



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE
MATERIALES**

TRABAJO FINAL DE MASTER

“Aplicación de plasma atmosférico
en tratamiento superficial de metales para utilización
de adhesivos estructurales”

Autor:

ENRIQUE FUSTER SOLIS

Dirigida por:

Dr. David García Sanoguera
Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno

Septiembre 2016

A CARMEN Y ENRIQUE

Agradecimientos.

Quiero agradecer al Dr. David García Sanoguera y al Dr. Octavio Fenollar Gimeno por su magnífica labor y apoyo como directores de este trabajo, así como por la paciencia que han demostrado.

A todos mis compañeros del master de materiales por toda la ayuda prestada, es decir, a todos aquellos que han hecho posible este trabajo.

I.	INTRODUCCIÓN.....	11
1.	MATERIALES.....	13
1.1.	PLASMA	13
1.1.1.	INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DEL PLASMA.....	13
1.1.2.	TIPOS DE MODIFICACIONES SUPERFICIALES GENERADAS POR PLASMA.....	14
1.1.3.	TIPOS DE GENERACIÓN DE PLASMA.....	17
1.1.4.	TECNOLOGÍA DE PLASMA ATMOSFÉRICO	24
1.2.	ACERO	28
1.2.1.	CLASIFICACION.....	29
1.3.	ALUMINIO.....	30
1.3.1.	CARACTERISTICAS	31
1.3.2.	APLICACIONES Y USOS.....	32
1.4.	COBRE	33
1.4.1.	PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS	34
2.	UNIONES ADHESIVAS.....	38
2.1.	INTRODUCCIÓN.....	38
2.2.	MODELOS DE ADHESIÓN.....	40
2.3.	FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA	42
2.4.	MODELOS DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS	44
II.	PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	47
1.	OBJETIVOS.....	49
2.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	50
2.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL ACERO, ALUMINIO Y COBRE TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.	50
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	50
2.3.	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS METALES EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	51

2.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	51
---	----

III. EXPERIMENTAL.....53

1. MATERIALES.....	55
1.1. METALES.....	55
1.1.1. ACERO.....	55
1.1.2. ALUMINIO.....	56
1.1.3. COBRE.....	56
1.2. LIQUIDOS DE CONTACTO	57
1.3. ADHESIVO	57
2. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS.....	58
2.1. TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFERICO.....	58
2.2. PROCESO DE RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.....	60
3. TÉCNICAS DE ENSAYO.....	61
3.1. MAQUINA DE ENSAYOS UNIVERSAL	61
3.2. LUPA ESTEREOSCÓPICA.....	61
3.3. MEDICIÓN ÁNGULOS DE CONTACTO.....	62
3.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES.....	63
3.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).....	65

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....66

1. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO, ALUMINIO Y COBRE MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO Y ATMÓSFERA DE AIRE.....	67
1.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE APLICACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL DE LOS METALES EN ALTMÓSFERA DE AIRE	67
1.1.1. VARIACIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO EN LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMOSFERA DE AIRE	67
1.1.2. VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE	84

2.	ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFERICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DE LOS METALES	97
2.1.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA	98
2.2.	ANÁLISIS DE LAS MORFOLOGÍAS DE LAS SUPERFICIES DE ROTURA DE LAS UNIONES ADHESIVAS ACERO/ACERO, ALUMINIO/ALUMINIO Y COBRE/COBRE	102
3.	ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	121
3.1.	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO MEDIANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS METALICAS TRATADAS EN ATMOSFERA DE AIRE	122
3.2.	ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO	127
V.	CONCLUSIONES.....	134
1.	CONCLUSIONES	135
VI.	REFERENCIAS.....	139
1.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
VII.	APÉNDICES.....	143

I. Introducción

1. MATERIALES

1.1. PLASMA

1.1.1. INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DEL PLASMA

El plasma es un gas ionizado que se caracteriza por su alta energía e inestabilidad y está compuesto de electrones, iones, fotones, átomos y moléculas de gas en cualquier estado de excitación. El nivel energético define el estado físico sólido, líquido o gaseoso. El estado del plasma, también denominado cuarto estado de la materia, constituye más del 99% del universo y presenta una carga eléctrica neta nula. Esto quiere decir que, en el plasma, existen idéntico número de componentes con carga positiva y con carga negativa. Según S. Mukhopadhyay los componentes del plasma incluyen iones de energías comprendidas entre 10-30 eV, electrones entre 0-10 eV, radiación UV con amplitudes de onda entre 200-400 nm y UV en vacío con longitudes de onda inferiores a 200 nm y energías de 3-40 eV. (S. Mukhopadhyay et al. 2009)

Los plasmas se crean por aplicación de energía en el gas constituido por estructuras electrónicas ordenadas y organizadas de las especies (átomos, moléculas), produciéndose así especies e iones excitados. Esta energía puede ser térmica, por corrientes eléctricas o por radiaciones electromagnéticas. Los componentes reactivos que contiene el plasma (iones, neutrones y radicales libres) se forman a partir de procesos de ionización, fragmentación y/o excitación producidos debido a colisiones de los electrones acelerados por el campo eléctrico con otros componentes presentes en el plasma. Durante el estado de plasma tienen lugar una gran variedad de reacciones de disociación y de recombinación, incluso para compuestos químicos sencillos (N. Inagaki et al. 2004, C. Tendero et al. 2005, F. Awaja et al. 2008)

El creciente interés por esta tecnología se debe a que se trata de una técnica de fácil implantación en los procesos industriales y a que no genera ningún tipo

de sustancia nociva para el medio ambiente. Actualmente se está utilizando el plasma para modificar superficialmente cualquier tipo de sustrato, ya que la energía que transporta el gas activado es suficientemente potente para producir una serie de efectos sobre la superficie del mismo que lo modifican y que a continuación explicaremos con más detalle. (G. Borcia et al. 2007, P. Heyse et al. 2007) En el caso que nos ocupa en este estudio, las poliolefinas cuya apolaridad superficial dificulta sus propiedades adhesivas, se está utilizando tecnología de plasma para modificar superficialmente los sustratos poliméricos y así aumentar la humectabilidad y crear una mejora en las propiedades adhesivas. (M. Pascual et al. 2008, V. Fombuena-Borras et al. 2012, O. G. Armagan et al. 2013, O. G. Armagan et al. 2014, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

La actual y óptima implantación de la tecnología de plasma en aplicaciones industriales, es debida principalmente a, por un lado, su carácter ecoeficiente, y por otra parte, a los nuevos procesados. Las restricciones medioambientales impuestas por las legislaciones de varios países dificultan los tratamientos químicos con productos altamente contaminantes. Como se ha visto anteriormente, los tratamientos químicos para la modificación superficial utilizan ácidos fuertes con el inconveniente de generar un residuo en el proceso de producción nocivo para el medio ambiente. (J. K. Park et al. 2003, C. Canal 2008, V. Fombuena-Borras et al. 2012, S. Shahidi et al. 2014) La investigación y desarrollo de nuevos procesos de plasma y de nuevas instalaciones para producirlo (tecnologías de vacío, alta frecuencia, microondas...), también han favorecido su implementación en el mundo industrial. (S. Brzezinski et al. 2009)

1.1.2. TIPOS DE MODIFICACIONES SUPERFICIALES GENERADAS POR PLASMA

El tipo de modificación o reacción depende de la naturaleza de los gases del plasma, el nivel de energía y de la naturaleza del sustrato. Los principales efectos fisicoquímicos que tienen lugar al tratar una superficie sólida ya sea textil, plástica, metálica, etc., mediante el plasma, son el bombardeo, el microarranque de material (etching), polimerización física o química y la modificación superficial, como se puede ver en la Figura 1. (M. J. Shenton et al. 2002, J. Yang et al. 2002, G. Borcia et al. 2004, Y. M. Chung et al. 2004)

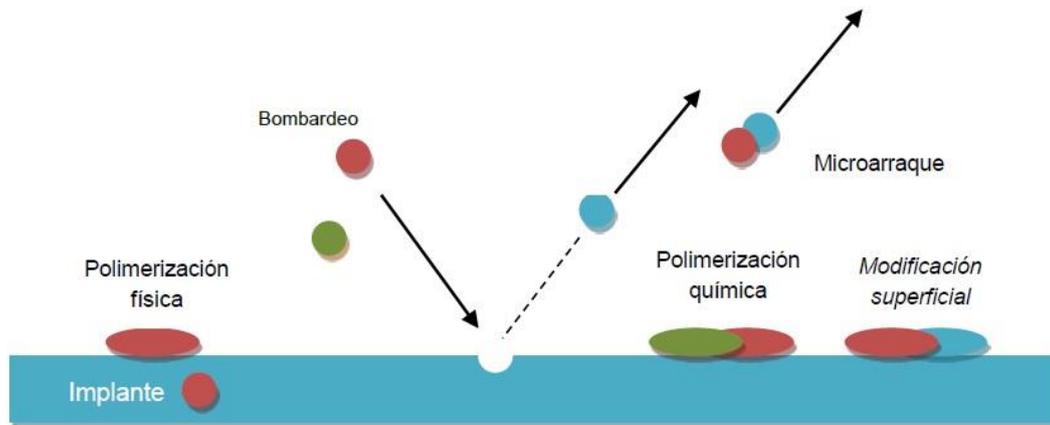


Figura 1.- Efectos de modificación superficial del plasma.

El bombardeo de superficies poliméricas con especies reactivas, como es el caso de la tecnología de plasma, produce la rotura de cadenas poliméricas superficiales. Cuando las especies activas alcanzan la superficie del sustrato, se pueden generar nuevos grupos funcionales por la rotura de la cadena molecular, se pueden producir sustituciones de átomos y/o recombinación. En las modificaciones químicas sobre la superficie polimérica, las especies activas ricas en oxígeno se unen a sitios activos de la molécula polimérica en la superficie, principalmente carbono, formando grupos polares funcionales: carboxilo (-COOH), carbonilo (-CO), hidroxilo (-OH), grupos amino (-NH₂), otros grupos funcionales, que producen la activación de la superficie del sustrato a tratar. Este proceso es difícil de obtener por métodos convencionales. Por lo tanto, la energía libre superficial aumenta de forma considerable. Los radicales libres también pueden producir polimerización y reacciones de entrecruzamiento. La formación de los grupos funcionales depende directamente del estado de plasma, de los parámetros de tratamiento, del gas de trabajo utilizado y de las condiciones de aplicación del tratamiento. Sin embargo, las reacciones que ocurren en la superficie polimérica a tratar son muy complejas y en la mayoría de los casos resultan de la combinación de varios mecanismos de actuación. (N. Y. Cui et al. 2002, H. Wang et al. 2002, A. Anders 2005, C. Borcia et al. 2008) En la superficie del material ocurren fenómenos que conducen la condensación del material ionizado, formándose de esta manera un material en configuración de películas delgadas. (S. U. Norihiro Inagaki, Japan 1996, Y. M. Chung et al. 2004, E. Bozaci et al. 2009, P. M. Martin 2010)

Otro posible efecto del tratamiento de plasma es el denominado microarraque (o *microetching*). Este mecanismo produce la rotura de enlaces covalentes

débiles entre átomos de las capas más externas de la superficie del sustrato. Físicamente produce una microabrasión superficial, que también contribuye a un efecto limpieza. Si el gas utilizado es oxígeno puede producir moléculas oxidadas de bajo peso molecular (LMWOM) en las capas externas del sustrato polimérico. (R. Prat et al. 2000) Debido al bombardeo se forman cráteres que aumentan la rugosidad y que depende fundamentalmente de la masa de los átomos proyectados y de la energía de proyección, siendo variable el efecto de microarranque sobre el material. En materiales metálicos se eliminan los contaminantes orgánicos de la superficie del sustrato realizando en la misma una limpieza. (K. Ogata et al. 2009) En el caso de polímeros, al ser enlaces más débiles, se produce la ruptura de enlaces covalentes presentes en las cadenas poliméricas de la superficie. Esta degradación de la superficie se manifiesta, además con una pérdida de peso. (C. Tendero 2005, S. H. Gao et al. 2009, Z. Q. Gao et al. 2009, V. Fombuena-Borras et al. 2012, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

La plasmapolimerización consiste en depositar una fina capa de espesor inferior a una micra en la superficie. Este proceso puede utilizar cualquier gas monómero o vapor que contenga carbono o sílice. El plasmapolímero se formará a partir de fragmentos que son resultantes de la fragmentación del monómero bajo la influencia del plasma. La variedad de capas de plasmapolímero producidas puede aumentarse si mezclamos el monómero con gases que se utilizan normalmente en procesos de modificación. El resultado será una superficie que combina las ventajas principales del plasmapolímero con la funcionalidad de la superficie modificada por el plasma. (A. T. B. Mitchel Shen 1979) (N. D. Tran et al. 2005, M. F. Dubreuil et al. 2008) (S. U. Norihiro Inagaki, Japan 1996) (G. Odian 2010)

En la activación o funcionalización el proceso cambia la estructura del polímero y su composición elemental en las primeras capas superficiales, permitiendo el anclaje de diferentes grupos funcionales en la superficie, dependiendo del tipo de gas empleado en la generación del plasma y de las condiciones generales del proceso. Los gases que normalmente se utilizan se muestran en la Tabla 1. Estos grupos insertados, ya que modifican la estructura superficial del sustrato, se pueden utilizar para incrementar la adhesión, la humectación, la biocompatibilidad o las propiedades inertes a la superficie. En el caso de la activación se reemplazan a escala superficial átomos por grupos altamente reactivos, cambiando la estructura del polímero y su composición elemental en las primeras capas moleculares. La implantación de grupos funcionales es el proceso más importante del tratamiento con plasma. Las especies presentes en el plasma interaccionan con los grupos químicos de la superficie del sustrato, creando grupos hidroxil (-OH), carbonil (-CO), carboxil (-COOH),

amino (-NH₂) y amido (-NHCO), etc, que modifican las propiedades de la superficie de polímeros de hidrofóbica a hidrofílica, incrementan la adhesión, la humectabilidad y la biocompatibilidad, fenómenos difícilmente aplicables por métodos convencionales. Además, la funcionalización se consigue con tratamientos medioambientalmente eficaces y con nula generación de residuos. (Gancarz 2003, Liu 2003, R. M. Thurston et al. 2007, F. Awaja et al. 2008, A. Hollander et al. 2009, E. Gonzalez et al. 2010)

Tabla 1.- Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma.

