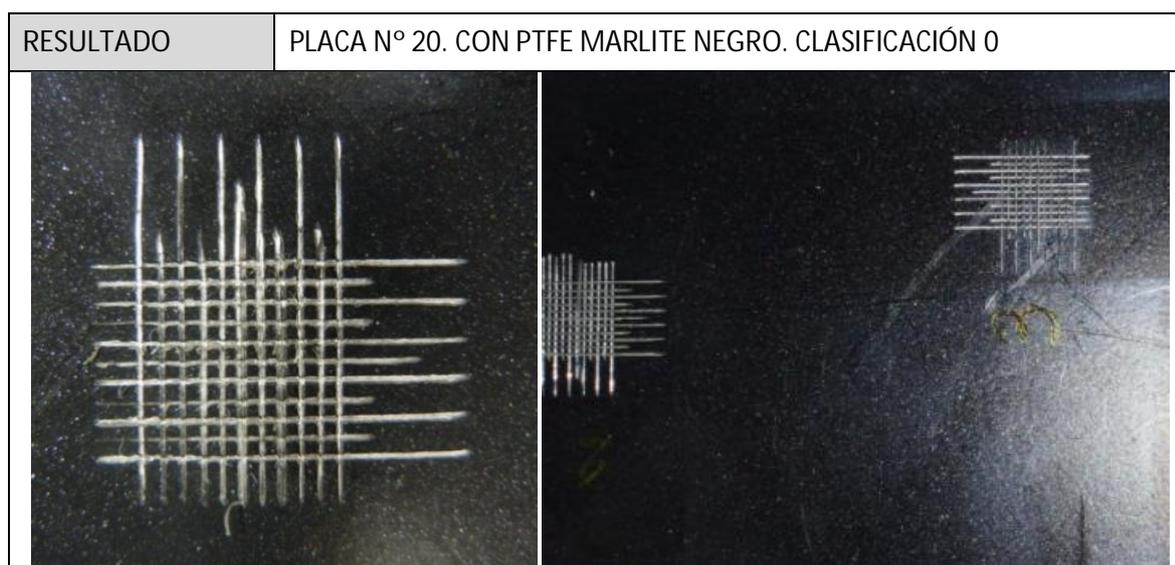
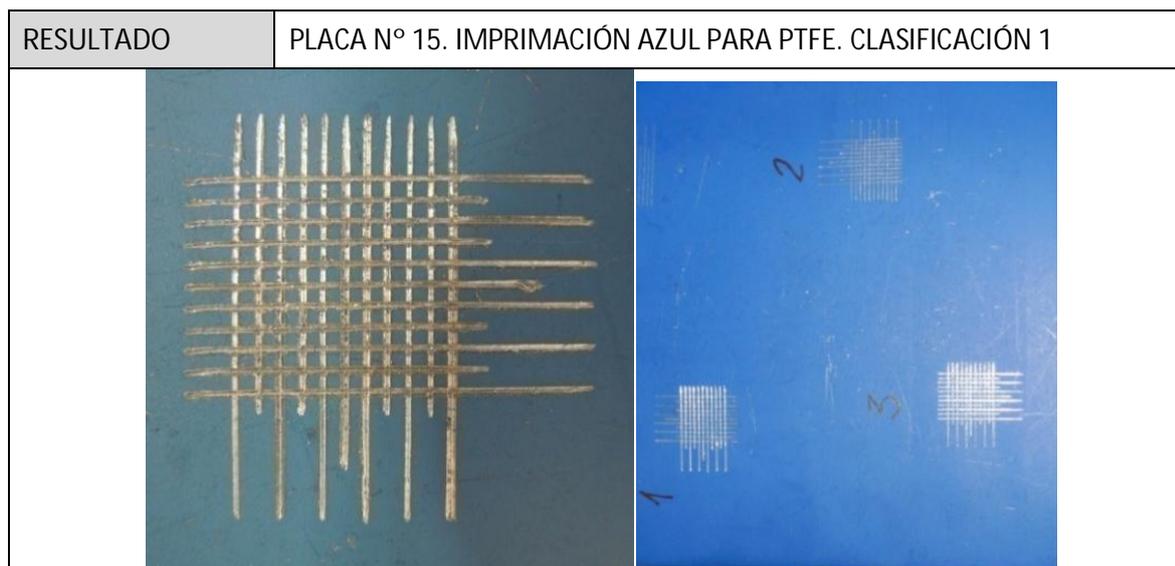
RESULTADO	DUREZA LAPIZ PTFE 2H - H
	

CORTE POR ENREJADO

ID. ENSAYO	ENSAYO DE ADHESIÓN. CORTE POR ENREJADO. EC 9
FECHA	24/10/2011
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE Y FEP SOBRE SUSTRATO EN Al-Mg (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE LA PRIMERA APLICACIÓN DEL PTFE Y DEL FEP
UBICACIÓN	UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA. LABORATORIO DE METROLOGÍA
NORMA	UNE-ISO 2409:2007
OBSERVACIONES	Temperatura del ensayo a 23 ± 2 °C. Humedad relativa 50 %. Herramienta de corte monofilo

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	9 (FEP), 17 (PTFE)

EQUIPO	JUEGO DE LÁPICES FABER-CASTELL (6B a 6H)
IMAGEN	



RESULTADO	PLACA N° 5. CON FEP. CLASIFICACIÓN 0
	

DETERMINACIÓN DEL COLOR

ID. ENSAYO	ENSAYO DE ADHESIÓN. CORTE POR ENREJADO. EC 9
FECHA	15/11/2011
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE Y FEP SOBRE SUSTRATO EN Al-Mg (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE LA PRIMERA APLICACIÓN DEL PTFE Y DEL FEP
UBICACIÓN	UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA. LABORATORIO DE METROLOGÍA

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	17,7

EQUIPO	CARTA DE COLORES RAL K7
IMAGEN	

RESULTADO	PLACA N° 17. PTFE RAL 9004 (NEGRO SEÑALES)
	

RESULTADO	PLACA N° 7. FEP RAL 6025 (VERDE HELECHO)
	

ANEXO 2

HOJAS DE REGISTRO DE FASES COMUNES DE REMOCIÓN Y MECANIZADO DE PROBETAS



SPICUM
servicio de publicaciones

Anexo 2

1 Introducción

En el presente anexo se incluirán aquí los registros relacionados con las fases de aplicación de los recubrimientos y remoción. Estas fases son consideradas comunes por haberse reiterado sucesivamente. De igual modo se incluirán algunos de los registros que se han creado para el mecanizado de las probetas ensayadas. A estos registros se les ha denominado "procedimientos". A continuación se muestran las tablas en el que aparecen todos los tratados.

Tabla A2.1 Procedimientos de la aplicación y remoción de los recubrimientos fluoropoliméricos ricos en FEP y PTFE

<i>Caracterización</i>	<i>Procedimientos</i>	<i>Identificación</i>	<i>Anexo 2</i>
Aplicación recubrimiento	Aplicación-Polimerizado PTFE	PR 1	x
	Simulación Aplicación Polimerizado PTFE	PR 2	x
	Aplicación-Polimerizado FEP	PR 3	x
	Simulación Aplicación Polimerizado FEP	PR 4	
Remoción recubrimiento	Despolimerizado laser	PR 5	x
	Despolimerizado pirólisis	PR 6	x
	Simulación despolimerizado pirólisis	PR 7	x

Tabla A2.2 Procedimientos para elaborar las probetas de los ensayos ES3 hasta ES7

<i>Procedimientos para elaborar probetas</i>	<i>Identificación</i>	<i>Anexo 2</i>
Probeta ensayo de tracción	PT 1	x
Probeta ensayo energía absorbida	PT 2	x
Probeta dureza Vickers	PT 3	
Probeta ensayo metalográficos	PT 4	

APLICACIÓN DEL PTFE

ID. ENSAYO	APLICACIÓN Y POLIMERIZADO DEL PTFE. ENSAYO PR 1
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	
UBICACIÓN	TÉCNICAS Y MATERIALES ANTIADHERENTES DE CÓRDOBA S.L

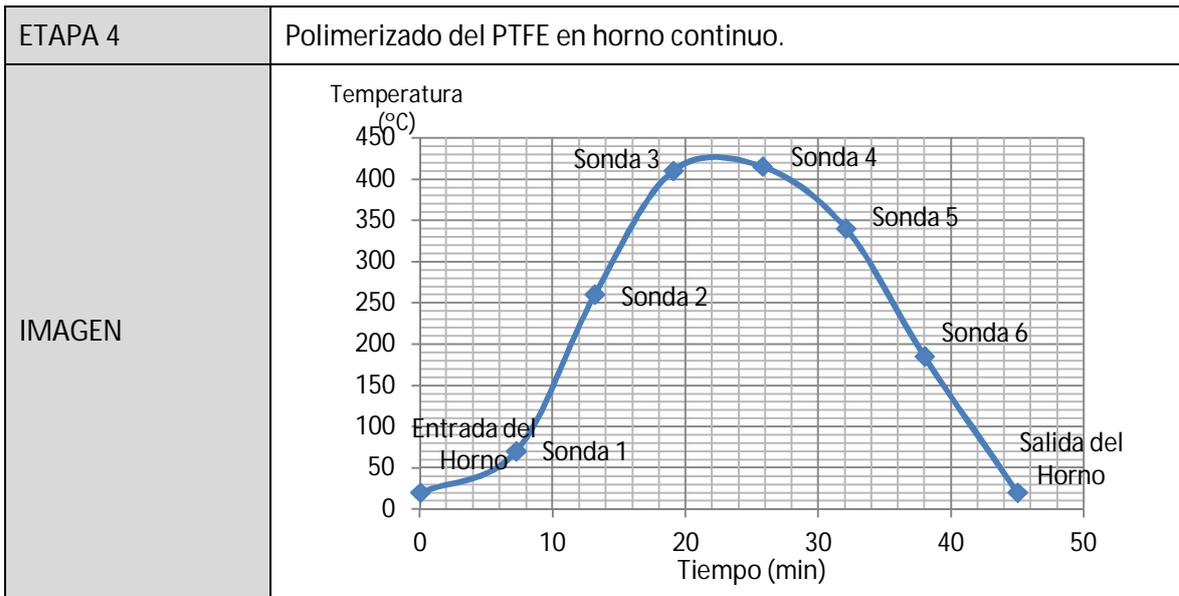
PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	

EQUIPO	EQUIPO DE PINTURA HVLP HORNO ESTÁTICO 40 kW y HORNO CONTINUO 12 m y 60 kW EQUIPO DE CHORREADO MANUAL			
IMAGEN				

ETAPA 1	Chorreado manual. Utilización de corindón blanco CB-150
IMAGEN	

ETAPA 2	Aplicación imprimación. Secado en horno estático a 150°C durante 5 minutos.
IMAGEN	

ETAPA 3	Aplicación capa Intermedia: MARLITE X-TREME 235.490Z NERO MET de Withford aplicada mediante pistola de tipo HVLP de forma manual. Aplicación capa final: MARLITE X-TREME 245.491 NERO METALIZZATO FINISH de Withford aplicada mediante pistola de tipo HVLP de forma manual
IMAGEN	



SIMULACIÓN DEL POLIMERIZADO DEL PTFE

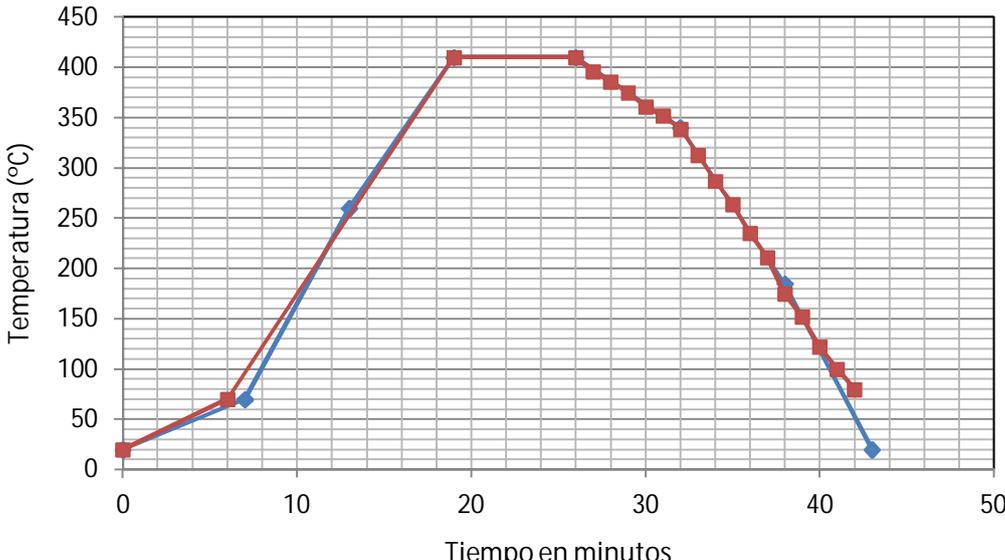
ID. ENSAYO	SIMULACIÓN DEL POLIMERIZADO DEL PTFE. ENSAYO PR 2
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	
UBICACIÓN	TÉCNICAS Y MATERIALES ANTIADHERENTES DE CÓRDOBA S.L

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	

EQUIPO	HORNO ESTÁTICO 30°-3000°C NABERTHERM
IMAGEN	

ETAPA 1	Ubicación de la probeta en el horno. La probeta se posiciona sobre una pieza cerámica en el centro del horno. Las condiciones iniciales en el interior del horno deben rondar los 23-25°C.
IMAGEN	

<p>ETAPA 2</p>	<p>Tratamiento térmico. En el panel de control del horno se programa el tratamiento térmico según curva de temperaturas de polimerizado A partir de los 410° se considera que comienza la fase de enfriamiento. Se juega con la apertura de la puerta para simular el enfriamiento de la pieza</p>
<p>IMAGEN</p>	 <p>The image block contains three visual elements: a top photograph of the Nabertherm oven's control panel, which features a digital display and various function buttons; a bottom-left photograph showing a person's hand adjusting the oven door handle; and a bottom-right photograph showing the oven door partially open, with a white strip of material inside.</p>

<p>RESULTADO</p>	<p>CURVA DE TEMPERTURA DEL CICLO DE POLIMERIZADO SIMULADO (COLOR ROJO)</p>																																	
<p style="text-align: center;">CICLO TÉRMICO POLIMERIZACIÓN (PTFE)</p>  <p>The graph displays two data series: 'Ciclo térmico fábrica' (blue line with diamond markers) and 'Ciclo térmico laboratorio' (red line with square markers). Both series follow a similar path: heating from 20°C at 0 minutes to 410°C at 20 minutes, holding at 410°C for 5 minutes, and then cooling. The laboratory cycle (red) shows a slightly steeper cooling rate compared to the factory cycle (blue).</p> <table border="1"> <caption>Approximate data points from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>Temperature (°C) - Factory</th> <th>Temperature (°C) - Laboratory</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>20</td><td>20</td></tr> <tr><td>5</td><td>70</td><td>70</td></tr> <tr><td>10</td><td>150</td><td>150</td></tr> <tr><td>15</td><td>260</td><td>260</td></tr> <tr><td>20</td><td>410</td><td>410</td></tr> <tr><td>25</td><td>410</td><td>410</td></tr> <tr><td>30</td><td>360</td><td>360</td></tr> <tr><td>35</td><td>280</td><td>280</td></tr> <tr><td>40</td><td>150</td><td>150</td></tr> <tr><td>45</td><td>20</td><td>20</td></tr> </tbody> </table>		Time (min)	Temperature (°C) - Factory	Temperature (°C) - Laboratory	0	20	20	5	70	70	10	150	150	15	260	260	20	410	410	25	410	410	30	360	360	35	280	280	40	150	150	45	20	20
Time (min)	Temperature (°C) - Factory	Temperature (°C) - Laboratory																																
0	20	20																																
5	70	70																																
10	150	150																																
15	260	260																																
20	410	410																																
25	410	410																																
30	360	360																																
35	280	280																																
40	150	150																																
45	20	20																																

APLICACIÓN DEL FEP

ID. ENSAYO	APLICACIÓN Y POLIMERIZADO DEL FEP. ENSAYO PR 3
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	
UBICACIÓN	TÉCNICAS Y MATERIALES ANTIADHERENTES DE CÓRDOBA S.L

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	

EQUIPO	EQUIPO DE CHORREADO MANUAL EQUIPO DE PINTURA HVLP. HORNO ESTÁTICO 40 kW EQUIPO DE PINTURA EN POLVO. CABINA DE PINTURA EN POLVO. HORNO CONTINUO 60 kW
--------	--

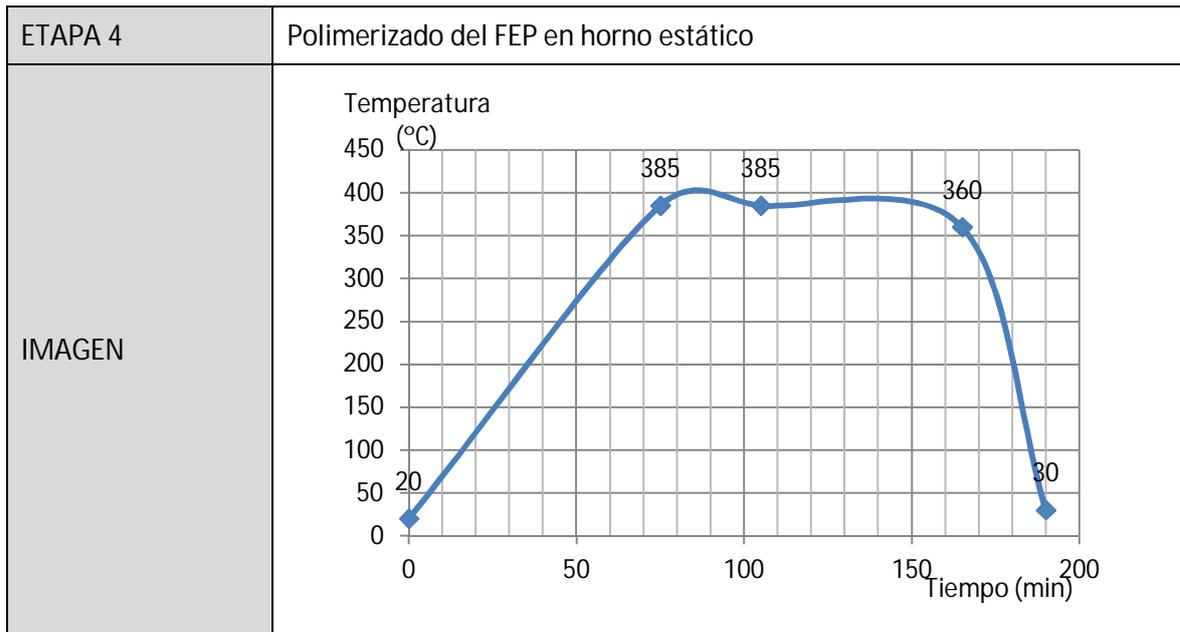
IMAGEN



ETAPA 1	Chorreado manual. Utilización de corindón blanco CB-150
IMAGEN	

ETAPA 2	Aplicación de imprimación XYLAN 60-178/G4610-FERNN GREEN de Withford mediante pistola tipo HVLP de forma manual. Secado en horno estático a 150°C durante 5 minutos.
IMAGEN	

ETAPA 3	<p>Aplicación capa Intermedia: capa Intermedia: XYLAN 1756/G3411-FERN GREEN MIDCOAT de Withford aplicada mediante pistola de tipo HVLP de forma manual.</p> <p>Aplicación capa final (Polvo): XYLAN 80-550/G3131 – FEP UNPIGMENTED de Withford aplicada mediante pistola de polvo de forma manual.</p>
IMAGEN	



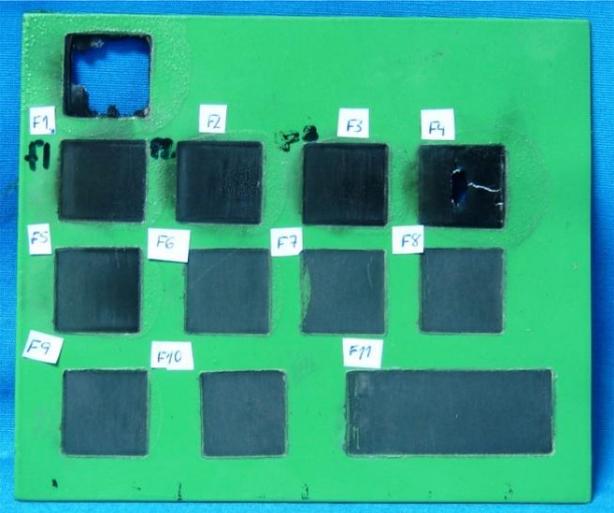
DESPOLIMERIZADO LÁSER

ID. ENSAYO	REMOCIÓN O DESPOLIMERIZADO POR LÁSER. PROCEDIMIENTO PR 5
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE APLICACIÓN FLUOROPOLÍMEROS EN DIVERSAS ETAPAS
UBICACIÓN	FUNDACIÓN TEKNIKER. Éibar. Guipúzcoa.

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	

EQUIPO	Generador láser Nd:YAG Rofin-Bassel DY022 $\lambda = 1064$ nm, potencia máxima de 2200 W. Cabezal de espejos SS LD 30. Cabezal de desplazamiento con 3 grados de libertad. Garra de vacío
--------	---



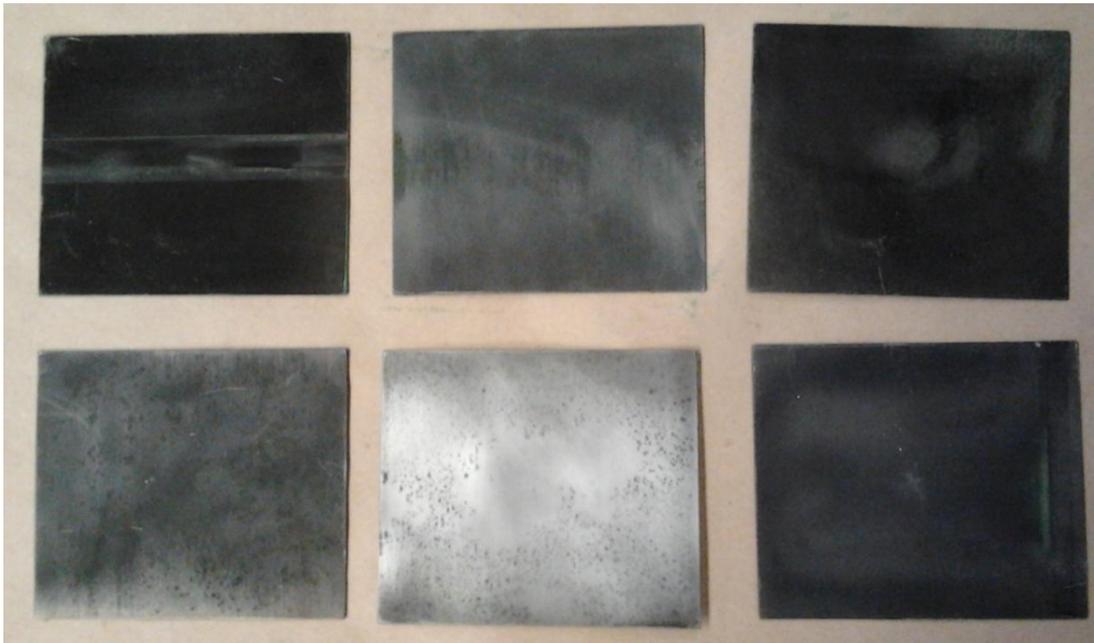
ETAPA 1	Parametrización láser en FEP																																																																								
IMAGEN																																																																									
DATOS REMOCIÓN	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ref. ensayo</th> <th>Potencia [W]</th> <th>Vel. escáner [mm/s]</th> <th>Avance [mm/min]</th> <th>Tiempo barrido [μs]</th> <th>N° pasadas</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>F1</td> <td>700</td> <td>5400</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F2</td> <td>800</td> <td>5400</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F3</td> <td>900</td> <td>5400</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F4</td> <td>1000</td> <td>5400</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F5</td> <td>600</td> <td>5400</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr style="background-color: red;"> <td>F6</td> <td>800</td> <td>5400</td> <td>250</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F7</td> <td>400</td> <td>5400</td> <td>250</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F8</td> <td>500</td> <td>5400</td> <td>350</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F9</td> <td>600</td> <td>5400</td> <td>350</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F10</td> <td>600</td> <td>5400</td> <td>500</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F11</td> <td>600</td> <td>5400</td> <td>600</td> <td>200</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	Ref. ensayo	Potencia [W]	Vel. escáner [mm/s]	Avance [mm/min]	Tiempo barrido [μs]	N° pasadas	F1	700	5400	150	200	2	F2	800	5400	150	200	2	F3	900	5400	150	200	2	F4	1000	5400	150	200	2	F5	600	5400	150	200	2	F6	800	5400	250	200	2	F7	400	5400	250	200	2	F8	500	5400	350	200	2	F9	600	5400	350	200	2	F10	600	5400	500	200	2	F11	600	5400	600	200	2
Ref. ensayo	Potencia [W]	Vel. escáner [mm/s]	Avance [mm/min]	Tiempo barrido [μs]	N° pasadas																																																																				
F1	700	5400	150	200	2																																																																				
F2	800	5400	150	200	2																																																																				
F3	900	5400	150	200	2																																																																				
F4	1000	5400	150	200	2																																																																				
F5	600	5400	150	200	2																																																																				
F6	800	5400	250	200	2																																																																				
F7	400	5400	250	200	2																																																																				
F8	500	5400	350	200	2																																																																				
F9	600	5400	350	200	2																																																																				
F10	600	5400	500	200	2																																																																				
F11	600	5400	600	200	2																																																																				

ETAPA 2	Parametrización láser en PTFE
IMAGEN	

DATOS REMOCIÓN	Ref. ensayo	Potencia [W]	Vel. escáner [mm/s]	Avance [mm/min]	Tiempo barrido [μs]	N° pasadas
	F1	800	5400	500	200	1
	F2	400	5400	500	200	1
	F3	500	5400	500	200	1
	F4	600	5400	500	200	1
	F6	600	5400	600	200	1

RESULTADO

Las placas que han sido recubiertas con PTFE muestran restos de carbonilla. Las recubiertas con FEP tienen restos de material polimérico. Tras un chorreado manual se obtiene la remoción completa.