GAS	APLICACION
Oxígeno.	Modificación de polímeros, limpieza, desengrasado, e hidrofiliación.
Hidrógeno.	Limpieza de metales, reducción de capas oxidadas.
Gases nobles.	Activación y desengrasado.
Nitrógeno.	Activación de polímeros.
Hidrocarburos, Etileno, Etano, Acetileno, Metano.	Polimerización.
Fluorocarbono.	Hidrofiliación, polimerización.
Si-reactivos orgánicos.	Polimerización.

1.1.3. TIPOS DE GENERACIÓN DE PLASMA

Hay diferentes tecnologías para generar el plasma, y varían según la tecnología empleada en la activación del gas. Los más importantes son: plasma a baja presión o descarga luminiscente, plasma por descarga de corona, plasma por descarga de barrera dieléctrica y plasma atmosférico.

El plasma a baja presión o descarga luminiscente es una tecnología basada en procesado a presiones reducidas, 0,1 a 1 Mbar, por lo que requiere una cámara de vacío, como se observa en el esquema de la Figura 2. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que se necesita potencias de mantenimiento también bajas. Normalmente, primero se realiza el vacío del sistema y posteriormente se introduce el flujo de gases deseado en la cámara de reacción, que se ioniza mediante un generador de alta frecuencia que para disociarlo usa la energía de un campo eléctrico, consiguiéndose de este modo

"el plasma", dependiendo del gas ionizado aparecerá una luz brillante de color azul, rosa, violeta. La modificación superficial sólo afecta a una pequeña capa que varía entre 10 y 100 Angstroms, por lo cual las partículas ionizadas no dañan la superficie del sustrato, solo la modifican pudiendo activarla, limpiarla o polimerizarla. Pueden utilizarse un gran número de gases como oxígeno, nitrógeno, helio y aire. Este método presenta la ventaja de la mayor y mejor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad de todos los sistemas conocidos en la actualidad, debido principalmente a la abundancia de especies reactivas como el oxígeno o el nitrógeno presentes en el aire. (A. X. Wang et al. 2009) Estas especies reactivas inducen a la formación de radicales en las cadenas poliméricas que actúan como puente a la inserción de ciertos grupos en la superficie del polímero. El plasma se forma aplicando una corriente de baja frecuencia, 50 Hz, de radiofrecuencia entre 40 kHz a 13,56 MHz o incluso microondas, GHz, sobre un par de electrodos o sobre series de electrodos. Uno de los inconvenientes del plasma por descarga luminiscente es que se debe trabajar en cámaras con presión reducida, lo que es un inconveniente para poder aplicar esta tecnología a procesos de producción en serie. Además se limita el tamaño de pieza a tratar en función del tamaño de cámara de vacío.

(Z. H. Ma et al. 1999, Drachev 2005, K. N. Pandiyaraj et al. 2008, S. Mukhopadhyay and R. Fanguero 2009, P. Reichen et al. 2009, J. L. Walsh et al. 2010)

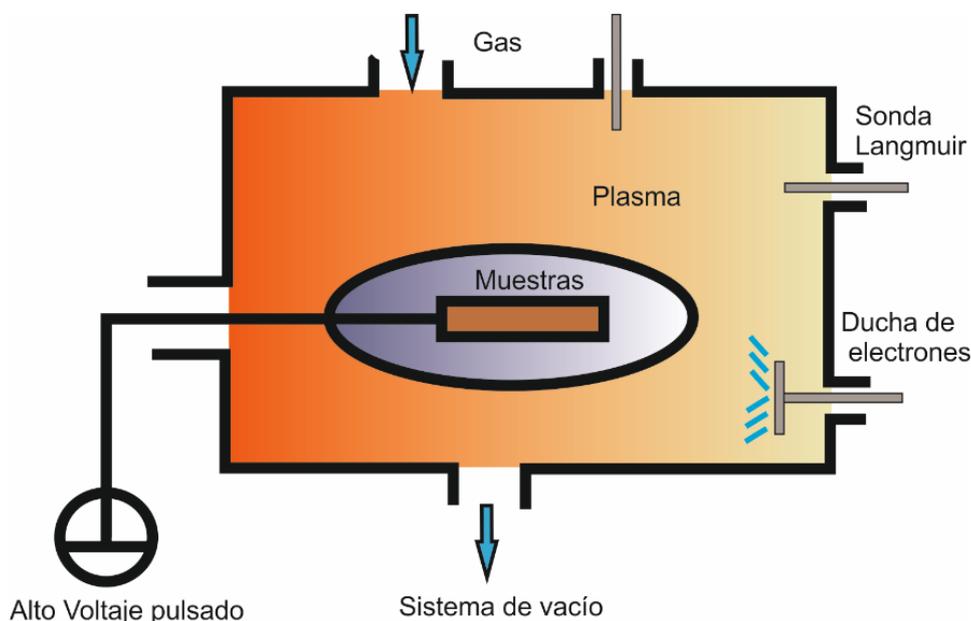


Figura 2.- Principio de funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o plasma a baja presión.

La tecnología del plasma corona se representa en el esquema de la Figura 3. Este tipo de plasma se genera a presiones de gas ligeramente superiores o iguales a la presión atmosférica, aplicando alto voltaje a baja frecuencia en forma de pulsos sobre un par de electrodos cuya configuración puede ser de diversos tipos. Lo más común es encontrar electrodos de diversos tamaños y su tratamiento consiste en una serie de pequeñas descargas de tipo luminoso. El material pasa por dos electrodos uno metálico de alto voltaje, conectado con el sustrato, y otro unido a una toma de tierra en forma de rodillo.

La no homogeneidad en los efectos del tratamiento sobre el sustrato y sus elevados niveles de energía en zonas puntuales, hacen de su empleo una cuestión problemática en la mayoría de los casos ya que produce una degradación sobre la superficie tratada. Además los efectos conseguidos con este tipo de plasma, como puede ser la activación superficial o el aumento de la humectabilidad en la superficie de los polímeros no es tan duradero como en otros procesos de plasma.

Cuando un alto voltaje negativo es aplicado a uno de los electrodos, la descarga es una corona negativa y los iones positivos son acelerados a través del electrodo donde, los electrones secundarios son emitidos y acelerados dentro del plasma. Este movimiento de electrones se conoce como corriente. Colisiones inelásticas ocurren entre estos electrones de alta energía y las partículas pesadas, lo que induce a la creación de especies reactivas químicas.

Los tiempos de duración son tan cortos como el tiempo necesario para crear el arco: cuando cada pulso termina, la descarga se extingue. (S. Sapięha et al. 1993, J. B. Lynch 1999, S. Yang et al. 2004, C. Tendero 2005, M. M. Hossain et al. 2006, M. Zenkiewicz et al. 2009)

El tratamiento con plasma corona se aplica en films, láminas o películas de pequeño espesor, donde la energía es aplicada por un rodillo metálico el cual genera alta tensión y elevada frecuencia. Esta técnica se utiliza como pretratamiento, la cual se aplica al mismo instante que se extruye el material, en la misma línea de trabajo. (J. X. Lei et al. 2001, J. X. Lei et al. 2001, G. Nersisyan et al. 2005)

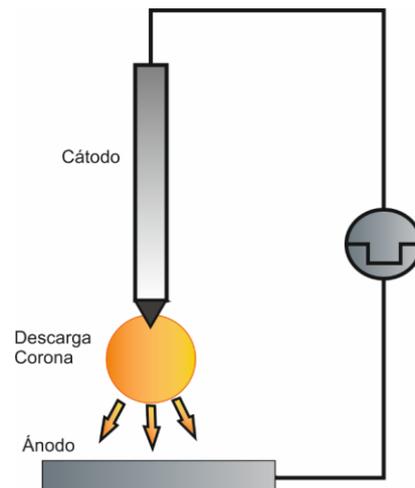


Figura 3.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga corona.

La tecnología de plasma por descarga de barrera dieléctrica se representa esquemáticamente en la Figura 4. En este caso el plasma se forma aplicando un voltaje en forma de pulsos sobre un par de electrodos en los que al menos uno de ellos está cubierto por un material dieléctrico. Aunque también se crean descargas luminosas, estas suponen un avance en cuanto a la uniformidad obtenida con respecto a la generación de plasma mediante descarga corona. También éste es un proceso que se realiza a presión atmosférica. Por otra parte el salto que tiene que realizar el plasma entre los dos electrodos está limitado a unos pocos milímetros. El plasma gas fluye en este salto entre electrodos. La descarga es iniciada por una fuente de energía senoidal o pulsada. (C. Tendero et al. 2005, F. Leroux et al. 2006, R. Kumar et al. 2007, S. Teodoru et al. 2009, U. Stohr et al. 2010, C. Wang et al. 2010)

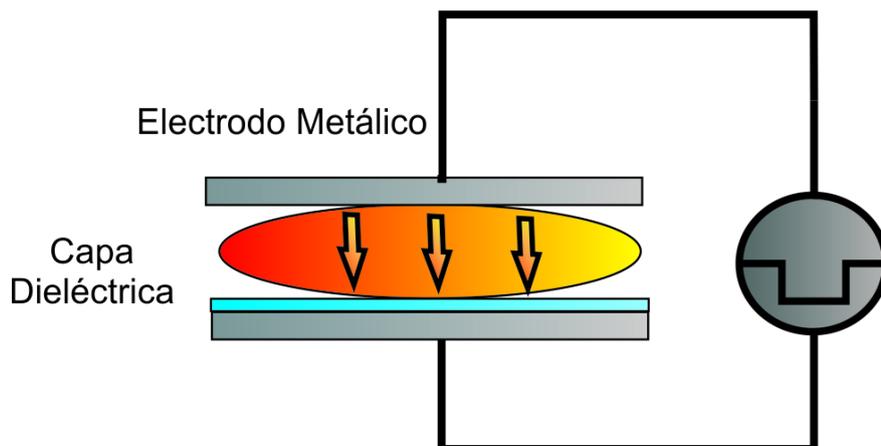


Figura 4.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica.

En la tecnología denominada plasma atmosférico, se trabaja a presión atmosférica trabaja como el de descarga corona, aunque en este caso, los dos electrodos están internos en la boquilla y el plasma se acelera mediante una tobera, hasta llegar a contactar con la pieza, como se observa en la Figura 5. El sistema consiste en dos electrodos concéntricos a través de los cuales el gas fluye. Por aplicación de un alto voltaje, entre 100 y 150 V, el gas es activado.

La ionización del gas existe a partir de que la velocidad del gas es superior a los 12 m/s. La baja fuerza inyectada al gas produce una descarga estable y un arco de transición. Este método produce una descarga con una superficie de acción entre 1,62 mm de anchura entre los dos electrodos concéntricos de aluminio. (C. Tendo et al. 2005, K. Lachmann et al. 2009, Y. Urushihara et al. 2009) Esta tecnología de plasma tiene un potencial casi ilimitado por sus múltiples aplicaciones. Se puede aplicar a distintos materiales como el metal, el tejido, el vidrio o el plástico, con el que se puede tratar el sustrato a nivel superficial para limpiarlo, activar o recubrirlo, es un proceso muy eficaz.