DESPOLIMERIZADO POR PIRÓLISIS

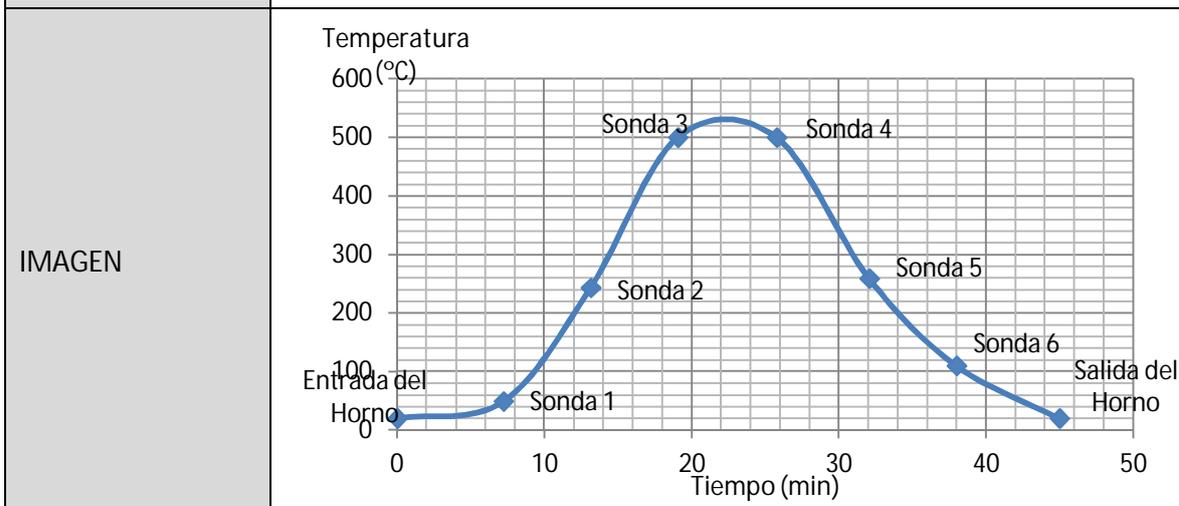
ID. ENSAYO	REMOCIÓN O DESPOLIMERIZADO POR PIRÓLISIS. PROCEDIMIENTO PR 6
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	DESPUES DE APLICACIÓN FLUOROPOLÍMEROS EN DIVERSAS ETAPAS
UBICACIÓN	TÉCNICAS Y MATERIALES ANTIADHERENTES DE CÓRDOBA S.L

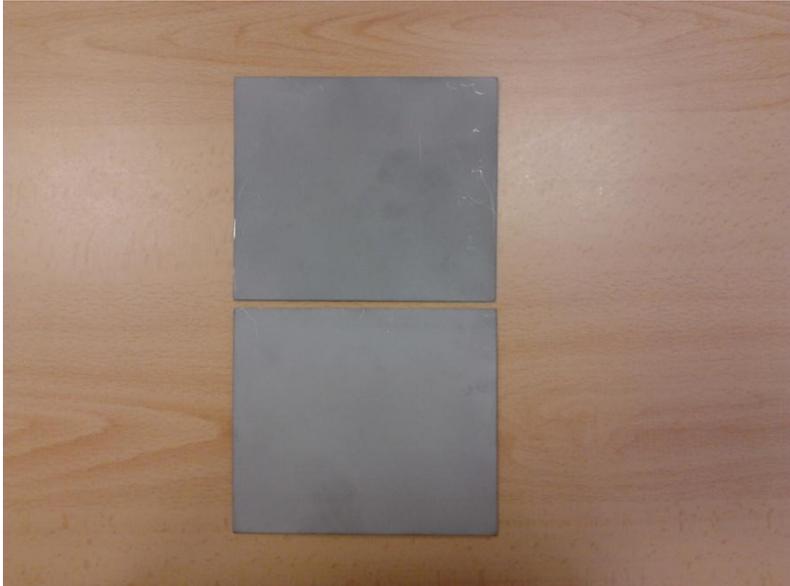
PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	

EQUIPO	Horno continuo. Potencia 60 kW. Longitud 12 m. Ancho útil 1 m.
--------	--



PROCESO	Curva de despolimerizado
---------	--------------------------



RESULTADO	Las placas muestran un polvo blanco resultado de la pirólisis. La limpieza o remoción se completa tras un chorreado manual.
	

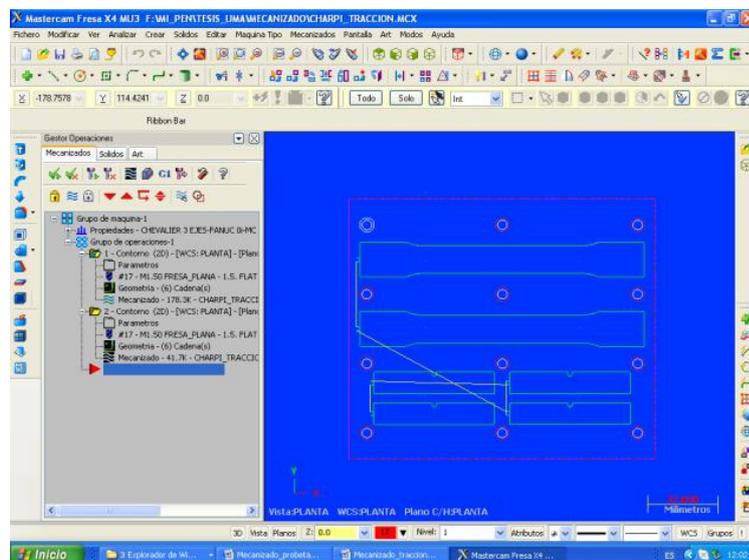
MECANIZADO DE LA PROBETA

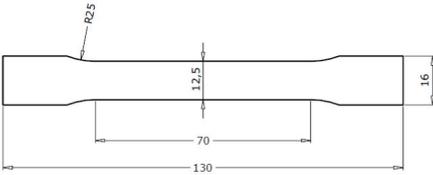
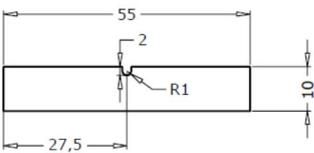
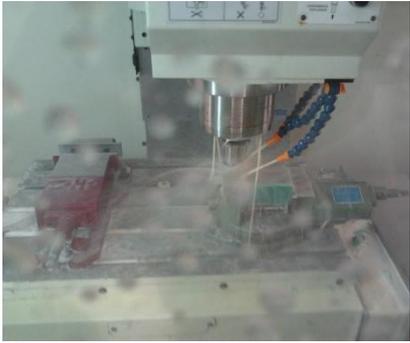
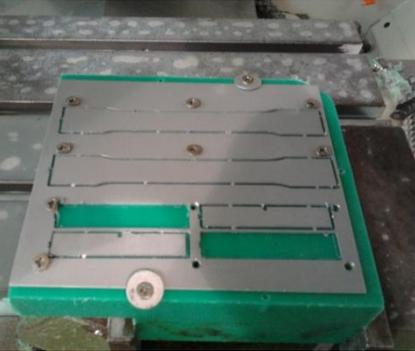
ID. ENSAYO	Probetas para ensayo de tracción y ensayo de flexión por choque. PT 1 Y PT 2.
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	EN ESTADO DE SUMINISTRO Y DESPUES DE REMOCIÓN DE FLUOROPOLÍMEROS EN DIVERSAS ETAPAS
UBICACIÓN	TALLER DE CNC DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

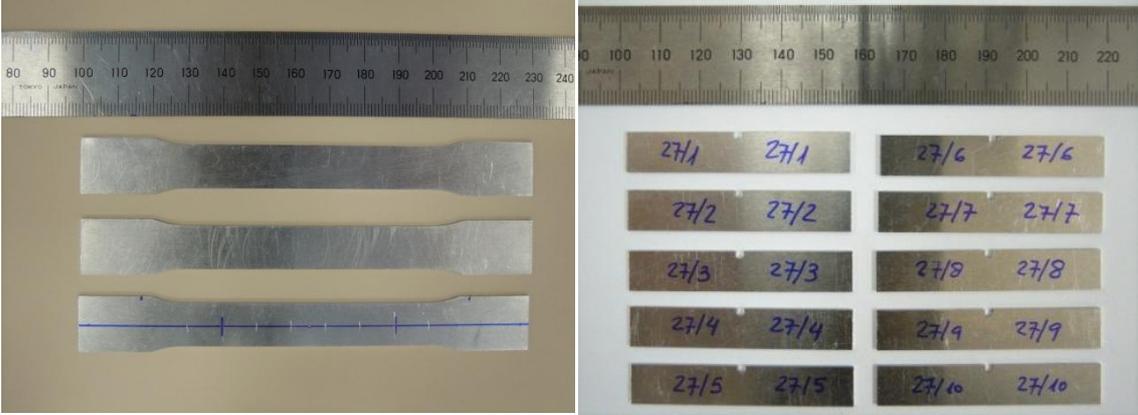
PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	

EQUIPO	CENTRO DE MECANIZADO CHEVALIER. 3 Ejes de CNC. SOFTWARE MASTERCAM X4
--------	---

IMAGEN



<p>PROCESO</p>	<p>Inicialmente se mecanizó una sufridera de nylon verde, planeada para fijar sobre ella las probetas. Se realizaron 4 taladros en los extremos de la sufridera de nylon para fijar la chapa mediante tornillos rosca-chapa y arandelas. Posteriormente, se fijó la chapa a la sufridera y se realizaron 12 taladros con broca de \varnothing 3,5 mm. Una vez realizados los taladros, se fija la chapa a la sufridera mediante tornillos rosca-chapa. El mecanizado de la probeta se edita y simula en el software Mastercam X4. El mecanizado se realiza con una fresa cilíndrico frontal de \varnothing 1,5 mm, $f=800$ mm/min. $V_c=5500$ rpm</p>	
<p>IMAGEN</p>		
		
		

RESULTADO	Probetas para ensayo de péndulo Charpy. Probetas para ensayo de tracción.
	

ANEXO 3

HOJAS DE REGISTRO DE ENSAYOS ANALIZADOS



SPICUM
servicio de publicaciones

Anexo 3

1 Introducción

Se incluirán en este anexo algunos de los registros efectuados a lo largo del desarrollo de esta memoria. Al tratarse de una serie de registros reiterados en el tiempo tras cada ciclo de polimerizado-despolimerizado se ha optado por seleccionar alguno de ellos en las distintas fases efectuadas.