Representa una interesante alternativa desde el punto de vista medioambiental a otro tipo de tratamientos de modificación superficial. El plasma atmosférico limpia, activa y/o recubre una superficie antes de decorar-imprimir, adherir y/o espumar sobre materiales plásticos, vidrios o metales. Debido a las ventajas que aporta esta tecnología como bajos costes de procesado, cortos tiempos de tratamiento y alta flexibilidad porque no necesita cámaras de vacío, es la tecnología a adoptar en el presente trabajo, por lo que se analiza con detalle a continuación. (M. J. Shenton et al. 2002, S. Mukhopadhyay and R. Figueiro 2009, J. Zou et al. 2009)

No se trata de plasma a presión atmosférica, sino que es plasma creado, mantenido y utilizado a la misma presión, evitando cámaras de vacío. La metodología empleada no varía respecto al tratamiento con plasma corona. (M. J. Shenton et al. 2002)

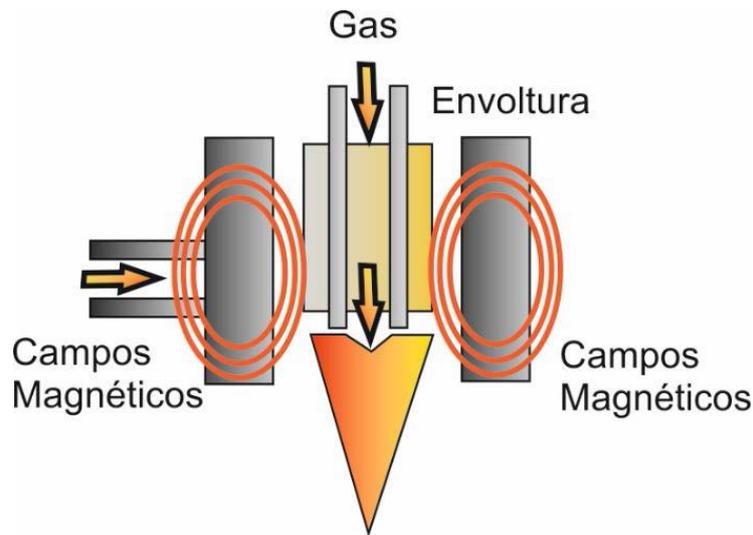


Figura 5.- Principio de funcionamiento de una boquilla de un sistema de plasma atmosférico.

Estas cuatro técnicas se pueden dividir en dos tipos de sistemas de aplicación del plasma en superficies, según la presión existente en la zona donde se genera el plasma: plasma a baja presión y plasma a presión atmosférica.

En el primer caso, se realizan descargas a baja presión, en el que se puede introducir gases como nitrógeno u oxígeno para limpiar o activar las superficies. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que requieren potencias de mantenimiento también bajas. Normalmente, primero se realiza el vacío del sistema y posteriormente se introduce el flujo de gases deseado en la cámara de reacción. Existen máquinas de plasma de vacío de grandes dimensiones para la aplicación industrial, con el inconveniente de tratarse de un tratamiento en discontinuo en el que la producción se ralentiza. (T. M. Ko et al. 1993, N. Saxena et al. 2009)

Por otro lado, el plasma a presión atmosférica, produce descargas eléctricas a presión atmosférica o superior, donde se encuentran gran cantidad de componentes que desarrollan procesos de recombinación proporcionales a las colisiones entre moléculas. Debido a que no es necesario realizar el proceso dentro de una cámara de vacío, el proceso es fácilmente implantable en un proceso productivo ya que permite el trabajo en continuo y una rápida funcionalización de la superficie tratada. (S. Tang et al. 2006, T. H. Chen et al. 2009, M. Keidar et al. 2009, A. Jorda-Vilaplana et al. 2014)

Tabla 2.- Resumen comparativo de las principales características de las distintas técnicas de plasma utilizadas en modificación superficial de polímeros mediante funcionalización.

CARACTERÍSTICAS	TECNOLOGÍA DE PLASMA		
	PLASMA DE BAJA PRESIÓN	PLASMA A PRESIÓN ATMOSFERICA	
	DESCARGA LUMINISCENTE	DESCARGA CORONA	PLASMA ATMOSFÉRICO
Presión de trabajo	Vacío	Atmosférica	Atmosférica
Potencia de trabajo	Bajo voltaje	Alto voltaje	Medio voltaje
Gases empleados	Flexible, N ₂ , O ₂ , principalmente	Aire	Flexible
Temperatura generada	Alta	Puntualmente alta	Baja
Optimización de superficies a tratar	Piezas individuales tamaño pequeño-medio	Film, láminas delgadas, tejido	Todas
Efecto superficial	Arranque de material considerable	Degradación	Alta activación química sin degradación
Automatización Proceso en continuo	NO	SI	SI
Coste del equipo	Muy alto	Bueno	Alto
Funcionalización del sustrato	Óptima Uniforme	No homogéneo Poca durabilidad	Óptima Uniforme
Ecológico	SI	NO, genera O ₃	SI

En la Tabla 2 se resumen comparativamente las principales características de las distintas tecnologías de plasma. (H. R. Yousefi et al. 2003, F. S. Denes et al. 2004, E. Temmerman et al. 2005, K. Turney et al. 2006, Y. L. Zhang et al. 2007, R. Kakei et al. 2010)

En todo caso, sólo se han descrito las técnicas más utilizadas a nivel industrial, siendo el sistema a presión atmosférica objeto de estudio en este trabajo de investigación, por la fácil adaptación de la técnica a los procesos industriales actuales. Es por esto que se va a detallar en mayor profundidad la técnica de plasma a presión atmosférica.

1.1.4. TECNOLOGÍA DE PLASMA ATMOSFÉRICO

Los tratamientos de plasma atmosférico son una de las técnicas más versátiles en cuanto a la modificación superficial de polímeros. Este tratamiento mejora el comportamiento hidrofílico de las superficies poliméricas favoreciendo procesos adhesión, recubrimientos, imprimaciones, etc... El tratamiento de plasma atmosférico genera la creación de grupos polares (-COOH, -OH) que incrementan la energía superficial y la humectabilidad, favoreciendo los procesos de adhesión. *(J. Abenojar et al. 2009)*

La tecnología del plasma atmosférico es una herramienta muy útil en la industria, sobre todo por su fácil implementación y automatización en distintos procesos tecnológicos. Esta tecnología no utiliza tratamientos químicos y se aplica sin interrumpir los procesos de fabricación existentes en el producto, esto facilita su aplicación tecnológica al ser económico, utilizar métodos innovadores y ser una tecnología ecoeficiente. *(Y. J. Hwang et al. 2003, A. Baltazar-Y-Jimenez et al. 2007)*

Los plasmas atmosféricos, habitualmente, son generados por energía eléctrica. El campo eléctrico transmite energía a la nube electrónica del gas activado, creándose un mayor movimiento de las especies cargadas. Esta energía existente en las especies de la nube electrónica se transmite a otras especies neutras del gas debido a las colisiones producidas. Estas colisiones siguen una ley de probabilidad y pueden dividirse en colisiones elásticas e inelásticas. En el primer tipo, no existe intercambio de energía interna con las especies neutras, pero aumenta ligeramente la energía cinética. En el segundo tipo, la energía electrónica es suficientemente alta para que las colisiones modifiquen las estructuras electrónicas de las especies neutras y el resultado de la creación de especies o iones excitados, debido a las colisiones, es ligeramente energético. *(C. Tendero et al. 2005, E. Gonzalez and R. F. Hicks 2010)* Algunos autores han demostrado que estos efectos se deben al aumento de la energía libre superficial de las superficies poliméricas tratadas, provocado por un aumento de los contenidos de oxígeno en la misma. Además el tratamiento de plasma atmosférico produce una modificación de la rugosidad superficial del polímero, que depende de las condiciones de aplicación del tratamiento. *(P. Esena et al. 2005, P. Esena et al. 2007, Leroux F et al. (2008), J. Abenojar et al. 2009)*

Los distintos efectos producidos por el plasma atmosférico en polímeros de distinta naturaleza se realizan mediante el análisis de la polaridad superficial y sus efectos en la superficie del sustrato, en función de la estructura y composición química del polímero tratado con plasma atmosférico. *(R. Gesche et al.*

2005, C. Borcia et al. 2008) Una de las aplicaciones de esta tecnología es su utilidad como pretratamiento de una superficie mediante el plasma atmosférico, que sirve para aumentar la energía superficial del sustrato tratado. Esto permite la mejora de la capacidad receptiva del sustrato, facilitando procesos como la impresión, la adhesión, biocompatibilidad o la aplicación de recubrimientos. En la actualidad el tratamiento de plasma atmosférico se utiliza en todos los campos industriales, obteniendo resultados eficaces e innovadores, además de ser un proceso seguro, ecológico y con un nivel óptimo de calidad en sus aplicaciones. (R. M. Thurston et al. 2007)

La mayor parte de las especies excitadas tienen un tiempo de vida corto, emitiendo fotones hasta llegar al estado fundamental pero existen especies “metaestables”, que además de estar en estado excitado, tienen un largo tiempo de vida, porque su descomposición en forma de radiación, no permite que salga de este respectivo estado, descomposición que solo puede ocurrir si existe una transferencia de energía debida a las colisiones. Estas especies “metaestables” son aquellas que chocan contra la superficie del sustrato y lo activan superficialmente. (K. Yamada et al. 2003, C. Huang et al. 2010)

El sistema mecánico consiste en hacer pasar el sustrato por la boquilla a una velocidad y distancia determinada, como se observa en la Figura 6. Dentro de la tobera se produce una descarga eléctrica controlada. Mediante un chorro de aire dirigido a la descarga se separan los componentes reactivos del arco voltaico y salen fuera mediante la tobera. La alta tensión necesaria para la generación del plasma permanece en el interior de la tobera. (Gancarz 2003, Y. X. Duan et al. 2007)

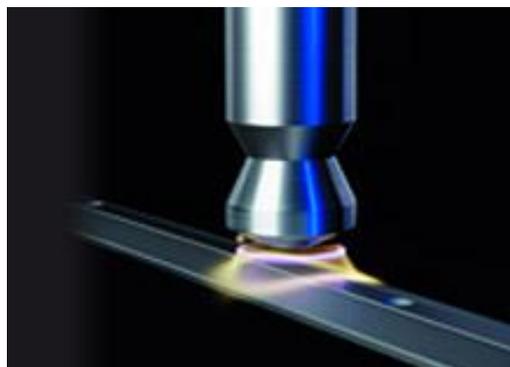


Figura 6.- Tratamiento del plasma atmosférico en superficies distintas “PLASMA TREAT”, GmbH.