Los registros son los que se muestran en la tabla que se adjunta:

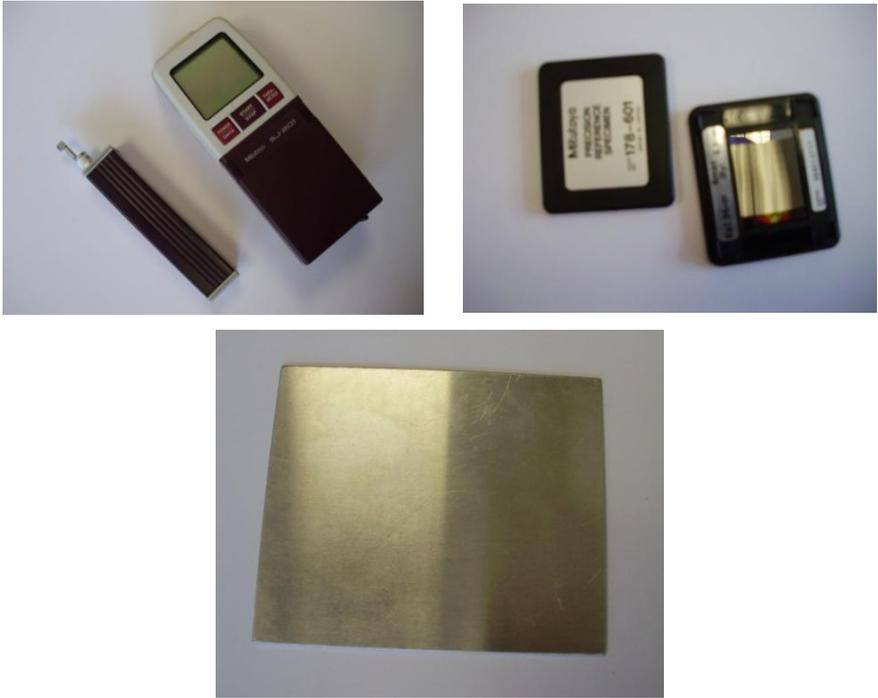
Tabla A3.1. Experimentos en probetas recubiertas de fluoropolímeros ricos en FEP y PTFE en sucesivas fases de remoción-extracción por pirólisis y por láser

<i>Caracterización</i>	<i>Ensayos</i>	<i>Identificación</i>	<i>Anexo 3</i>
Sustrato de aluminio (varias fases)	Rugosidad chapa	ES 1	x
	Espesor de chapa	ES 2	x
	Alargamiento porcentual	ES 3	x
	Limite elástico convencional	ES 4	x
	Resistencia a tracción	ES 5	
	Energía absorbida	ES 6	
	Dureza Vickers	ES 7	x
	Tamaño de grano	ES 8	
	Tamaño de partículas	ES 9	
Recubrimientos de FEP y PTFE (varias fases)	Rugosidad recubrimiento	EFP 1	
	Espesor recubrimiento	EFP 2	
	Ángulo de contacto	EFP 3	

RUGOSIDAD DE LA CHAPA

ID. ENSAYO	RUGOSIDAD DE CHAPA. ENSAYO ES 1. (ES 1. ES 1 OR.PL)
FECHA	2011-2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	SUMINISTRO
UBICACIÓN	LABORATORIO DE METROLOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-82-301-86 (ISO-4287/1)

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120	1,2	27

EQUIPO	MITUTOYO SJ 201. Longitud Básica: 0,8 mm. Longitud de Evaluación: 4 mm.		
IMAGEN			

INCERTIDUMBRE	GUIA GUM 2010 y PROCEDIMIENTO DI-025 " Rugosímetros de Palpador" (<i>Calculo_Incertidumbre_rugosidad.xlsx</i>)
---------------	---

RESULTADO	Lecturas en la dirección normal a la longitud de 140 mm
	$R_a = 0,41 \mu\text{m}$ $R_z = 2,38 \mu\text{m}$ $R_q = 0,49 \mu\text{m}$ $R_a = 0,42 \mu\text{m}$ $R_z = 2,58 \mu\text{m}$ $R_q = 0,52 \mu\text{m}$ $R_a = 0,43 \mu\text{m}$ $R_z = 2,61 \mu\text{m}$ $R_q = 0,54 \mu\text{m}$ $R_a = 0,39 \mu\text{m}$ $R_z = 2,90 \mu\text{m}$ $R_q = 0,40 \mu\text{m}$

RESULTADO	Lectura en la dirección a la longitud de 140 mm
	$R_a = 0,11 \mu\text{m}$ $R_z = 0,61 \mu\text{m}$ $R_q = 0,13 \mu\text{m}$ $R_a = 0,15 \mu\text{m}$ $R_z = 1,17 \mu\text{m}$ $R_q = 0,20 \mu\text{m}$ $R_a = 0,10 \mu\text{m}$ $R_z = 0,69 \mu\text{m}$ $R_q = 0,13 \mu\text{m}$ $R_a = 0,14 \mu\text{m}$ $R_z = 0,64 \mu\text{m}$ $R_q = 0,14 \mu\text{m}$

RESULTADO	Valor asignado a la lectura en la dirección normal a la longitud de 140 mm con la incertidumbre expandida
	$R_a = 0,41 \pm 0,03 \mu\text{m} (k=2)$ $R_z = 2,62 \pm 0,22 \mu\text{m} (k=2)$ $R_q = 0,51 \pm 0,03 \mu\text{m} (k=2)$

RESULTADO	Valor asignado a la lectura en la dirección normal a la longitud de 140 mm con la incertidumbre expandida
	$R_a = 0,13 \pm 0,03 \mu\text{m} (k=2)$ $R_z = 0,78 \pm 0,26 \mu\text{m} (k=2)$ $R_q = 0,15 \pm 0,04 \mu\text{m} (k=2)$

ESPESOR DE CHAPA

ID. ENSAYO	ESPESOR DE CHAPA. ENSAYO ES 2. (ES 2. 1D.PL.P/L.FEP/PTFE)
FECHA	18/01/2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	SUMINISTRO
UBICACIÓN	LABORATORIO DE METROLOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
OBSERVACIONES	Temperatura: 16,5 °C. Humedad relativa: 42,7 %

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	140	120		27

EQUIPO	MICROMETRO MILESIMAL MITUTOYO. N° DE SERIE: 6159308
IMAGEN	

INCERTIDUMBRE	GUIA GUM 2010 Y ANEXO A DE LA NORMA ISO 6506-1 PROCEDIMIENTO SIN SESGO. MÉTODO 1 (<i>Calculo_Incertidumbre_micrometro.xlsx</i>)
---------------	---

RESULTADO	Lecturas[mm]
	1,238 1,226 1,228 1,227 1,219 1,233 1,226 1,222 1,234 1,226

RESULTADO	Valor asignado
	1,228 ± 0,005 mm (k=2)

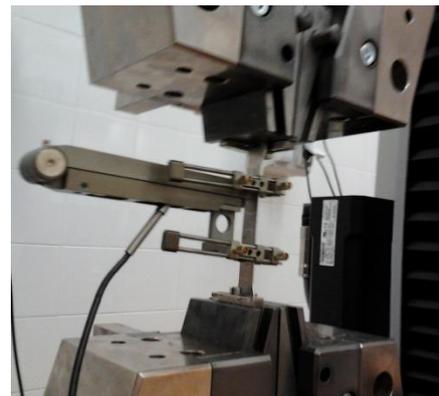
ALARGAMIENTO PORCENTUAL DE ROTURA

ID. ENSAYO	ALARGAMIENTO A LA ROTURA. ENSAYO ES 3. (ES 3. 2D. PB. L.PTFE/FEP)
FECHA	30/07/2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	2º DESPOLIMERIZADO POR LÁSER-CHORREADO. RECUBIERTA CON PTFE/FEP TRAS 1º DESPOLIMERIZADO-CHORREADO
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 6892-1:2010

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,218	18-1, 18-2, 14-1, 14-2

EQUIPO	MÁQUINA PARA ENSAYO DE TRACCIÓN ZWICK ROELL Z100. MEDICIÓN POR VISIÓN. MECATRONICS QC 300.
--------	--

IMAGEN



INCERTIDUMBRE	NORMA UNE-EN ISO 6892-1:2010. (<i>Calculo_Incertidumbre_alargamiento_maquina_treaccion.xlsx</i>)
---------------	---

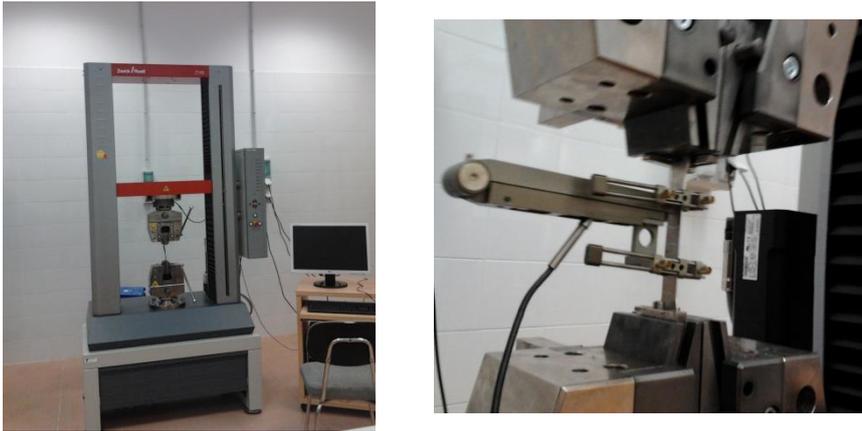
RESULTADO	<p>Las probetas 18-1, 18-2 con PTFE .Las probetas 14-1, 14-2 de PTFE Cuando la fractura en el ensayo de tracción se ha producido fuera de la zona prescrita, el cálculo de A se ha realizado según el ANEXO H de la NORMA ISO 6892-1:2009</p> $A\% = \frac{L_{xy} + 2L_{yz} - L_0}{L_0} \times 100$ <p>El resto de probetas han normalmente, y su A% se ha calculado según:</p> $A\% = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100$			
	CON PTFE [%]		PROVIENEN DE PTFE [%]	
	21,7	22,1	21,2	22,9

RESULTADO	Valor asignado al alargamiento A			
	CON PTFE [%]		PROVIENEN DE PTFE [%]	
	21,9 ± 1,1 (k=2)		23,1 ± 1,1 (k=2)	

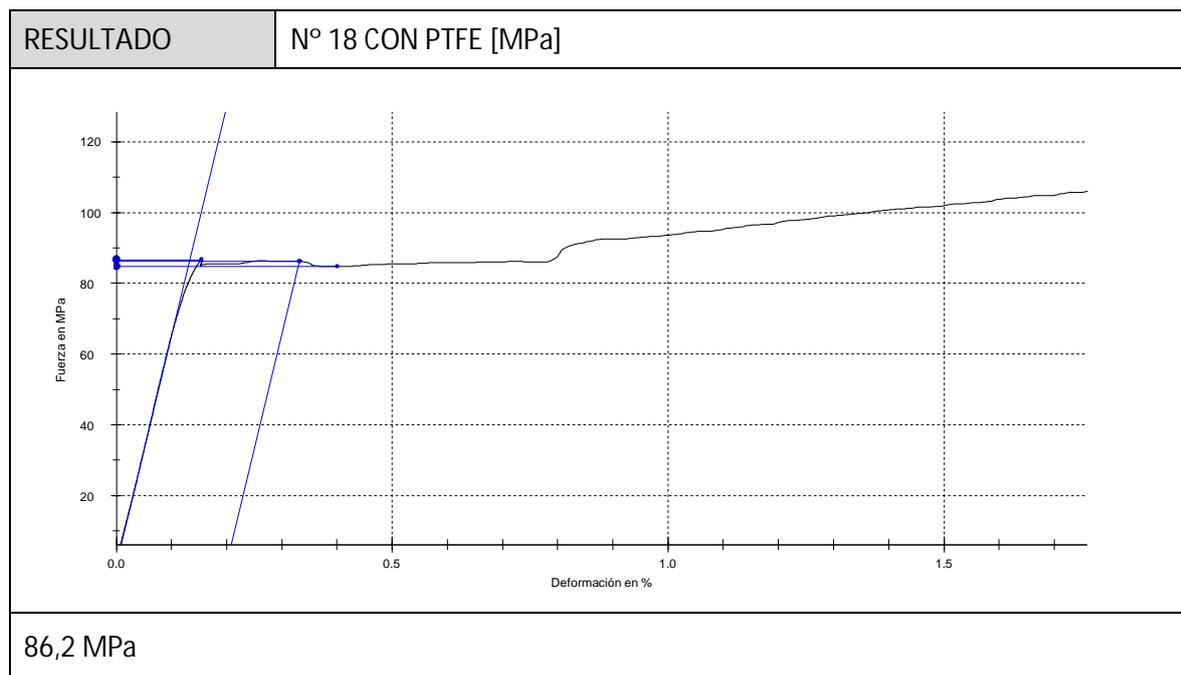
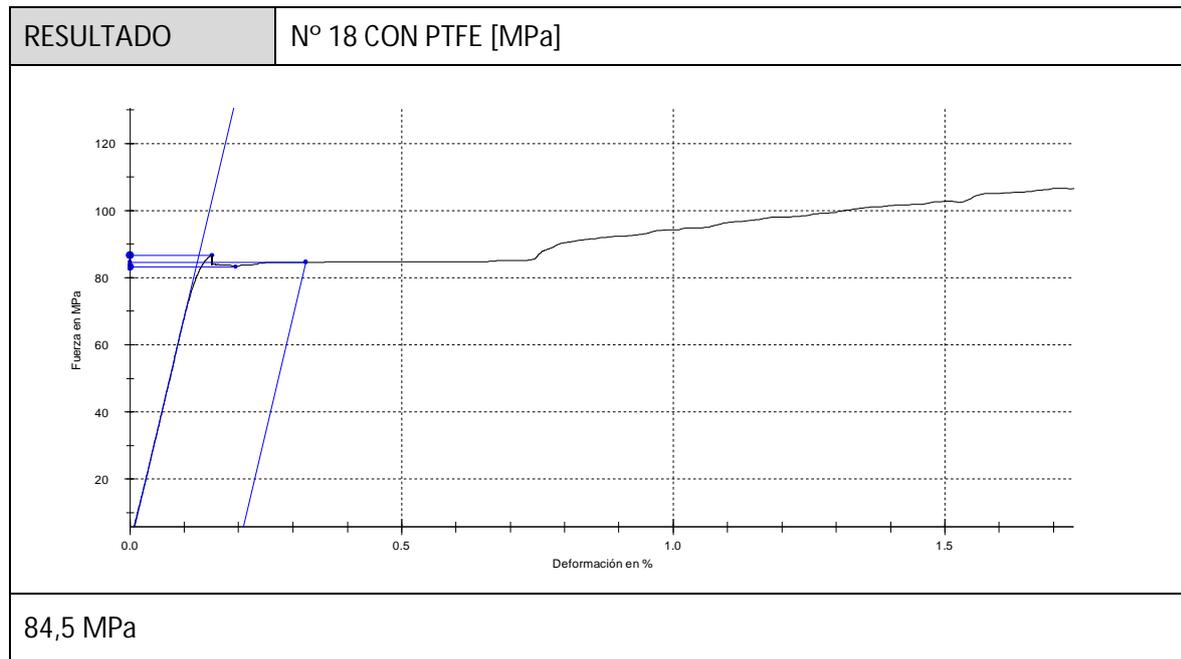
LÍMITE ELÁSTICO CONVENCIONAL