El tratamiento de plasma en general dota a las piezas de una estabilidad química mayor que otros tratamientos de modificación superficial, ya que las piezas tratadas con plasma pueden ser almacenadas durante una semana o más en desecadores. Esto es debido a que la recuperación hidrofóbica no se realiza tan rápidamente en los tratamientos de plasma como en otros procesos químicos o fotopolimerizaciones. El objetivo es producir la activación de la superficie del material con el fin de hacerlo más receptivo a tintas, adhesivos, capas protectoras y otros, y así estos podrán penetrar mejor en la superficie de la capa activada. Es un equipo barato, limpio y fácilmente adaptable a procesos en línea. *(S. U. Norihiro Inagaki, Japan 1996)*

Esta técnica se utiliza en sectores como el del juguete, donde el polipropileno y otros materiales poliméricos tratados con plasma utilizan sistemas de coloración que son ecológicos, no tóxicos, evitando disolventes y metales pesados, utilizando para ello tintas a base de agua. El sector del envase también utiliza este tipo de tratamiento para la impresión en tapones, así como la industria médica lo utiliza para la impresión en materiales transparentes, como pueden ser, jeringuillas, tubos de ensayo, vasos de precipitados y otros utensilios médicos utilizados en laboratorios de investigación. En el sector de la electrónica encuentra una de sus mayores aplicaciones en planchas, realizando microlimpiezas y activación de circuitos impresos antes de la aplicación del recubrimiento de conformación, así como, muchas otras aplicaciones como el tratamiento de DVD y CD para mejorar la adherencia de la capa. *(G. Bonizzoni et al. 2002, E. R. Ionita et al. 2009, S. Shahidi et al. 2014)*

Los efectos del plasma atmosférico en las propiedades de adhesión de films poliméricos, mejoran de forma considerable al aumentar la energía superficial después de realizar el tratamiento con plasma. Los procesos de activación superficial son producidos por una oxidación eficiente surgiendo diferentes grupos carboxilos e hidroxilos en la superficie tratada. El aumento de la cantidad de grupos funcionales conteniendo oxígeno en la superficie del sustrato, aumenta la energía libre y la polaridad, mejorando la capacidad de adhesión de la superficie tratada. Junto con los cambios de topografía superficial, se consigue un aumento de la hidrofiliidad o mojabilidad del sustrato polimérico. *(M. D. Green et al. 2002, Y. M. Chung et al. 2004, M. Noeske et al. 2004, S. J. Park et al. 2005, C. Q. Wang et al. 2006, C. S. Ren et al. 2008, Y. Takemura et al. 2008, M. Moreno-Couranjou et al. 2009)*

En materiales termoplásticos para envases voluminosos, se ha propuesto una nueva forma de utilizar el plasma cuando no es posible trabajar en vacío. Las condiciones de trabajo del plasma son a menor presión y temperatura logrando la misma hidrofiliidad sin producir problemas en el sustrato. Los polímeros a los

que se les ha aplicado esta técnica son el polietileno, el polipropileno, poliamida, policarbonato los cuales han obtenido resultados muy buenos. (R. Gesche et al. 2005)

En el campo de la medicina, se utiliza desde la fabricación de envases estériles como para fabricar aparatos que mantienen la vida del paciente. (C. Borcia et al. 2008) Desde hace años se fabrican membranas para la fabricación de máquinas de corazón y pulmón y la seguridad de higiene y esterilización la cumplen gracias al tratamiento con plasma atmosférico. Los envases de material médico esterilizan con plasma atmosférico, donde se eliminan todos los gérmenes. (K. T. Lee et al. 2009) Gorgieva y col activan superficialmente una malla de polipropileno pretratado con plasma atmosférico para activar su superficie y facilitar la adhesión de moléculas de gel, mejorando el contacto físico con la fase-gel en la formación de andamios para el tratamiento de heridas. (S. Gorgieva et al. 2015) Labay y col, desarrollan tejidos inteligentes de polipropileno y poliamida, tratados con plasma atmosférico para aplicaciones medicofarmacéuticas. (C. Labay et al. 2010) la activación superficial permite una mayor hidrofiliadad con disoluciones de fármacos.

Otras investigaciones mejoran la adhesión superficial del polipropileno mediante plasma con atmósfera de helio para facilitar la unión de células o proteínas en aplicaciones médicas. (N. Gomathi et al. 2009) La cerámica dental también se trata con plasma atmosférico para mejorar su adhesión con resinas dentales. (G.-J. Han et al. 2012)

Otras aplicaciones de la técnica son el desengrasado de las láminas de aluminio, producto de las grandes laminadoras de aluminio. La estuchería o cajas plegables de calidad es otra gran aplicación dentro del mundo del tratamiento por plasma, aunque se lleva el número uno el sector del automóvil, donde se tratan desde parachoques, salpicaderos, piezas del habitáculo, pegado de faros, hasta gomas de estanqueidad. (K. Bewilogua 2009, C. W. Kan et al. 2009)

Al fin y al cabo, el pretratamiento se aplica a todo aquel proceso de pegado entre materiales de distinta naturaleza como pueda ser polimérico-metálico, polimérico-polimérico, cerámico-polimérico, etc. y limpieza de superficies, del tipo que sean. Es destacable la aplicación del tratamiento a materiales poliméricos, materiales altamente consumibles, como las poliolefinas, y en concreto el polipropileno. Este material se utiliza cada vez más en el sector del automóvil gracias a la mejora que aporta el tratamiento a la adhesión de este con otros materiales poliméricos utilizados en el sector.

1.2. ACERO

El término acero sirve comúnmente para denominar, en ingeniería metalúrgica, a una mezcla de hierro con una cantidad de carbonovariante entre el 0,03 % y el 2,14 % en masa de su composición, dependiendo del grado. Si la aleación posee una concentración de carbono mayor al 2,14 % se producen fundiciones que, en oposición al acero, son mucho más frágiles y no es posible forjarlas sino que deben ser moldeadas.

No se debe confundir el acero con el hierro, que es un metal duro y relativamente dúctil, con diámetro atómico (dA) de 2,48 Å, temperatura de fusión de 1535 °C y punto de ebullición 2740 °C. Por su parte, el carbono es un no metal de diámetro menor (dA = 1,54 Å), blando y frágil en la mayoría de sus formas alotrópicas (excepto en la forma de diamante). La difusión de este elemento en la estructura cristalina del anterior se logra gracias a la diferencia en diámetros atómicos, formándose un compuesto intersticial.

La diferencia principal entre el hierro y el acero se halla en el porcentaje del carbono: el acero es hierro con un porcentaje de carbono de entre el 0,03 % y el 1,075 %, a partir de este porcentaje se consideran otras aleaciones con hierro.

Cabe destacar que el acero posee diferentes constituyentes según su temperatura, concretamente, de mayor a menor dureza, perlita, cementita y ferrita; además de la austenita (para mayor información consultar el artículo Diagrama Hierro-Carbono).

El acero conserva las características metálicas del hierro en estado puro, pero la adición de carbono y de otros elementos tanto metálicos como no metálicos mejora sus propiedades físico-químicas.

Existen muchos tipos de acero en función del elemento o los elementos aleantes que estén presentes. La definición en porcentaje de carbono corresponde a los aceros al carbono, en los cuales este no metal es el único aleante, o hay otros pero en menores concentraciones. Otras composiciones específicas reciben denominaciones particulares en función de múltiples variables como por ejemplo los elementos que predominan en su composición (aceros al silicio), de su susceptibilidad a ciertos tratamientos (aceros de cementación), de alguna característica potenciada (aceros inoxidable) e incluso en función de su uso (aceros estructurales). Usualmente estas aleaciones de hierro se engloban bajo la denominación genérica de aceros especiales, razón por la que aquí se ha adoptado la definición de los comunes o "al carbono" que además de ser los primeros fabricados y los más empleados, sirvieron de base para los demás.

Los dos componentes principales del acero se encuentran en abundancia en la naturaleza, lo que favorece su producción a gran escala. Esta variedad y disponibilidad lo hace apto para numerosos usos como la construcción de

maquinaria, herramientas, edificios y obras públicas, contribuyendo al desarrollo tecnológico de las sociedades industrializadas. A pesar de su densidad (7850 kg/m³ de densidad en comparación a los 2700 kg/m³ del aluminio, por ejemplo) el acero es utilizado en todos los sectores de la industria, incluso en el aeronáutico, ya que las piezas con mayores sollicitaciones (ya sea al impacto o a la fatiga) solo pueden aguantar con un material dúctil y tenaz como es el acero, además de la ventaja de su relativo bajo costo.

1.2.1. CLASIFICACION

Según el modo de fabricación

- Acero eléctrico.
- Acero fundido.
- Acero calmado.
- Acero efervescente.
- Acero fritado.

Según el modo de trabajarlo

- Acero moldeado.
- Acero laminado.

Según la composición y la estructura

- Aceros ordinarios.
- Aceros aleados o especiales.

Los aceros aleados o especiales contienen otros elementos, además de carbono, que modifican sus propiedades. Éstos se clasifican según su influencia:

- Elementos que aumentan la dureza: fósforo, níquel, cobre, aluminio. En especial aquellos que conservan la dureza a elevadas temperaturas: titanio, vanadio, molibdeno, wolframio, cromo, manganeso y cobalto.
- Elementos que limitan el crecimiento del tamaño de grano: aluminio, titanio y vanadio.
- Elementos que determinan en la templabilidad: aumentan la templabilidad: manganeso, molibdeno, cromo, níquel y silicio. Disminuye la templabilidad: el cobalto.

- Elementos que modifican la resistencia a la corrosión u oxidación: aumentan la resistencia a la oxidación: molibdeno y wolframio. Favorece la resistencia a la corrosión: el cromo.
- Elementos que modifican las temperaturas críticas de transformación: Suben los puntos críticos: molibdeno, aluminio, silicio, vanadio, wolframio. Disminuyen las temperaturas críticas: cobre, níquel y manganeso. En el caso particular del cromo, se elevan los puntos críticos cuando el acero es de alto porcentaje de carbono pero los disminuye cuando el acero es de bajo contenido de carbono.

Según los usos

- Acero para imanes o magnético.
- Acero autotemplado.
- Acero de construcción.
- Acero de corte rápido.
- Acero de decoletado.
- Acero de corte.
- Acero indeformable.
- Acero inoxidable.
- Acero de herramientas.
- Acero para muelles.
- Acero refractario.
- Acero de rodamientos.

1.3. ALUMINIO

El aluminio es un elemento químico, de símbolo Al y número atómico 13. Se trata de un metal no ferromagnético. Es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. Los compuestos de aluminio forman el 8 % de la corteza de la tierra y se encuentran presentes en la mayoría de las rocas, de la vegetación y de los animales. En estado natural se encuentra en muchos silicatos (feldespatos, plagioclasas y micas).

Como metal se extrae únicamente del mineral conocido con el nombre de bauxita, por transformación primero en alúmina mediante el proceso Bayer y a continuación en aluminio metálico mediante electrólisis. Este metal posee una combinación de propiedades que lo hacen muy útil en ingeniería de materiales, tales como su baja densidad (2700 kg/m³) y su alta resistencia a la corrosión.

Mediante aleaciones adecuadas se puede aumentar sensiblemente su resistencia mecánica (hasta los 690 MPa). Es buen conductor de la electricidad y del calor, se

mecaniza con facilidad y es muy barato. Por todo ello es desde mediados del siglo XX el metal que más se utiliza después del acero.

Fue aislado por primera vez en 1825 por el físico danés H. C. Oersted. El principal inconveniente para su obtención reside en la elevada cantidad de energía eléctrica que requiere su producción. Este problema se compensa por su bajo coste de reciclado, su extendida vida útil y la estabilidad de su precio.

1.3.1. CARACTERÍSTICAS

Características físicas

El aluminio es un elemento muy abundante en la naturaleza, solo aventajado por el oxígeno y el silicio. Se trata de un metal ligero, con una densidad de 2700 kg/m^3 , y con un bajo punto de fusión ($660 \text{ }^\circ\text{C}$). Su color es blanco y refleja bien la radiación electromagnética del espectro visible y el térmico. Es buen conductor eléctrico (entre 35 y $38 \text{ m}/(\Omega \text{ mm}^2)$) y térmico (80 a $230 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

Características mecánicas

Es un material blando (escala de Mohs: 2-3-4) y maleable. En estado puro tiene un límite de resistencia en tracción de $160\text{-}200 \text{ N/mm}^2$ ($160\text{-}200 \text{ MPa}$). Todo ello le hace adecuado para la fabricación de cables eléctricos y láminas delgadas, pero no como elemento estructural. Para mejorar estas propiedades se alea con otros metales, lo que permite realizar sobre él operaciones de fundición y forja, así como la extrusión del material. También de esta forma se utiliza como soldadura.

Características químicas

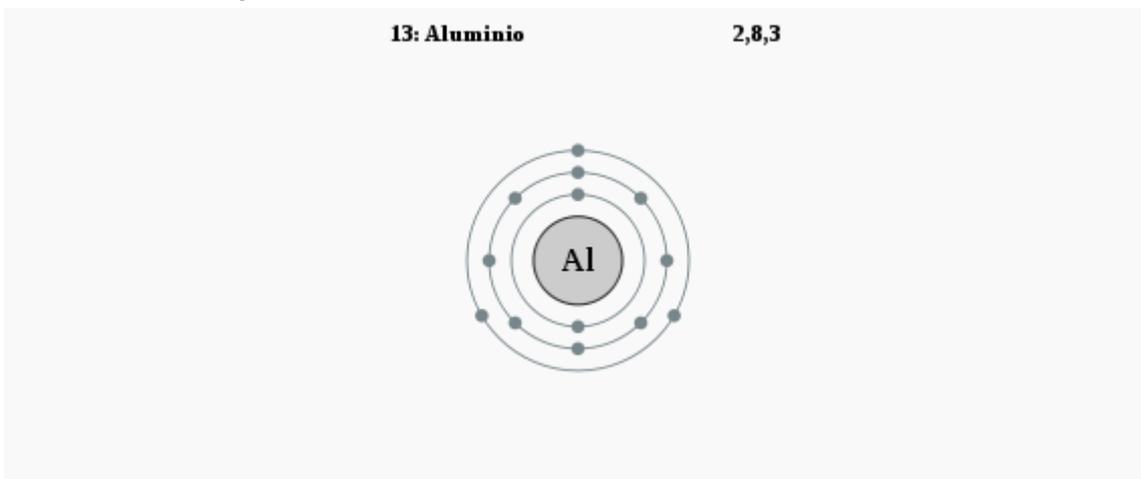


Figura 7.- Característica química del aluminio

Estructura atómica del aluminio.

La capa de valencia del aluminio está poblada por tres electrones, por lo que su estado normal de oxidación es III. Esto hace que reaccione con el oxígeno de la atmósfera formando con rapidez una fina capa gris mate de alúmina Al_2O_3 , que recubre el material, aislándolo de ulteriores corrosiones. Esta capa puede disolverse con ácido cítrico. A pesar de ello es tan estable que se usa con frecuencia para extraer otros metales de sus óxidos. Por lo demás, el aluminio se disuelve en ácidos y bases. Reacciona con facilidad con el ácido clorhídrico y el hidróxido sódico.

1.3.2. APLICACIONES Y USOS

La utilización industrial del aluminio ha hecho de este metal uno de los más importantes, tanto en cantidad como en variedad de usos, siendo hoy un material polivalente que se aplica en ámbitos económicos muy diversos y que resulta estratégico en situaciones de conflicto. Hoy en día, tan solo superado por el hierro/acero. El aluminio se usa en forma pura, aleado con otros metales o en compuestos no metálicos.

En estado puro se aprovechan sus propiedades ópticas para fabricar espejos domésticos e industriales, como pueden ser los de los telescopios reflectores. Su uso más popular, sin embargo, es como papel aluminio, que consiste en láminas de material con un espesor tan pequeño que resulta fácilmente maleable y apto por tanto para embalaje alimentario. También se usa en la fabricación de latas y tetrabriks.

Por sus propiedades eléctricas es un buen conductor, capaz de competir en coste y prestaciones con el cobre tradicional. Dado que, a igual longitud y masa, el conductor de aluminio tiene poco menos conductividad, resulta un componente útil para utilidades donde el exceso de peso es importante. Es el caso de la aeronáutica y de los tendidos eléctricos donde el menor peso implica en un caso menos gasto de combustible y mayor autonomía, y en el otro la posibilidad de separar las torres de alta tensión.

Además de eso, aleado con otros metales, se utiliza para la creación de estructuras portantes en la arquitectura y para fabricar piezas industriales de todo tipo de vehículos y calderería. También está presente en enseres domésticos tales como utensilios de cocina y herramientas. Se utiliza asimismo en la soldadura aluminotérmica y como combustible químico y explosivo por su alta reactividad. Como presenta un buen comportamiento a bajas temperaturas, se utiliza para fabricar contenedores criogénicos. Cuanto más puro, será más liviano y en algunas piezas de

aviación, tendrá una alta resistencia gracias al oxígeno que lo compone. Es conocido como "Aluminio oxigenado o Aero Aluminio".

El uso del aluminio también se realiza a través de compuestos que forma. La misma alúmina, el óxido de aluminio que se obtiene de la bauxita, se usa tanto en forma cristalina como amorfa. En el primer caso forma el corindón, una gema utilizada en joyería que puede adquirir coloración roja o azul, llamándose entonces rubí o zafiro, respectivamente. Ambas formas se pueden fabricar artificialmente y se utilizan como el medio activo para producir la inversión de población en los láser. Asimismo, la dureza del corindón permite su uso como abrasivo para pulir metales.

Los medios arcillosos con los cuales se fabrican las cerámicas son ricos en aluminosilicatos. También los vidrios participan de estos compuestos. Su alta reactividad hace que los haluros, sulfatos, hidruros de aluminio y la forma hidróxida se utilicen en diversos procesos industriales tales como mordientes, catálisis, depuración de aguas, producción de papel o curtido de cueros. Otros compuestos del aluminio se utilizan en la fabricación de explosivos.

1.4. COBRE

El cobre (del latín cuprum, y éste del griego kypros), cuyo símbolo es Cu, es el elemento químico de número atómico 29. Se trata de un metal de transición de color cobrizo (rojizo) y brillo metálico que, junto con la plata y el oro, forma parte de la llamada familia del cobre, se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo después de la plata). Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos.

El cobre forma parte de una cantidad muy elevada de aleaciones que generalmente presentan mejores propiedades mecánicas, aunque tienen una conductividad eléctrica menor. Las más importantes son conocidas con el nombre de bronce y latones. Por otra parte, el cobre es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas.

Fue uno de los primeros metales en ser utilizado por el ser humano en la prehistoria. El cobre y su aleación con el estaño, el bronce, adquirieron tanta importancia que los historiadores han llamado Edad del Cobre y Edad del Bronce a dos periodos de la Antigüedad. Aunque su uso perdió importancia relativa con el desarrollo de la siderurgia, el cobre y sus aleaciones siguieron siendo empleados para hacer objetos tan diversos como monedas, campanas y cañones. A partir del siglo XIX, concretamente de la invención del generador eléctrico en 1831 por Faraday, el cobre se convirtió de nuevo en un metal estratégico, al ser la materia prima principal de cables e instalaciones eléctricas.

El cobre posee un importante papel biológico en el proceso de fotosíntesis de las plantas, aunque no forma parte de la composición de la clorofila. El cobre contribuye a la formación de glóbulos rojos y al mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunitario y huesos y por tanto es un oligoelemento esencial para la vida humana.

El cobre se encuentra en una gran cantidad de alimentos habituales de la dieta tales como ostras, mariscos, legumbres, vísceras y nueces entre otros, además del agua potable y por lo tanto es muy raro que se produzca una deficiencia de cobre en el organismo. El desequilibrio de cobre ocasiona en el organismo una enfermedad hepática conocida como enfermedad de Wilson.

El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del hierro y el aluminio. La producción mundial de cobre refinado se estimó en 15,8 Mt en el 2006, con un déficit de 10,7 % frente a la demanda mundial proyectada de 17,7 Mt. Los pórfitos cupríferos constituyen la principal fuente de extracción de cobre en el mundo.

1.4.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS

Propiedades físicas

El cobre posee varias propiedades físicas que propician su uso industrial en múltiples aplicaciones, siendo el tercer metal, después del hierro y del aluminio, más consumido en el mundo. Es de color rojizo y de brillo metálico y, después de la plata, es el elemento con mayor conductividad eléctrica y térmica. Es un material abundante en la naturaleza; tiene un precio accesible y se recicla de forma indefinida; forma aleaciones para mejorar las prestaciones mecánicas y es resistente a la corrosión y oxidación.

La conductividad eléctrica del cobre puro fue adoptada por la Comisión Electrotécnica Internacional en 1913 como la referencia estándar para esta magnitud, estableciendo el International Annealed Copper Standard (Estándar Internacional del Cobre Recocido) o IACS. Según esta definición, la conductividad del cobre recocido medida a 20 °C es igual a $5,80 \times 10^7$ S/m. A este valor de conductividad se le asigna un índice 100 % IACS y la conductividad del resto de los materiales se expresa en porcentaje de IACS. La mayoría de los metales tienen valores de conductividad inferiores a 100 % IACS pero existen excepciones como la plata o los cobres especiales de muy alta conductividad designados C-103 y C-110.

Propiedades mecánicas

Tanto el cobre como sus aleaciones tienen una buena maquinabilidad, es decir, son fáciles de mecanizar. El cobre posee muy buena ductilidad y maleabilidad lo que permite producir láminas e hilos muy delgados y finos. Es un metal blando, con un índice de dureza 3 en la escala de Mohs (50 en la escala de Vickers) y su resistencia a la tracción es de 210 MPa, con un límite elástico de 33,3 MPa. Admite procesos de fabricación de deformación como laminación o forja, y procesos de soldadura y sus aleaciones adquieren propiedades diferentes con tratamientos térmicos como temple y recocido. En general, sus propiedades mejoran con bajas temperaturas lo que permite utilizarlo en aplicaciones criogénicas.

Características químicas

En la mayoría de sus compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2, aunque también hay algunos con estado de oxidación +1.

Expuesto al aire, el color rojo salmón, inicial se torna rojo violeta por la formación de óxido cuproso (Cu_2O) para ennegrecerse posteriormente por la formación de óxido cúprico (CuO). La coloración azul del Cu^{+2} se debe a la formación del ion $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{+2}$.

Expuesto largo tiempo al aire húmedo, forma una capa adherente e impermeable de carbonato básico (carbonato cúprico) de color verde y venenoso. También pueden formarse pátinas de cardenillo, una mezcla venenosa de acetatos de cobre de color verdoso o azulado que se forma cuando los óxidos de cobre reaccionan con ácido acético, que es el responsable del sabor del vinagre y se produce en procesos de fermentación acética. Al emplear utensilios de cobre para la cocción de alimentos, deben tomarse precauciones para evitar intoxicaciones por cardenillo que, a pesar de su mal sabor, puede ser enmascarado con salsas y condimentos y ser ingerido.

Los halógenos atacan con facilidad al cobre, especialmente en presencia de humedad. En seco, el cloro y el bromo no producen efecto y el flúor solo le ataca a temperaturas superiores a 500 °C. El cloruro cuproso y el cloruro cúprico, combinados con el oxígeno y en presencia de humedad producen ácido clorhídrico, ocasionando unas manchas de atacamita o paratacamita, de color verde pálido a azul verdoso, suaves y polvorientas que no se fijan sobre la superficie y producen más cloruros de cobre, iniciando de nuevo el ciclo de la erosión.

Los ácidos oxácidos atacan al cobre, por lo cual se utilizan estos ácidos como decapantes (ácido sulfúrico) y abrillantadores (ácido nítrico). El ácido sulfúrico reacciona con el cobre formando un sulfuro, CuS (covelina) o Cu_2S (calcocita) de color negro y agua. También pueden formarse sales de sulfato cúprico (antlerita)

con colores de verde a azul verdoso. Estas sales son muy comunes en los ánodos de los acumuladores de plomo que se emplean en los automóviles.

El ácido cítrico disuelve el óxido de cobre, por lo que se aplica para limpiar superficies de cobre, lustrando el metal y formando citrato de cobre. Si después de limpiar el cobre con ácido cítrico, se vuelve a utilizar el mismo paño para limpiar superficies de plomo, el plomo se bañará de una capa externa de citrato de cobre y citrato de plomo con un color rojizo y negro.

Propiedades biológicas

En las plantas, el cobre posee un importante papel en el proceso de la fotosíntesis y forma parte de la composición de la plastocianina. Alrededor del 70 % del cobre de una planta está presente en la clorofila, principalmente en los cloroplastos. Los primeros síntomas en las plantas por deficiencia de cobre aparecen en forma de hojas estrechas y retorcidas, además de puntas blanquecinas. Las panículas y las vainas pueden aparecer vacías por una deficiencia severa de cobre, ocasionando graves pérdidas económicas en la actividad agrícola.

El cobre contribuye a la formación de glóbulos rojos y al mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunitario y huesos y por tanto es esencial para la vida humana. El cobre se encuentra en algunas enzimas como la citocromo c oxidasa, la lisil oxidasa y la superóxido dismutasa.

El desequilibrio de cobre en el organismo cuando se produce en forma excesiva ocasiona una enfermedad hepática conocida como enfermedad de Wilson, el origen de esta enfermedad es hereditario, y aparte del trastorno hepático que ocasiona también daña al sistema nervioso. Se trata de una enfermedad poco común.

Puede producirse deficiencia de cobre en niños con una dieta pobre en calcio, especialmente si presentan diarreas o desnutrición. También hay enfermedades que disminuyen la absorción de cobre, como la enfermedad celiaca, la fibrosis quística o al llevar dietas restrictivas.

El cobre se encuentra en una gran cantidad de alimentos habituales de la dieta tales como ostras, mariscos, legumbres, vísceras y nueces entre otros, además del agua potable y por lo tanto es muy raro que se produzca una deficiencia de cobre en el organismo.

Precauciones sanitarias del cobre

A pesar de que el cobre es un oligoelemento necesario para la vida, unos niveles altos de este elemento en el organismo pueden ser dañinos para la salud. La inhalación de niveles altos de cobre puede producir irritación de las vías respiratorias. La ingestión de niveles altos de cobre puede producir náuseas, vómitos y diarrea. Un exceso de cobre en la sangre puede dañar el hígado y los riñones, e incluso causar la muerte. Ingerir por vía oral una cantidad de 30 g de sulfato de cobre es potencialmente letal en los humanos.

Para las actividades laborales en las que se elaboran y manipulan productos de cobre, es necesario utilizar medidas de protección colectiva que protejan a los trabajadores. El valor límite tolerado es de 0,2 mg/m³ para el humo y 1 mg/m³ para el polvo y la niebla. El cobre reacciona con oxidantes fuertes tales como cloratos, bromatos y yoduros, originando un peligro de explosión.