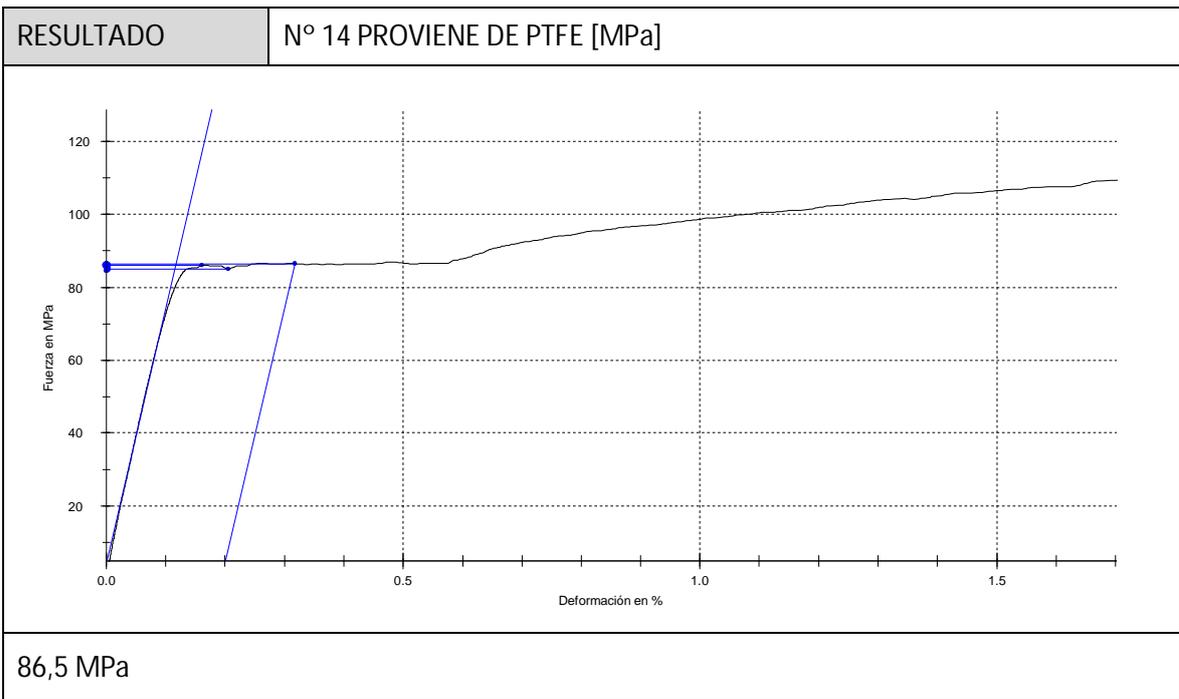
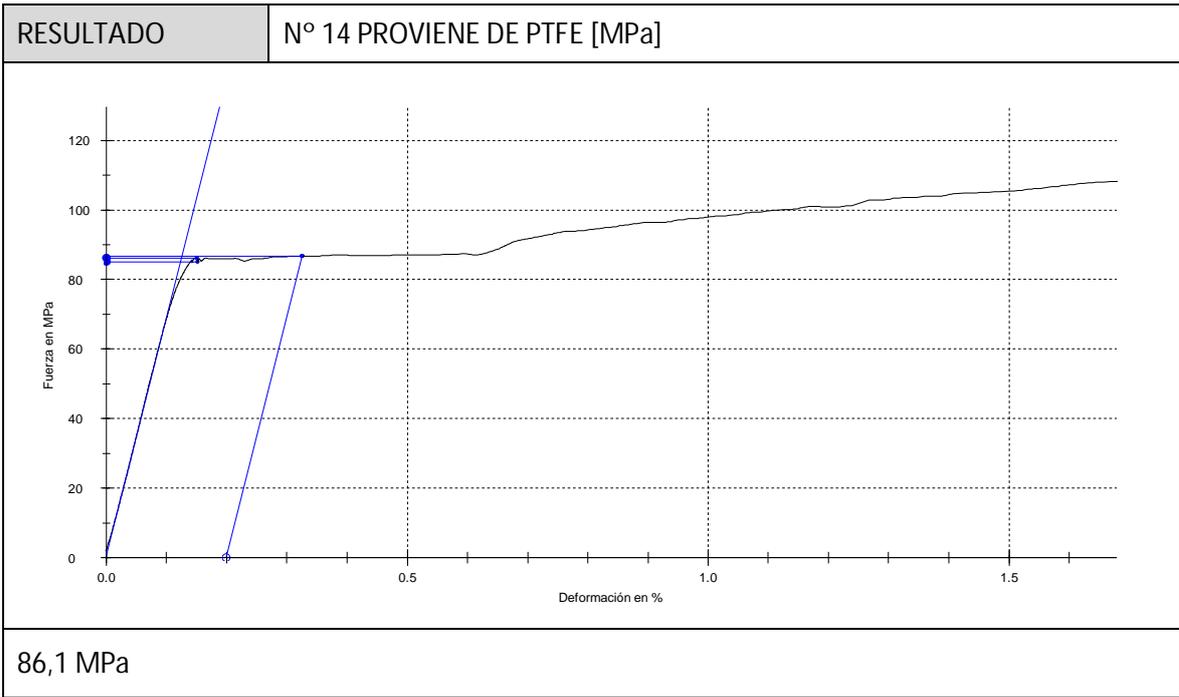
ID. ENSAYO	LÍMITE ELÁSTICO CONVENCIONAL. ENSAYO ES 4. (ES 4. 2D. PB. L.PTFE/FEP)
FECHA	30/07/2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	2º DESPOLIMERIZADO POR LÁSER-CHORREADO. RECUBIERTA CON PTFE/FEP TRAS 1º DESPOLIMERIZADO-CHORREADO
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 6892-1:2010

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,218	18-1, 18-2, 14-1, 14-2

EQUIPO	MÁQUINA PARA ENSAYO DE TRACCIÓN ZWICK ROELL Z100.
IMAGEN	 

INCERTIDUMBRE	GUIA GUM 2010 Y ANEXO J DE LA NORMA ISO 6892-1:2009 <i>Calculo_Incertidumbre_limite_elastico_convencional.xlsx</i>
---------------	---



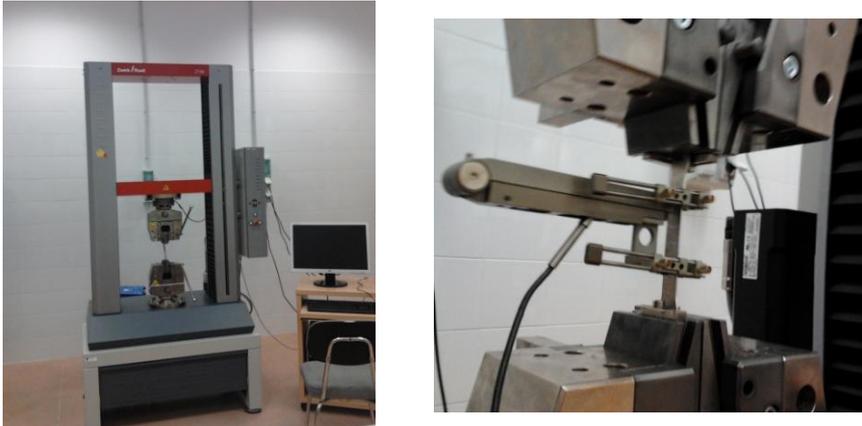
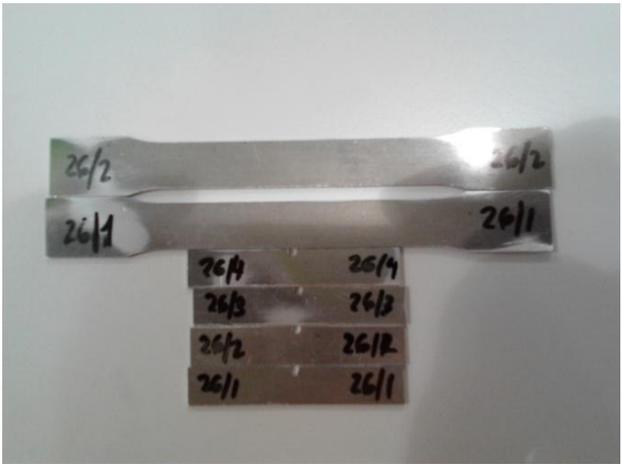


RESULTADO	Valor asignado al límite elástico $R_{p0.2}$
$85,8 \pm 1,3 \text{ MPa (k=2)}$	

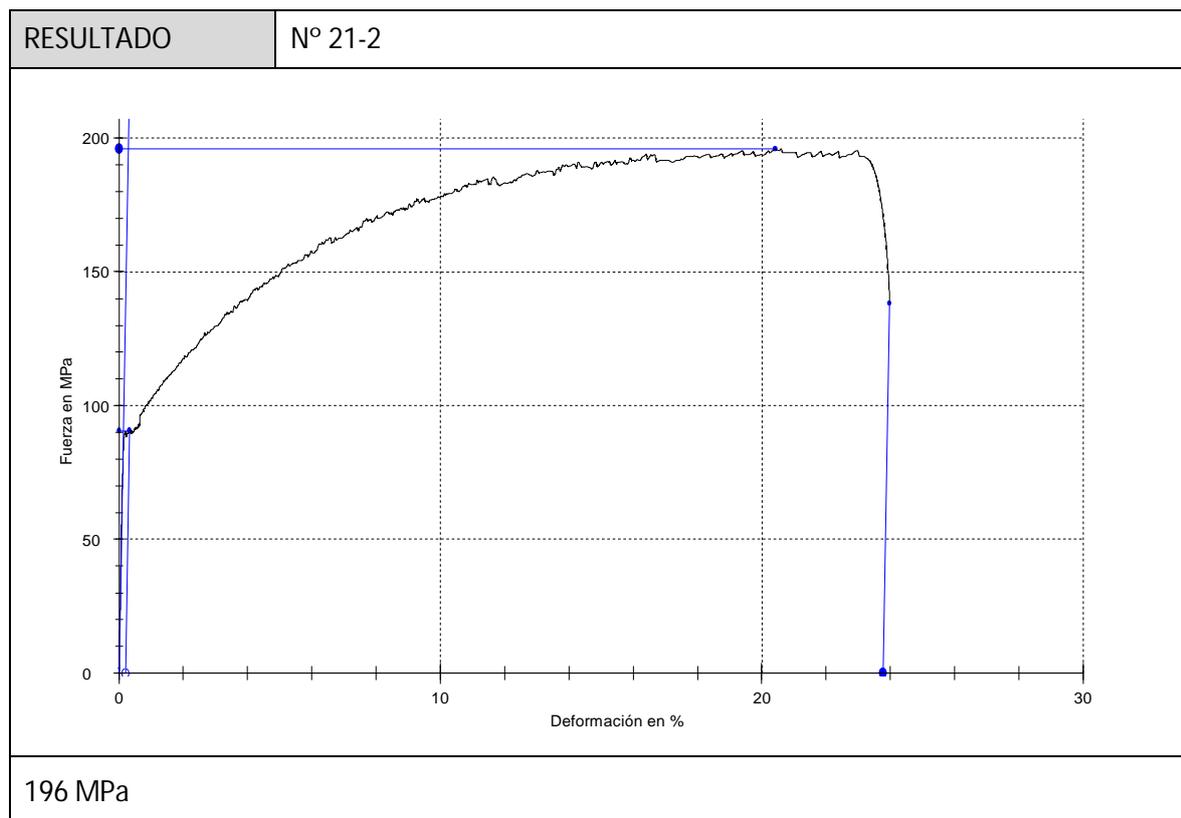
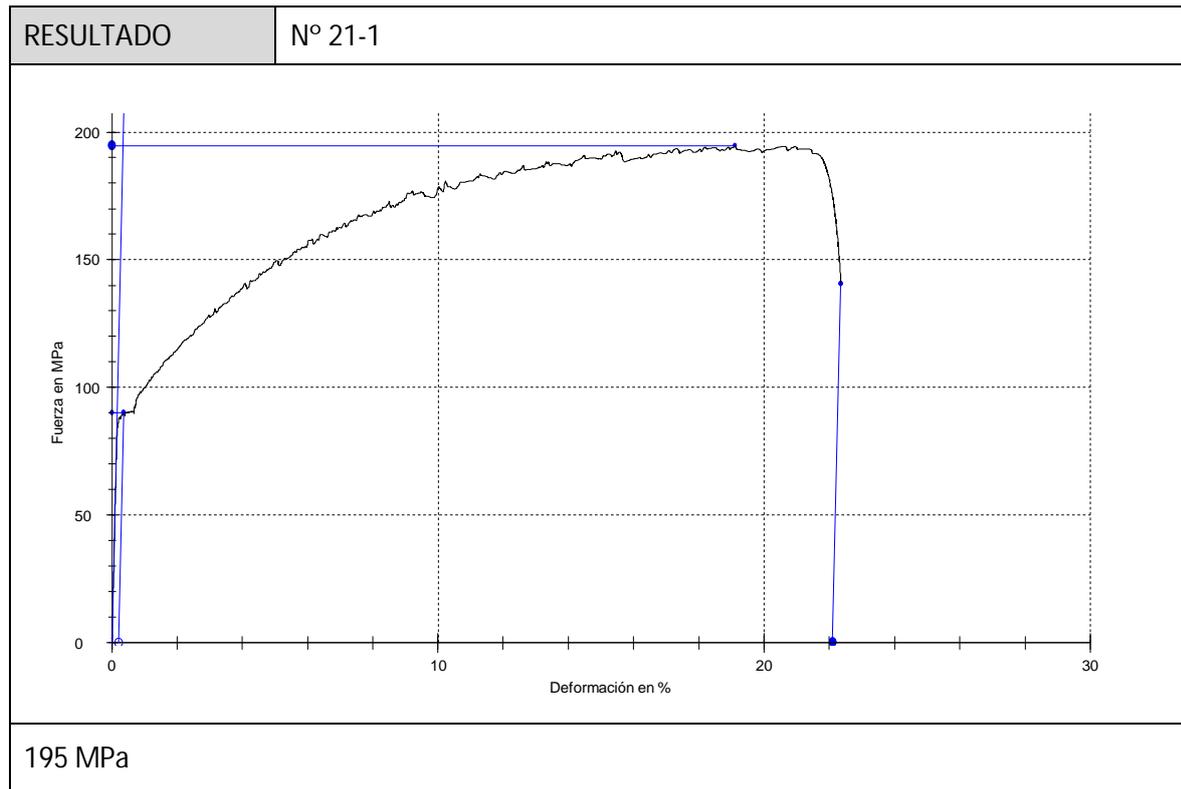
RESISTENCIA A TRACCIÓN

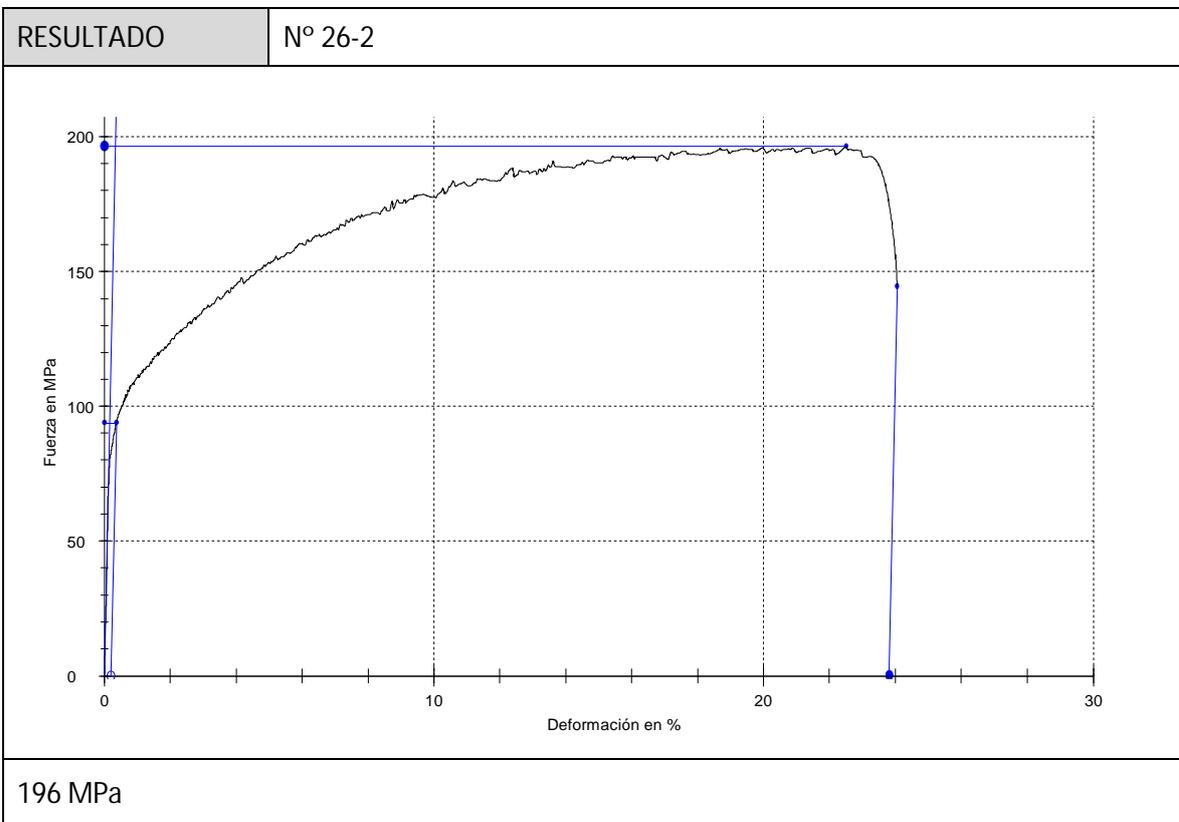
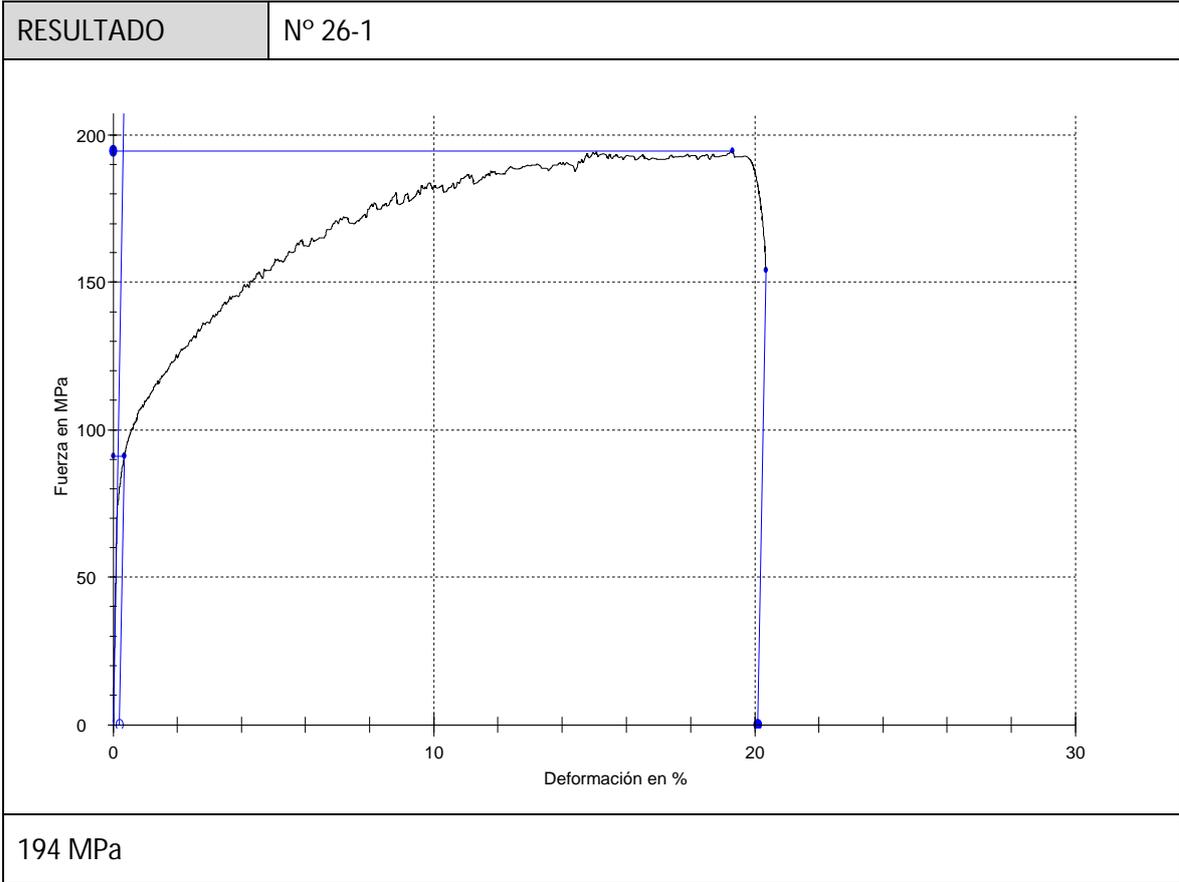
ID. ENSAYO	RESISTENCIA A TRACCIÓN. ENSAYO ES 5. (ES 5 1D. PB. L.PTFE/FEP)
FECHA	11/02/2021 y 03/07/2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	PRMER DESPOLIMERIZADO POR LÁSER - CHORREADA
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 6892-1:2010

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,218	21,26

EQUIPO	MÁQUINA PARA ENSAYO DE TRACCIÓN ZWICK ROELL Z100.
IMAGEN	 

INCERTIDUMBRE	GUIA GUM 2010 Y ANEXO J DE LA NORMA ISO 6892-1:2009 <i>Calculo_Incertidumbre_resistencia_traccion.xlsx</i>
---------------	---



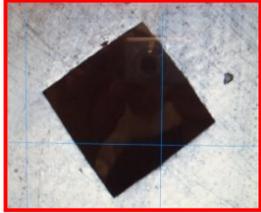


RESULTADO	Valor asignado a La Resistencia a tracción R_m
195,3 ± 1,8 MPa (k=2)	

DUREZA VICKERS

ID. ENSAYO	DUREZA VICKERS ES 7. (ES 7.3D.PB.P.FEP/PTFE)
FECHA	16/10/2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	TERECER DESPOLIMERIZADO POR PIRÓLISIS - CHORREADA
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 6507-1
OBSERVACIONES	Temperatura del ensayo comprendida entre 18 y 25 °C. Todas las probetas han sido pulidas previamente. Las probetas no tienen recubrimiento. Se ha simulado el ciclo de imprimación y polimerizado, en FEP y en PTFE. Remoción por pirólisis

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,218	27

EQUIPO	DURÓMETRO ZWICK/ROELL ZHU250
IMAGEN	  

INCERTIDUMBRE	GUIA GUM 2010 Y ANEXO A DE LA NORMA ISO 6506-1 PROCEDIMIENTO SIN SESGO. MÉTODO 1. <i>Calculo_Incertidumbre_dureza.xlsx</i>
---------------	--