Además puede ser necesario el uso de equipos de protección individual como guantes, gafas y mascarillas. Además, puede ser recomendable que los trabajadores se duchen y se cambien de ropa antes de volver a su casa cada día.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en su Guía de la calidad del agua potable recomienda un nivel máximo de 2 mg/l. El mismo valor ha sido adoptado en la Unión Europea como valor límite de cobre en el agua potable, mientras que en Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental ha establecido un máximo de 1,3 mg/l.

El agua con concentraciones de cobre superiores a 1 mg/l puede ensuciar la ropa al lavarla y presentar un sabor metálico desagradable. La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades de Estados Unidos recomienda que, para disminuir los niveles de cobre en el agua potable que se conduce por tuberías de cobre, se deje correr el agua por lo menos 15 segundos antes de beberla o usarla por primera vez en la mañana.

Las actividades mineras pueden provocar la contaminación de ríos y aguas subterráneas con cobre y otros metales durante su explotación así como una vez abandonada la minería en la zona. El color turquesa del agua y las rocas se debe a la acción que el cobre y otros metales desarrollan durante su explotación minera.

2. UNIONES ADHESIVAS

2.1. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas se han desarrollado muchos métodos de unión como la soldadura, uniones roscadas, remachado, etc...inicialmente desarrolladas para aplicaciones en materiales metálicos, principalmente. Con el amplio campo de aplicación que han adquirido los materiales poliméricos también crece el desarrollo de los adhesivos. Un adhesivo es como una sustancia capaz de sujetar dos cuerpos mediante la unión de sus superficies. La junta de unión formada, parecida a un film o película, puede ser resistente a la tracción mecánica y a la agresión química y ser estable frente a la acción atmosférica, temperatura y tiempos de uso. *(J. M. Martín Martínez et al. 2005)*

Las principales ventajas que presentan los denominados adhesivos son que se pueden utilizar para unir materiales de distinta naturaleza, distribuyen homogéneamente las solicitaciones mecánicas, son económicos, versátiles, no se produce distorsión del sustrato, permiten el aislamiento de la unión, y favorece un buen acabado externo del producto. *(S. Ebnesajjad 2011)* Pero hay que tener en cuenta algunas de las principales desventajas de los adhesivos como que se debe cuantificar la calidad de la unión adhesiva mediante ensayos destructivos, *(D. J. Dunn 2003)* la temperatura de uso de este tipo de uniones generalmente es baja, incorporar este proceso en la línea de producción, necesidad de preparación de las superficies a unir, dificultad de desmontaje, espera en los tiempos de curado, etc. *(IHC 1990, K. W. Allen 1992, J. M. Albella 2004)*

La adhesión se define como un conjunto de interacciones físicas o químicas que tienen lugar en la interfase adhesivo/adherente que dan lugar a la unión. La interfase es una región de grosor finito, normalmente menor de $0,1 \mu\text{m}$, formada entre dos fases diferentes y en la cual tanto la composición como la energía varían continuamente desde el seno de una fase al de la otra. *(J. B. Lynch 1999)* Puesto que la adhesión es un fenómeno superficial que implica la unión de dos superficies, es necesario el conocimiento y control de las superficies que intervienen en dicha unión y del adhesivo.

Desde el punto de vista de control de las superficies a unir, una de las principales características a tener en cuenta en el proceso de adhesión es la energía libre de superficie o energía superficial de un sólido. Esta propiedad permite determinar las interacciones físicas entre el mismo y otros sólidos,

líquidos o gases. La energía libre de superficie ayuda a interpretar fenómenos como son la mojabilidad y adhesión entre otros, los cuales se encuentran íntimamente relacionados con las interacciones intermoleculares que pueden establecerse en la interfase entre la superficie del material y el medio que le rodea. Al contrario de lo que sucede con los líquidos, en un sólido no es posible la determinación directa de su energía de superficie debido a la falta de movilidad de sus moléculas, por lo cual se debe recurrir a evaluar las interacciones entre el sólido y diversos líquidos para realizar una estimación de dicha energía superficial. (C. O'Connell et al. 2009)

Una descripción termodinámica de los fenómenos de mojabilidad de los sólidos puede realizarse mediante la evaluación de la energía de superficie a partir de medidas de ángulos de contacto. En el seno de cada fase, la presión es homogénea e isotrópica. Como consecuencia de ello, se crea una interfase debido al transporte de materia desde el seno de una fase a la zona interfacial. Al trabajo reversible necesario para crear una unidad de área interfacial se le denomina tensión superficial. Por lo tanto, la interfase se considera como un sistema termodinámico abierto que puede intercambiar con el medio, tanto materia como energía. (K. W. Allen 1992, J. M. Albella 2004)

Dunn y col. establecen que en la fuerza de unión en la interfase de contacto presenta un importante factor las fuerzas físicas de atracción y adsorción o fuerzas de van der Waals. Dichas fuerzas son tanto mayores cuanto más íntimo sea el contacto del adhesivo con las zonas a unir, es decir, cuanto mayor sea la mojabilidad. Por lo tanto, la resistencia de la unión adhesiva depende en gran parte del ángulo de contacto y de la capacidad adhesiva de la superficie. (D. J. Dunn 2003)

Según los trabajos de Martínez y col. el factor determinante para seleccionar el adhesivo óptimo para una aplicación es su *grado de mojado*, ya que determina la tendencia de un sustrato a ser unido a otro. Se considera que un adhesivo mojará a un sólido cuando la tensión superficial de éste sea mayor que la de sólido, es decir, cuando el ángulo de contacto (θ) que forma una gota de adhesivo sobre el sólido es menor de 90° . (J. M. M. Martínez 2001, J. M. Martín Martínez and A. C. Orgilés Barceló 2005)

2.2. MODELOS DE ADHESIÓN

El mecanismo exacto por el que se produce el fenómeno de adhesión entre dos superficies no es un mecanismo único, sino que en el proceso de la unión intervienen varios procesos simultáneamente. De forma general existen varios modelos de adhesión aunque los más comúnmente aceptados son el modelo de adhesión mecánica, el modelo de difusión y el modelo de capas débiles de ruptura preferencial. (A. J. Kinloch. 1987, J. Schultz et al. 1994)

El modelo de adhesión mecánica determina el proceso de adhesión en superficies porosas y/o irregulares. En este modelo la adhesión se debe al anclaje del adhesivo en las rugosidades superficiales del sustrato, como se observa en el esquema de la Figura 8. La rugosidad superficial actúa como método de anclaje mecánico cuando se producen esfuerzos de cizalla, impidiendo el deslizamiento de las superficies y mejorando las propiedades adhesivas. De esta manera, provocando un aumento de la rugosidad de la superficie del sustrato y con la selección del adhesivo adecuado capaz de penetrar en las oquedades del sustrato, se incrementa la adhesión. Es necesario que haya buena humectabilidad del sustrato por el adhesivo, ya que las zonas donde este no llega, son zonas de posible rotura. (M. Wiegemann et al. 2003)

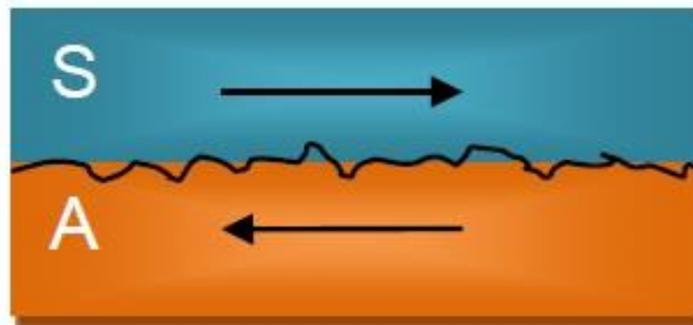


Figura 8.- Modelo de adhesión mecánica.

El modelo de adhesión eléctrico determina el proceso de adhesión en superficies de dos materiales de distinta naturaleza, como un vidrio y un polímero, o metal y adhesivo. La transferencia de electrones del metal al adhesivo para equilibrar los niveles de Fermi, produce una doble capa eléctrica en la interfase. La adhesión formada por fuerzas de van der Waals, es en ocasiones mayor que la adhesión creada por interacciones electrostáticas, Figura 9.

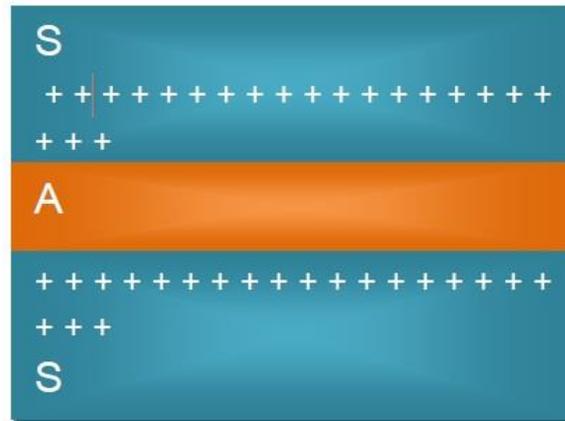


Figura 9.- Modelo de adhesión eléctrica.

La teoría de adhesión según procesos de difusión, establece la formación de una zona de transición entre el sustrato y el adhesivo como consecuencia de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, como se observa en la Figura 10. Esta zona de transición es una interfase espesa con distinta composición química a la del adhesivo y a la del adherente. La zona de transición aparece por la migración de las cadenas poliméricas. Este fenómeno sólo aparece en la autoadhesión, la adhesión de polímeros compatibles y la soldadura con disolvente o termoplástica.

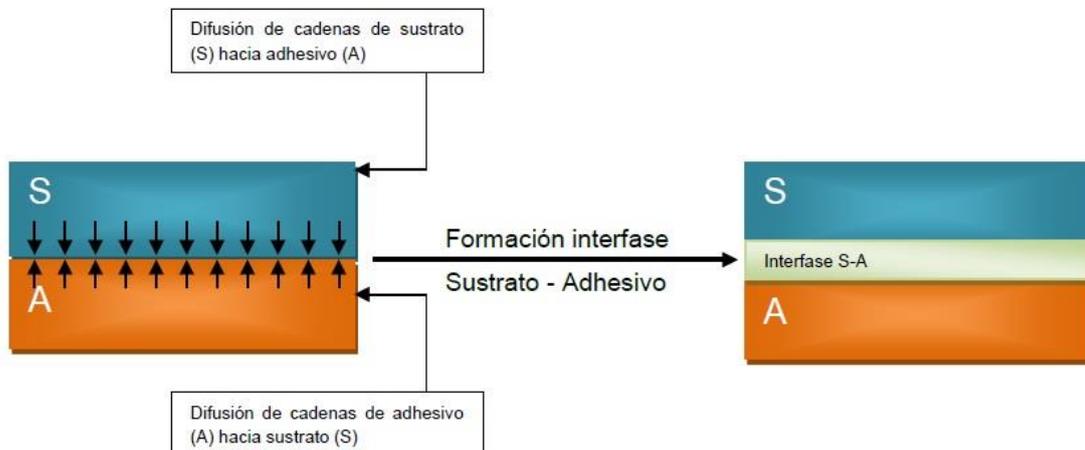


Figura 10.- Modelo de adhesión por difusión.

El modelo de adhesión por adsorción termodinámica establece la formación de fuerzas intermoleculares, tipo puentes de hidrógeno o Fuerzas de van der Waals, en la interfase sustrato/adhesivo. Aunque este tipo de fuerzas de enlace

son de naturaleza débil, la existencia de muchos puntos de enlace entre el sustrato y el adhesivo, aporta la resistencia a la unión. Por lo tanto se requiere mucho contacto entre el adhesivo y la superficie de la unión, por lo que se requiere buena mojabilidad sustrato/adhesivo.

Si durante el proceso de adhesión se generan enlaces químicos energéticos tipo iónico y/o covalente, es un modelo de tipo químico. Este tipo de uniones se genera principalmente entre organometales y agentes de acoplamiento. Dentro de los modelos químicos, la adhesión mediante interacciones ácido-base forma una interacción por enlace de hidrógeno. El oxígeno actúa como ácido y el hidrógeno como base. Este tipo de adhesión predomina en las uniones entre vidrios y adhesivos tipo acrílico.

Finalmente, el modelo de capas interfaciales de débil cohesión establece que la fractura no se produce en la zona interfacial, sino que se desplaza hacia la superficie del sustrato o del adhesivo, por la existencia de zonas de poca cohesión. Este fenómeno provoca pobre adhesión debida a diferentes causas como contaminación o suciedad de la superficie del sustrato, migración a la interfase de sustancias de bajo peso molecular después de realizarse la unión, reacción entre el sustrato y el adhesivo después de la unión adhesiva que cambian las propiedades de la interfase, aplicación de pretratamientos en la superficie inadecuados, etc...

2.3. FORMACIÓN DE LA UNIÓN ADHESIVA

Durante el proceso de formación de la unión adhesiva, intervienen los adhesivos y selladores químicos que son sustancias con propiedades muy específicas antes y después de realizar la unión. Antes de la misma, el adhesivo/sellador debe ser capaz de copiar la superficie de los materiales a unir o sellar entrando en íntimo contacto con ellas, es decir, debe cubrir incluso las microcavidades para mojar toda la superficie sobre la que se aplique. (*Abdel-Bary 2003*)

Tras el ensamblaje el adhesivo/sellador debe mantener los sustratos unidos y/o funcionar como barrera químico-física para prevenir el ingreso o la fuga de líquidos, gases o contaminantes. Antes del ensamblaje, es decir, antes de que el adhesivo cure, existen determinados fenómenos que tienen un efecto directo sobre las interfases adhesivas de la unión. La adhesión es un fenómeno superficial que precisa un contacto íntimo entre las fases involucradas. Los

factores que entran en juego en esta fase preliminar son la relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato y las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar. *(S. Ebnesajjad 2011)*

En cuanto a las propiedades reológicas, se sabe que dependiendo de la viscosidad o fluidez del adhesivo, tendremos una mayor o menor velocidad de penetración del mismo en las cavidades de la superficie del sólido, como puedan ser, picos y valles, poros o capilaridades e incluso rugosidades uniformes formadas por baños de ácido, chorreadora de arena, plasmas u otros procesos de modificación superficial. *(J. M. M. Martínez 2001)*

La tensión superficial del sustrato tiene que ser mayor que la del adhesivo para que haya una buena mojabilidad entre las superficies a unir. Hay superficies poco polares como puede ser la superficie de un polietileno o polipropileno que se tratan superficialmente para aumentar sus propiedades polares y así mejorar su energía superficial. El proceso de curado de los adhesivos tiene lugar según mecanismos físicos y/o mecanismos químicos. Los mecanismos físicos suceden en los denominados adhesivos prepolimerizados no reactivos, que son aquellos cuyo polímero ya existía antes de ser aplicado sobre la unión. Los pasos para el proceso de curado son la evaporación de un solvente que emulsiona o disuelve la base del adhesivo y el paso desde un estado fluido a temperaturas elevadas a un estado sólido a temperatura ambiente. *(D. J. Dunn 2003)*

Los mecanismos químicos ocurren con los adhesivos reactivos o de polimerización durante la unión adhesiva. En éstos, el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc, se halla constituido por monómeros o cadenas oligoméricas que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando el adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Este mecanismo afecta fundamentalmente a las características cohesivas del material adhesivo. *(O. Press 1998, N. Encinas 2009)*

2.4. MODELOS DE FALLO DE LAS UNIONES ADHESIVAS

El mecanismo de unión adhesiva depende de diversos factores como son la propia fuerza de unión de las interfases de contacto de los dos materiales y la cohesión, que es la fuerza que prevalece entre las moléculas dentro del adhesivo, manteniendo el material unido y que incluye fuerzas de Van der Waals y enlaces entre las propias moléculas del polímero. (K. W. Allen 1992) Algunos autores establecen la adhesión entre un sustrato y un adhesivo como la unión de eslabones, donde la unión rompe por el eslabón más débil como se esquematiza en la Figura 11. (A. Nihlstrand et al. 1997)

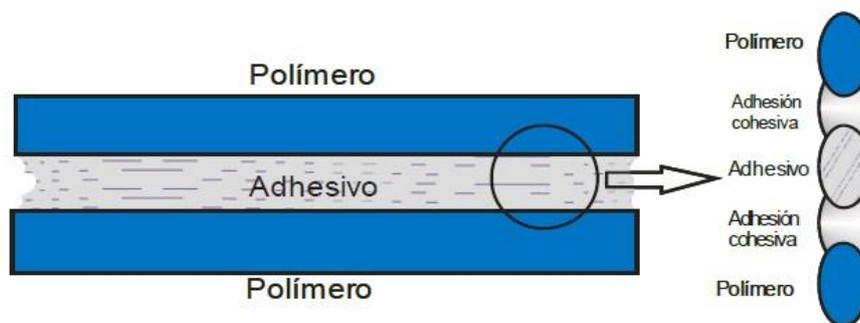


Figura 11.- Fuerzas de cohesión y adhesión.

Mediante determinados ensayos destructivos de las uniones adhesivas se analiza el mecanismo o fallo que ha producido la rotura de la unión. Estudios previos determinan tres modelos de fallo, Figura 12. El primero de ellos, es una separación por adhesión, que ocurre cuando la separación se produce en la interfase sustrato/adhesivo. La separación cohesiva significa que la rotura se produce en el adhesivo. Y por último se puede producir la rotura del sustrato, que tiene lugar cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato/adhesivo. (M. J. Troughton 2008)

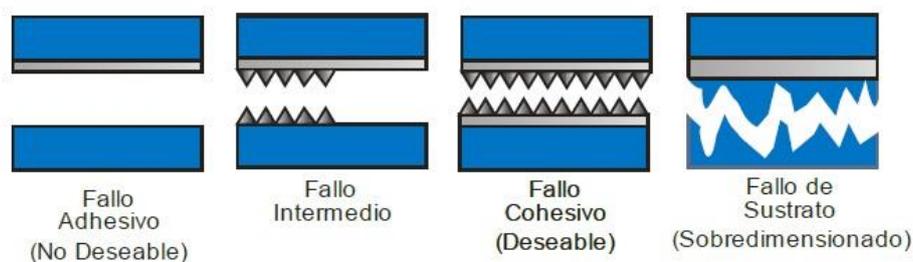


Figura 12.- Modos de fallo de una unión adhesiva.

El fallo de tipo adhesivo es el menos deseable y ocurre en la entrecara debido a que el fenómeno de adhesión entre el sustrato y el adhesivo no ha sido correcto y aparece una separación de los sustratos a unir. Esto es debido a la naturaleza del sustrato o que el adhesivo no es el correcto. El fallo de tipo cohesivo sucede cuando la rotura aparece en el mismo adhesivo. Es el tipo de fallo deseable ya que no afecta a los sustratos solo al adhesivo en sí. Esto confirma que los fenómenos de adhesión entre las caras se han producido correctamente y de este modo el conjunto presenta una total coherencia. El fallo de tipo intermedio es una mezcla entre el fallo adhesivo y el cohesivo. El fallo de tipo sustrato aparece cuando uno de los sustratos tiene un problema de adhesión. El problema es del sustrato y no del adhesivo, y es debido a un sobredimensionamiento de la unión aunque lo que se pretende es obtener una adhesión óptima. *(J. M. M. Martínez 2001, M. Ashby 2008)*

Ebnesajjad y col. concluyen que uno de los principales factores determinantes de la calidad de la unión adhesiva es la relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato y las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar. La tensión superficial del sustrato tiene que ser mayor que la del adhesivo para que haya una buena mojabilidad entre las superficies a unir. *(S. Ebnesajjad 2011)* A este respecto, hay que tener en cuenta la intrínsecamente baja energía superficial que presentan la mayoría de los materiales poliméricos. Sus superficies son poco polares, como la superficie de un polietileno o polipropileno, por lo que se requiere un pretratamiento superficial que aumente sus propiedades polares y mejore su energía superficial.

II. Planificación y Objetivos

1. OBJETIVOS

El objetivo del trabajo es el estudio de la influencia del plasma atmosférico, concretamente aire, sobre la modificación superficial de diversos tipos de metales como el Acero, Aluminio y el Cobre.

La utilización de la tecnología de plasma responde por una parte a la necesidad de mejorar las propiedades de adhesión y humectabilidad de los materiales, modificando su superficie utilizando técnicas que no generen residuos químicos que puedan encarecer el posterior tratamiento de estos residuos. Con el plasma atmosférico se pretende sustituir procesos altamente contaminantes, como son los tratamientos químicos de superficies, por otro mucho menos agresivo, poco contaminante, ya que es una tecnología que no genera ningún tipo residuo químico nocivo.

Se van a considerar como variables del proceso, la distancia entre la plaqueta y la boquilla generadora del plasma, el tiempo que permanecerá la probeta bajo la boquilla. Valorando y comparando los resultados obtenidos, se pretende determinar las condiciones de procesado óptimas para el tratamiento de los distintos metales.

Los objetivos parciales para conseguir el objetivo general son:

1. Optimizar las condiciones del tratamiento. Se estudiarán tres variables distintas, el tiempo bajo la acción del plasma, la distancia existente entre la plaqueta metálica y la tobera generadora de plasma.
2. Cuantificar la mejora de las propiedades adhesivas de uniones Acero/Acero, Aluminio/Aluminio y Cobre/Cobre en ensayos de cizalla con el objetivo de relacionar directamente la mejora de la humectabilidad con la mejora de las propiedades adhesivas.
3. Evaluar la durabilidad conseguida con el proceso mediante un estudio de envejecimiento para poder obtener posibles tiempos de almacenamiento en caso de aplicar la tecnología de plasma atmosférico a un proceso industrial.

2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMECTABILIDAD DEL ACERO, ALUMINIO Y COBRE TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

A continuación se llevará a cabo un estudio preliminar para optimizar las variables del proceso de tratamiento con plasma atmosférico con atmósfera de aire. Se evaluará la distancia entre la tobera generadora de plasma y las probetas metálicas y el tiempo de la muestra bajo la acción del plasma atmosférico, concretamente 3 distancias probeta/boquilla y 3 tiempos. Las distancias entre la probeta metálica y la boquilla del plasma son 5, 15 y 30 mm; y el tiempo es de 10, 20, 30 segundos, con esto se pretende determinar la distancia y tiempo óptimo de tratamiento que mejoren la humectabilidad en las probetas metálicas en la atmósfera de aire.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS TOPOGRÁFICOS DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

El tratamiento con plasma atmosférico tiene un efecto microabrasivo sobre la superficie, por lo que se va a observar la superficie de los metales tratados con plasma atmosférico en atmósfera de aire, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para identificar de forma cualitativa los cambios superficiales sufridos tras el tratamiento.

2.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS METALES EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

En este apartado se evaluará si los cambios químicos y físicos realizados por los distintos sistemas de actuación del plasma atmosférico repercuten en una mejora de las propiedades adhesivas. Para ello se realizarán ensayos de cizalla.

En primer lugar se realizarán probetas siguiendo las normativas correspondientes para realizar ensayos de cizalla de uniones de los metales. En el ensayo de cizalla se determinara la resistencia máxima alcanzada.

También se realizará un estudio topográfico de las uniones adhesivas de ensayos de cizalla, el análisis topográfico se realizará mediante la toma de imágenes microscópicas con la ayuda de una lupa estereoscópica y un microscopio electrónico de barrido (SEM). De esta forma se pretende estudiar las morfologías de las uniones en función de las condiciones de tratamiento que han recibido los sustratos de polipropileno.

2.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

En este apartado se estudia la durabilidad de los efectos del tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de los metales previamente tratados en atmósfera de aire.

Después de realizar el tratamiento de plasma atmosférico en distintas condiciones de procesado, se generan especies altamente inestables, por tal motivo hay que caracterizar la evolución de la humectabilidad de las probetas a través del tiempo. Se realizará mediante la medida de ángulos de contacto en función del tiempo de almacenamiento en condiciones ambientales, para posteriormente evaluar los cambios de energía superficial. La metodología seguida ha sido tratar las muestras metálicas en distintas condiciones de distancia y tiempo en atmósfera de aire, y medir los ángulos de contacto tras 1, 3, 7,14 y 21 días.

III. Experimental

1. MATERIALES

1.1. METALES.

1.1.1. ACERO.

El metal utilizado en el presente estudio es un acero inoxidable, concretamente un acero inoxidable AISI 304, suministrado en forma de láminas por la empresa Acerinox (Madrid, España). Es un acero con buena resistencia a la corrosión, conformabilidad y soldabilidad. Las propiedades físicas del acero se muestran en la Tabla 3. El acero se suministró con la forma normalizada para los ensayos de tracción en la maquina universal.

Tabla 3.- Características físicas del acero utilizado.