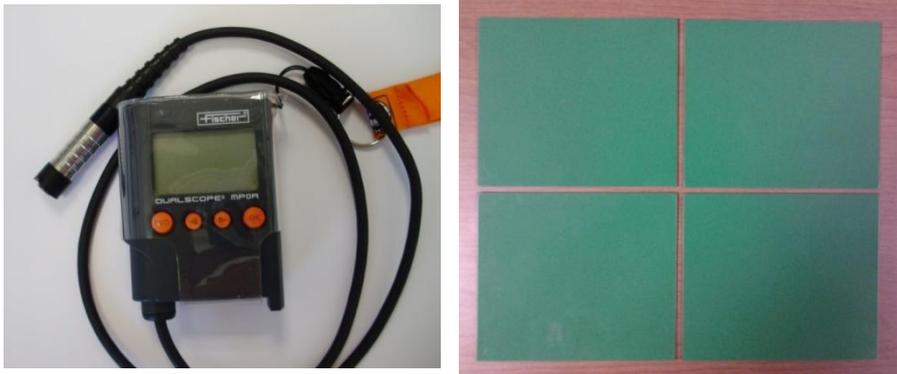
RESULTADO	TERCERA FASE. TERCER DESPOLIMERIZADO				
CON PTFE [HV10]			CON FEP [HV10]		
50,3	50,3	50,3	49,5	50,3	48,9

RESULTADO	Valor asignado a la dureza Vickers	
CON PTFE	CON FEP	
49,6±2,25 HV10 (k=2)	50,3±2,06 HV10 (k=2)	

ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO

ID. ENSAYO	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO. ENSAYO FP2. (FP2. 2R. PL.P/L.FEP)
FECHA	17/01/2012
MATERIAL	CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	SEGUNDA APLICACIÓN FEP
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 2808:2007
OBSERVACIONES	Método de inducción magnética

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,218	9,26,7,28

EQUIPO	FISCHER DUALSCOPE MPOR
IMAGEN	

RESULTADO	PLACA 9
$\bar{X} = 60,4 \mu\text{m}$ $\sigma = 5,66 \mu\text{m}$ $N = 9$ $X_{\min} = 52,3 \mu\text{m}$ $X_{\max} = 70,5 \mu\text{m}$	

RESULTADO	PLACA 26
$\bar{X} = 67,5 \mu\text{m}$ $\sigma = 4,99 \mu\text{m}$ $N = 9$ $X_{\min} = 59,4 \mu\text{m}$ $X_{\max} = 74,2 \mu\text{m}$	

RESULTADO	PLACA 7
$\bar{X} = 53,1 \mu\text{m}$ $\sigma = 2,14 \mu\text{m}$ $N = 9$ $X_{\min} = 50,3 \mu\text{m}$ $X_{\max} = 56,3 \mu\text{m}$	

RESULTADO	PLACA 28
$\bar{X} = 64,2 \mu\text{m}$ $\sigma = 2,72 \mu\text{m}$ $N = 9$ $X_{\min} = 61,3 \mu\text{m}$ $X_{\max} = 68,4 \mu\text{m}$	

RESULTADO	TODAS LAS PLACAS
$\bar{X} = 61,3 \mu\text{m}$ $\sigma = 3,88 \mu\text{m}$ $N = 36$ $X_{\min} = 55,3 \mu\text{m}$ $X_{\max} = 67,4 \mu\text{m}$	

RUGOSIDAD FEP

ID. ENSAYO	RUGOSIDAD FEP. ENSAYO EFP 1. (EFP 1.1R.PL.P/L.FEP)
FECHA	10/10/2011
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO FEP SOBRE CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg2 (EN AW-5251 H34)
ESTADO	PRIMERA APLICACIÓN FEP
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 2808:2007
OBSERVACIONES	Longitud Básica: 0,8 mm. Longitud de Evaluación: 4 mm. Ver ANEXO I para definiciones de los parámetros Ra, Rz y Rq.

PROBETA	Ancho [mm]	Largo [mm]	Espesor [mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,21	9,26,7,28

EQUIPO	FISCHER DUALSCOPE MPOR
IMAGEN	

RESULTADO	PLACA 10. IMPRIMACIÓN FEP		
	Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
	1,61	11,02	2,06
	1,44	8,95	1,80
	2,03	11,77	2,51
	2,13	12,71	2,61

RESULTADO	Valor asignado a la PLACA 10.	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
1,80 \pm 0,33 (k=2)	11,11 \pm 1,60 (k=2)	2,25 \pm 0,38 (k=2)

RESULTADO	PLACA 9.	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,25	1,65	0,33
0,24	1,38	0,30
0,27	1,49	0,35
0,24	1,08	0,28

RESULTADO	PLACA 6	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,18	1,12	0,23
0,24	1,20	0,29
0,29	1,56	0,36
0,23	1,31	0,30

RESULTADO	PLACA 1	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,20	1,09	0,26
0,23	1,62	0,29
0,18	1,04	0,23
0,20	1,03	0,24

RESULTADO	PLACA 7	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,25	1,12	0,31
0,16	0,83	0,20

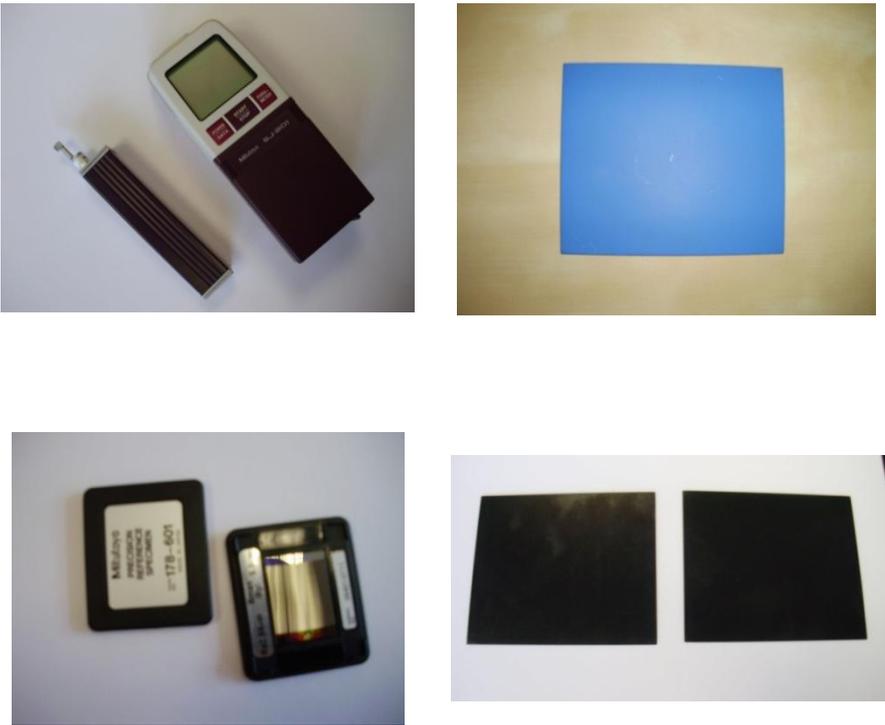
0,23	1,08	0,27
0,18	0,92	0,22

RESULTADO	Valor asignado a las placas con recubrimiento FEP.	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
$0,22 \pm 0,03$ (k=2)	$4,83 \pm 0,65$ (k=2)	$0,28 \pm 0,03$ (k=2)

RUGOSIDAD PTFE

ID. ENSAYO	RUGOSIDAD PTFE. EFP 1.1R.PL.P/L.PTFE
FECHA	29/09/2011
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO PTFE CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	PRIMERA APLICACIÓN PTFE
UBICACIÓN	LABORATORIO DE ENSAYOS MECÁNICOS DESTRUCTIVOS DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
NORMA	UNE-EN ISO 2808:2007
OBSERVACIONES	Longitud Básica: 0,8 mm. Longitud de Evaluación: 4 mm. Ver ANEXO I para definiciones de los parámetros Ra, Rz y Rq.

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,21	15,14,17,24

EQUIPO	FISCHER DUALSCOPE MPOR		
IMAGEN			

RESULTADO	PLACA 15. IMPRIMACIÓN PTFE		
	Ra [μm]	Rz[μm]	Rq[μm]

1,11	7,55	1,43
1,57	8,51	1,92
1,37	8,01	1,74
1,45	9,43	1,90

RESULTADO	Valor asignado a la PLACA 10.	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
$1,38 \pm 0,20$ (k=2)	$8,38 \pm 0,81$ (k=2)	$1,75 \pm 0,23$ (k=2)

RESULTADO	PLACA 14.	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,67	4,73	1,05
0,78	4,15	1,01
0,78	4,69	0,97
0,79	6,47	1,12

RESULTADO	PLACA 17	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,67	5,50	0,91
0,56	3,54	0,71
0,63	3,56	0,77
0,56	3,51	0,69

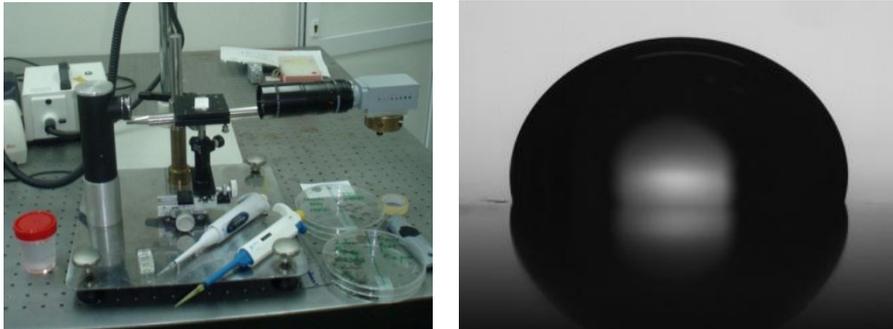
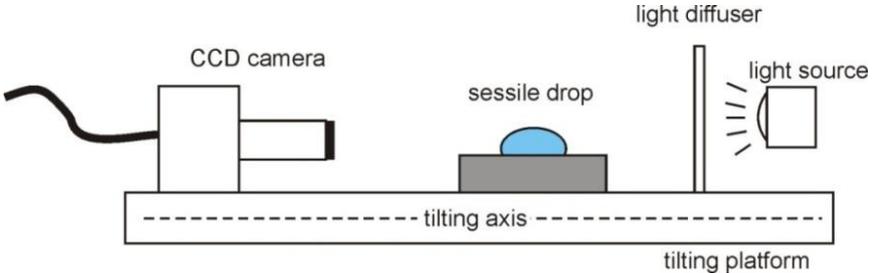
RESULTADO	PLACA 24	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
0,75	4,24	0,92
0,73	6,00	1,00
0,68	4,15	0,86
0,56	4,74	0,76

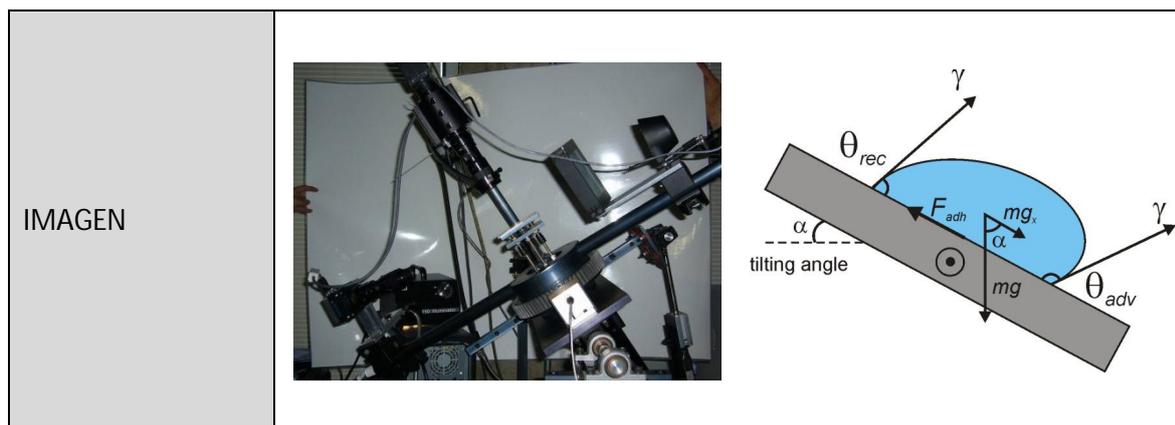
RESULTADO	Valor asignado a las placas con recubrimiento PTFE.	
Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]
$0,63 \pm 0,05$ (k=2)	$4,41 \pm 0,67$ (k=2)	$0,83 \pm 0,08$ (k=2)

ANGULO DE CONTACTO

ID. ENSAYO	ANGULO DE CONTACTO ENSAYO EFP 3.(EFP 3.2R.PL.P/L.PTFE/FEP)
FECHA	9/04/2012
MATERIAL	FLUOROPOLÍMERO FEP Y PTFE SOBRE CHAPA DE ALUMINIO. ALEACIÓN EN Al-Mg ₂ (EN AW-5251 H34)
ESTADO	PRIMERA APLICACIÓN FEP Y PTFE
UBICACIÓN	DEPARTAMENTO DE FÍSICA. UNIVERSIDAD DE GRANADA
NORMA	UNE-EN ISO 2808:2007
OBSERVACIONES	Todas las medidas realizadas en una sala de ambiente controlado a Temperatura entre 20°C y 22°C y Humedad Relativa entre el 40% y el 50%. Las probetas provienen de un primer despolimerizado por pirólisis

PROBETA	Ancho [mm]	Largo[mm]	Espesor[mm]	Nº
	Según norma	Según norma	1,21	15,14,17,24

EQUIPO	CÁMARA: PIXELINK CMOS FIREWIRE OBJETIVO: MELLES GRIOT
IMAGEN	 



PRCESO	ÁNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO. Se depositaron tres gotas de agua desmineralizada miliq de 50 μ l, mediante una micropipeta manual, en diferentes zonas de cada muestra. Todas las medidas realizadas en una sala de ambiente controlado a temperatura entre 20 °C y 22 °C y humedad relativa entre el 40% y el 50%
CÁLCULO	Densidad del líquido 0,99823 g/cm ² . Gravedad local 9,79669 m/s ²
OBSERVACIONES	Software desarrollado por el Dr. Juan A. Holgado Terriza que emplea el algoritmo ASDA-P que digitaliza la imagen del perfil de la gota y lo ajusta a un perfil teórico determinado.

RESULTADO	ANGULO CONTACTO ESTATICO		
	FEP[°]	PTFE[°]	PFA[°]
	104,3±1,7	112,7±1,5	108,8±1,4

PRCESO	ÁNGULO DE CONTACTO DE AVANCE Y RETROCESO. Se depositó una gota de agua desmineralizada MiliQ de 50 μ l en cada muestra. La muestra descansó sobre una plataforma inclinante controlada por un motor, inclinándose a un paso de 0,5°. Todas las medidas realizadas en una sala de ambiente controlado a temperatura entre 20 °C y 22 °C y humedad relativa entre el 40% y el 50%
CÁLCULO	Densidad del líquido 0,99823 g/cm ² . Gravedad local 9,79669 m/s ²
OBSERVACIONES	Los datos de perfil extraídos mediante el software Contacto © se ajustaron a una curva elíptica mediante un cuadernillo de Mathematica. No se requirieron datos de entrada excepto el propio perfil de la gota

RESULTADO	ANGULO CONTACTO AVANCE Y RETROCESO			
	FEP AVANCE[°]	FEP RETROCESO[°]	PTFE AVANCE[°]	PTFE RETROCESO[°]
	107,1±0,8	88,0±3	114,2±0,8	92,5±0,9

ANEXO 4

CRITERIOS DE ASIGNACIÓN DE INCERTIDUMBRE



SPICUM
servicio de publicaciones

Anexo 4

1. Introducción

Los datos recogidos en los registros de los ensayos realizados expresan, en prácticamente todos los casos, el resultado de la lectura y la incertidumbre asociada para un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura $k=2$. Además, los valores asignados han sido obtenidos por la aplicación de la Guía GUM 2010 publicada por el Centro Español de Metrología, CEM y las recomendaciones que contemplan las normas de aplicación, en cada caso.

En este anexo se incluyen los criterios de asignación de incertidumbre para alguno de los ensayos recogidos así como el procedimiento seguido.

Como su la elaboración se ha realizado a través del software "Excel", en el presente anexo se incorporara aquí alguno de los listados obtenidos en dicha aplicación informática para solventar el cálculo de la incertidumbre de la medida. Los equipos y medidas seleccionados han sido:

1. Rugosímetro Mitutoyo SJ-201. Incertidumbre en la lectura de Rugosidad R_a , R_z y R_q
2. Equipo para ensayo de tracción Zwick Roell Z100. Incertidumbre en la determinación del Límite elástico
3. Equipo para ensayo de tracción Zwick Roell Z100. Incertidumbre en la determinación del alargamiento porcentual
4. Micrómetro Mitutoyo N° de serie 6159308. Rango de indicación 0-25 mm. Apreciación milesimal. Incertidumbre en la medida dimensional.
5. Durómetro Zwick/Roell Zhu250 Top. Incertidumbre en la medida de la dureza Vickers.

EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE PARA LA RUGOSIDAD: Ra, Rz, Rq. GUÍA GUM 2010	
	VALORES
Datos	0,49
	0,5
	0,52
	0,54
	DATOS Y CÁLCULOS
n	4
Grados de libertad $v = n - 1$	3
Nivel de confianza p (%)	95
factor de cobertura (k)	2
Suma de valores Σx	2,0500
Suma cuadrática de valores Σx^2	1,0521
Valor medio $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n}$	0,5125
Varianza $\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}$	4,92E-04
Desviación típica $\sigma^* = s = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	0,0222
Incertidumbre de las lecturas (Tipo A), u_{LECT} $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$	0,0111
Incertidumbre asociada al instrumento u_{INSTR}	0,01
Incertidumbre combinada $u_c = \sqrt{u_{LECT}^2 + u_{INSTR}^2}$	0,015
Valor medio \bar{X}	0,51

Incertidumbre total expandida $U = k \times u_c$	$\pm 0,0299$	
VALOR FINAL	\bar{X}	$\pm U$
	0,51	$\pm 0,03 \text{ mm}$

EJEMPLO DE CÁLCULO INCERTIDUMBRE PARA EL LÍMITE ELÁSTICO. GUÍA GUM 2010 Y NORMA UNE-EN ISO 6892-1:2009

	VALORES	
Datos	93,7	
	91,1	
	92,3	
	94,4	
	DATOS Y CÁLCULOS	
n	4	
<i>Grados de libertad $v = n - 1$</i>	3	
<i>Nivel de confianza p (%)</i>	95	
<i>factor de cobertura (k)</i>	2	
Suma de valores Σx	371,50	
Suma cuadrática de valores Σx^2	34509,55	
Valor medio $\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$	92,8750	
Varianza $\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$	2,16E+00	
Desviación típica $\sigma^* = s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	1,4705	
Incertidumbre de las lecturas (Tipo A), $u_{LECTURA}$ $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$	0,7353	
Incertidumbre de la lecturas (Tipo A) en %, $u_{1\%}$	0,7917	
Incertidumbre típica de la fuerza (3000- 4000 N) % $u_{2\%}$	0,06	Según el apartado 1.6.1 del certificado de calibración $u = 0,06\%$
Incertidumbre típica del alargamiento- extensómetro % $u_{3\%}$	0,1	Según apartado 2.7.1 del certificado de calibración. $u = 0,1\%$

Incertidumbre típica de la longitud entre puntos sobre la probeta $u_{4\%}$	0,404	Asociamos a un pie de rey una incertidumbre de 2 veces la división de escala, es decir, $\pm 0,05$ mm. Sobre una lectura de 50 mm supone un 0,2 %. La incertidumbre por reiteración de la medida la estimamos en 0,5%. Total 0,7%. Asumimos una distribución rectangular $u=0,7/\sqrt{3}$
u de lectura de la sección de la probeta $u_{5\%}$	0,387	Asociamos a un micrómetro milesimal una incertidumbre de $\pm 0,004$ mm, incluyendo la reiteración de la medida sobre el espesor nominal de 1,200 supone un 0,67 %. Asumimos una distribución rectangular, luego $u = 0,67/\sqrt{3}$
Incertidumbre combinada $u_{C(\%)} = \sqrt{u_{1\%}^2 + u_{2\%}^2 + u_{3\%}^2 + u_{4\%}^2 + u_{5\%}^2}$	0,976	Anexo J. Estimación Incertidumbre de Medida. UNE-EN ISO 6892-1:2009
Valor medio \bar{X}	92,9	
Incertidumbre total expandida $U = k \times u_{C(\%)}$	1,95%	
VALOR FINAL	\bar{X}	$\pm U$
	92,9	$\pm 1,95 \%$ MPa
	92,9	$\pm 1,8$ MPa

EJEMPLO DE CÁLCULO INCERTIDUMBRE PARA EL ALARGAMIENTO PORCENTUAL. GUÍA GUM 2010 Y NORMA UNE-EN ISO 6892-1:2009	
	VALORES
Datos	23,2
	22,9
	22,6
	22,5
	22,4
	23,2
	DATOS Y CÁLCULOS
n	6
Grados de libertad $v = n - 1$	5
Nivel de confianza p (%)	95
factor de cobertura (k)	2
Suma de valores Σx	136,80
Suma cuadrática de valores Σx^2	3119,66
Valor medio $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n}$	22,80
Varianza $\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}$	1,24E-01
Desviación típica $\sigma^* = s = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	0,3521
Incertidumbre de las lecturas (Tipo A), $u_{LECTURA}$ $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$	0,1438
Incertidumbre extensómetro u_{EXT}	0,2
Incertidumbre de la longitud entre puntos sobre la probeta u_{LONG}	0,5
Incertidumbre combinada $u_c = \sqrt{u_{LECT}^2 + u_{EXT}^2 + u_{LONG}^2}$	0,557

Incertidumbre total expandida $U = k \times u_c$	1,1	
VALOR FINAL	\bar{X}	$\pm U$
	22,8	$\pm 1,1$ (%)

EJEMPLO DE CÁLCULO INCERTIDUMBRE PARA MICRÓMETRO MILESIMAL. GUÍA GUM 2010

	VALORES
Datos	1,211
	1,212
	1,21
	1,21
	1,212
	1,214
	1,213
	1,212
	DATOS Y CÁLCULOS
n	8
<i>Grados de libertad $v = n - 1$</i>	7
<i>Nivel de confianza p (%)</i>	95
<i>factor de cobertura (k)</i>	2
Suma de valores Σx	9,6940
Suma cuadrática de valores Σx^2	11,7467
Valor medio $\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$	1,2118
Varianza $\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$	1,93E-06
Desviación típica $\sigma^* = s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	0,0014
Incertidumbre de las lecturas (Tipo A), $u_{LECTURA}$ $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$	0,0005
Incertidumbre instrumento u_{INST}	0,002
Incertidumbre combinada $u_C = \sqrt{u_{LECT}^2 + u_{INST}^2}$	0,002

Incertidumbre total expandida $U = k \times u_c$	0,0041	
VALOR FINAL	\bar{X}	$\pm U$
	1,212	$\pm 0,004 \text{ mm}$

EJEMPLO DE CÁLCULO INCERTIDUMBRE PARA MEDICIÓN DE DUREZA VICKERS POR UNE-ISO 6507-1:2006.PROCEDIMIENTO SIN SESGO		
	VALORES	
Datos	52,8	
	53,1	
	52,8	
	52,7	
	53,2	
	DATOS Y CÁLCULOS	
n	5	
<i>Grados de libertad $v = n - 1$</i>	4	
<i>Nivel de confianza p (%)</i>	95	
<i>factor de cobertura (k)</i>	2	
Suma de valores Σx	264,60	
Suma cuadrática de valores Σx^2	14002,82	
Valor medio $\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n}$	52,9200	
Varianza $\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}$	4,70E-02	
Desviación típica $\sigma^* = s = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	0,2168	
Incertidumbre típica según el error máximo admisible $u_E = \frac{u_{E,2r} \cdot \overline{x_{CRM}}}{2,8}$ u_E	0,8929	Error admisible $u_{e,2r}$ según la Tabla nº 5 de la norma internacional ISO 6507-2:2005. (CRM significa material de referencia certificado). Patrón de dureza de 100. Suponemos una repetitibilidad del equipo del 2%
Incertidumbre típica de la dureza del patrón $u_{CRM} = \frac{u_{CRM}}{2}$	0,5	Según el certificado de calibración del patrón (CRM) $u_{CRM} = 1$

Incertidumbre típica de la máquina de ensayo de dureza cuando se mide el patrón (CRM) $u_H = \frac{t \times s_H}{\sqrt{n}}$	0,1105	t = 1,14 para n= 5, lecturas del patrón 100, 100,1, 100,3, 99,9, 99,8, s _H = 0,0981
Incertidumbre típica cuando se mide una probeta, incertidumbre de la lectura $u_X = \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$	0,0981	t = 1,14 para n= 5
Incertidumbre combinada $u_C = \sqrt{u_E^2 + u_{CRM}^2 + u_H^2 + u_X^2}$	1,034	Anexo D. Procedimiento sin sesgo. Método 1. UNE-EN ISO 6507-1:2006
Valor medio \bar{X}	52,92	
Incertidumbre total expandida $U = k \times u_C(\%)$	2,067	
VALOR FINAL	\bar{X}	± U
	52,92	± 2,07 HV10



SPICUM
servicio de publicaciones