	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Módulo de elasticidad (GPa)	200	194	185	179	172	165
Coefficiente medio dilatación térmica entre 20°C ($10^{-4} \times K^{-1}$) y	-	16	16,5	17	18	18
Conductividad térmica (W/m·k)	15	17	18	19	20,5	22
Resistividad eléctrica ($\Omega \cdot mm^2/m$)	0,73	0,80	1,00	1,15	1,22	1,25
A 20°C presenta una densidad de 7,9 kg/dm ³ y un calor específico de 500J/kg·K						

1.1.2. ALUMINIO.

El metal utilizado en el presente estudio es un aluminio, concretamente un aluminio 6082 T-6, suministrado en forma de láminas por la empresa Inalcoa (Sevilla, España). Es un aluminio que presenta características mecánicas medianas, una excelente resistencia a la corrosión y excelentes características de soldabilidad. Las propiedades físicas del aluminio se muestran en la Tabla 4. El aluminio se suministró con la forma normalizada para los ensayos de tracción en la maquina universal.

Tabla 4.- Características físicas del aluminio utilizado.

Densidad	Kg/ dm ³	2,71
Módulo de elasticidad	MPa	69000
Coefficiente de expansión térmica	x10-6 / °c	24
Conducción térmica at 20 °c	W/ mk	167
Resistencia eléctrica at 20 °c	Ω mm ² / m	0,0037

1.1.3. COBRE.

El metal utilizado en el presente estudio es un cobre, concretamente un cobre A/2/1 Cobre – Cromo, suministrado en forma de láminas por la empresa Inalcoa (Sevilla, España). Es un cobre que más comúnmente se utiliza para la soldadura por puntos y especialmente en electrodos de forma. Las propiedades físicas del cobre se muestran en la Tabla 5. El cobre se suministró con la forma normalizada para los ensayos de tracción en la maquina universal.

Tabla 5.- Características físicas del cobre utilizado.

Peso específico kg/dm ³	Conductividad eléctrica %LACS	Brinell 10	Dureza llockwoll	Resistencia a la tracción kg/ mm ²	Alargamiento 50mm (%)	Limite elástico	Temperatura ablandamiento
8,9	80	125-150	70-80B	53	15	48	500

1.2. LIQUIDOS DE CONTACTO

Los líquidos utilizados para cuantificar el ángulo de contacto sobre el metal se han elegido por presentar distinta polaridad. Los cuatro líquidos de contacto utilizados han sido: diiodometano (99% estabilizado) suministrado por Acros Organics, agua destilada, formamida para análisis (reagent grade) y glicerol (99%, extra puro), ambos de Scharlau Chemie S.A. (Barcelona España).

En la Tabla 6 se muestran las tensiones superficiales (γ_L) de los líquidos de medida, así como sus componentes polares (γ_{Lp}) y dispersivas (γ_{Ld}).

Tabla 6.- Propiedades de los líquidos de contacto.

Líquido de contacto	γ_{Ld} (mJ/m ²)	γ_{Lp} (mJ/m ²)	γ_L (mJ/m ²)
Agua	22,0	50,2	72,2
Glicerol	34,0	30,0	64,0
Diiodometano	48,5	2,3	50,8
Formamida	32,3	26,0	58,3

1.3. ADHESIVO

El adhesivo utilizado es una masilla de poliuretano monocomponente de la marca Kefren. Concretamente se ha utilizado un grado comercial denominado “Poliuretano 801 Gris”, y es comercializado por la empresa Kefren S.A (Alicante, España). Las características técnicas del adhesivo se encuentran en la Tabla 7.

Tabla 7.-Ficha técnica del adhesivo utilizado: “KPM-50”

Base	Poliuretano monocomponente
Color	Blanco, Gris y negro
Consistencia	Pasta
Densidad	1,47 g/cm ³ aprox
Tiempo formación de piel	45 minutos aproximadamente a 20°C
Velocidad curación	3 mm/24 horas
Aumento de volumen	6%
Elongación	300%
Dureza Shore A final	35 aprox
Tracción/Cizalla	Hasta 2 N/mm ² a 20°C (aluminio/aluminio)
Dilución/Limpieza	Disolvente HL

2. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS

2.1. TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFERICO

Con el objeto de realizar el tratamiento con plasma atmosférico de los diferentes metales a estudiar en el presente trabajo, se utiliza un equipo de tratamiento de plasma atmosférico provisto de transformador de alta tensión, generador de plasma y controlador de presión. A su vez se dispone de toberas de uso habitual en la industria del sector de tratamientos superficiales. El equipo utilizado es el modelo “Plasma Jet RD1004”, cuyo proveedor es “Plasmatreat GmbH” (Alemania).

Concretamente se utiliza una tobera circular (Figura 13), si bien existen otros tipos de tobera se utiliza este tipo por su versatilidad y su mayor aplicación en la industria.

Para garantizar la homogeneidad del tratamiento con plasma en toda la superficie de la muestras (20 x 30 cm) se dispondrá de un bastidor donde se emplazará la tobera para regular la distancia probeta/boquilla (Figura 14) y con un cronometro se medirá el tiempo.

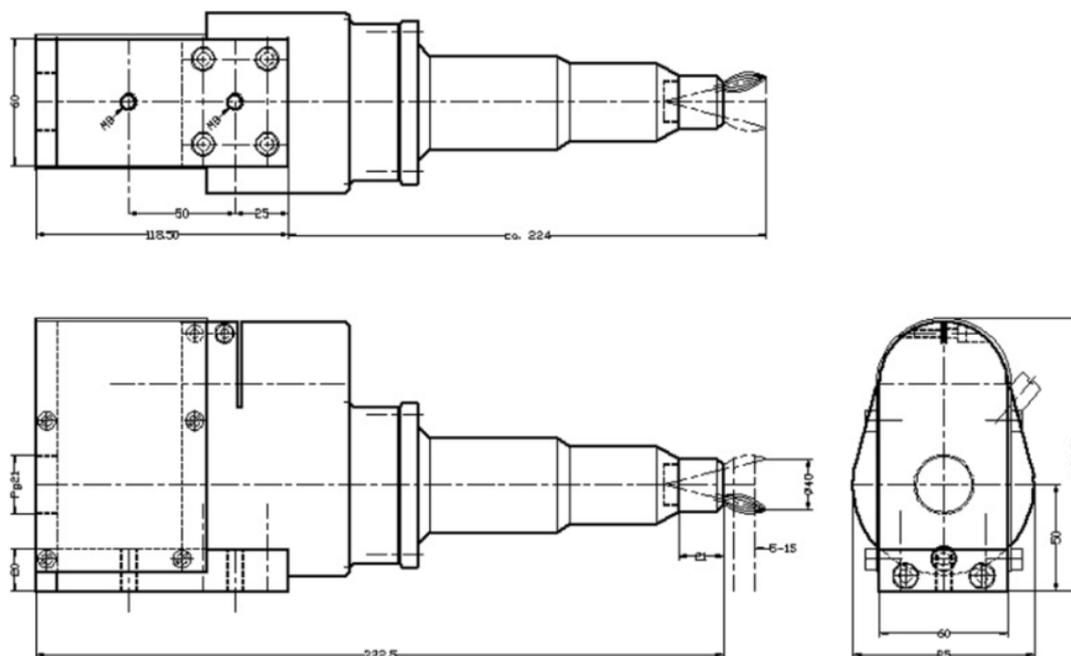


Figura 13.- Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico (esquema Plasmatreat GmbH)



Figura 14.- Fotografía del equipo utilizado.

Como se ha mencionado anteriormente, el equipo Plasma Jet RD1004 está provisto de un generador de aire comprimido que lleva incorporado un grupo de regulación de presión para poder trabajar a la presión requerida. También un transformador de alta tensión que se encarga de suministrar entre 5 y 10 kV de tensión. Y por último, el generador de frecuencia, se encarga de controlar todo el proceso, generar el flujo de corriente a la frecuencia y tensión que se determine, así como de detectar posibles fallos del sistema, como puede ser una presión insuficiente en el gas utilizado, o una obstrucción en la tobera de salida del plasma.

Las principales características del equipo Plasma Jet, se observan en la Tabla 8.

Tabla 8.- Ficha técnica del equipo de plasma, Plasma Jet RD 1004.

Frecuencia de trabajo	16 a 20 kHz
Voltaje del electrodo	5 a 10 kV
Generador de plasma, unidades de alto voltaje	mínimo FG1001 con 1 kW
Cable de conexión Plasma jet	EMV-tubo protegido: D= \pm 28 mm;
Cable de conexión del motor	tubo protegido: D= \pm 17mm; Lmax= 2,5 m
Rotación	> 2.000 rpm
Anchura de tratamiento	superior a 50 mm
Velocidad relativa a la superficie	aprox. 22m/min (tratamiento anchura 40 mm)
Distancia eficiente a la superficie	4 a 15 mm
Peso	4,2 kg
Gas de trabajo	Aire comprimido libre de agua (2m ³ /h) Nitrógeno (2m ³ /h)

El tratamiento con plasma atmosférico se ha realizado a 108 muestras distintas, a distancias distintas entre la tobera generadora del plasma y la superficie de los metales, concretamente a 5, 15 y 30 mm. Además se utilizó el tiempo bajo la tobera como otra variable del proceso, y se han realizado tratamientos de plasma para un rango de tiempos de 10, 20 y 30 segundos. Todas estas cuarenta condiciones de tratamiento de plasma atmosférico se realizan utilizando atmósfera de aire.

2.2. PROCESO DE RECUPERACIÓN HIDROFÓBICA DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO

Para cuantificar el fenómeno de recuperación hidrofóbica o envejecimiento de las superficies de los metales tratados con plasma atmosférico en distintas condiciones, se realizan medidas de los ángulos de contacto con el mismo procedimiento descrito anteriormente, en muestras que han sido tratadas tras diferentes periodos desde la aplicación del plasma. Las condiciones de envejecimiento utilizadas en este estudio son temperatura ambiente, 25°C, durante 21 días. Estas condiciones se eligen para simular las condiciones de almacenaje en cualquier proceso industrial.

Las medidas de los ángulos de contacto se realizan transcurridos 1, 3, 7, 14 y 21 días. Se ha estudiado una distancia de tratamiento probeta/boquilla y a un tiempo concreto: 5 mm de distancia probeta/boquilla y 30 segundos.

3. TÉCNICAS DE ENSAYO

3.1. MAQUINA DE ENSAYOS UNIVERSAL

La cuantificación de la respuesta mecánica de las uniones adhesivas acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre con poliuretano se lleva a cabo mediante el ensayo específico normalizado: ensayo de cizalla en bloque. Para la realización del mismo se utiliza una máquina de ensayos universal electromecánica Elib 50 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España).

Los ensayos de cizalla se han realizado siguiendo la normativa UNE-EN ISO 13445. Dicha norma corresponde a la "Determinación de la resistencia a la cizalla de uniones adhesivas entre sustratos rígidos mediante el método de cizalla en bloque". Esta norma internacional especifica un método para la determinación de la resistencia a la cizalla de adhesivos utilizado para unir materiales con módulos elásticos mayores que el módulo elástico del adhesivo. El método proporciona una estimación de la resistencia a la cizalla de un adhesivo sobre varios materiales de sustratos mecanizables y no mecanizables. (*Drachev 2005*) Las probetas se han ensayado a la velocidad recomendada por la normativa de 1,5 mm/min y se ha realizado un promedio de tres probetas para cada ensayo. Las dimensiones de dichas muestras son rectángulos de (20x30x1) mm, con una superficie de unión con el adhesivo total.

3.2. LUPA ESTEREOSCÓPICA

Para caracterizar morfológicamente la superficie de rotura de la unión adhesiva acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre con poliuretano, se ha utilizado la lupa estereoscópica observando la zona producida en la rotura. En este caso se ha utilizado una lupa estereoscópica modelo Olympus SZX7, (Japón) donde se han tomado una serie de imágenes para poder explicar las distintas morfologías de las muestras de los metales ensayados mediante el ensayo de cizalla. La lupa estereoscópica está compuesta por unos oculares con aumentos 10x y unos objetivos con un rango regulable de aumentos de 0,8x-5,6x. Para caracterizar la muestra, se ha visualizado el sustrato mediante una lente de aumento, donde se coloca la probeta ya ensayada, y se observará en distintos aumentos, bajo luz blanca.

3.3. MEDICIÓN ÁNGULOS DE CONTACTO

El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto de los diferentes metales analizados en el presente estudio, es el EASYDROP STANDARD de la marca KRÜSS (Alemania), modelo FM140, 110/220 V, 50/60 Hz. Dicho modelo consta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$. El mismo equipo dispone de una cámara para captar imágenes de las gotas, con un zoom de 6 aumentos, y además, el equipo está provisto de un software DROP SHAPE ANALYSIS SW21 DSA1 de análisis de la información obtenida.

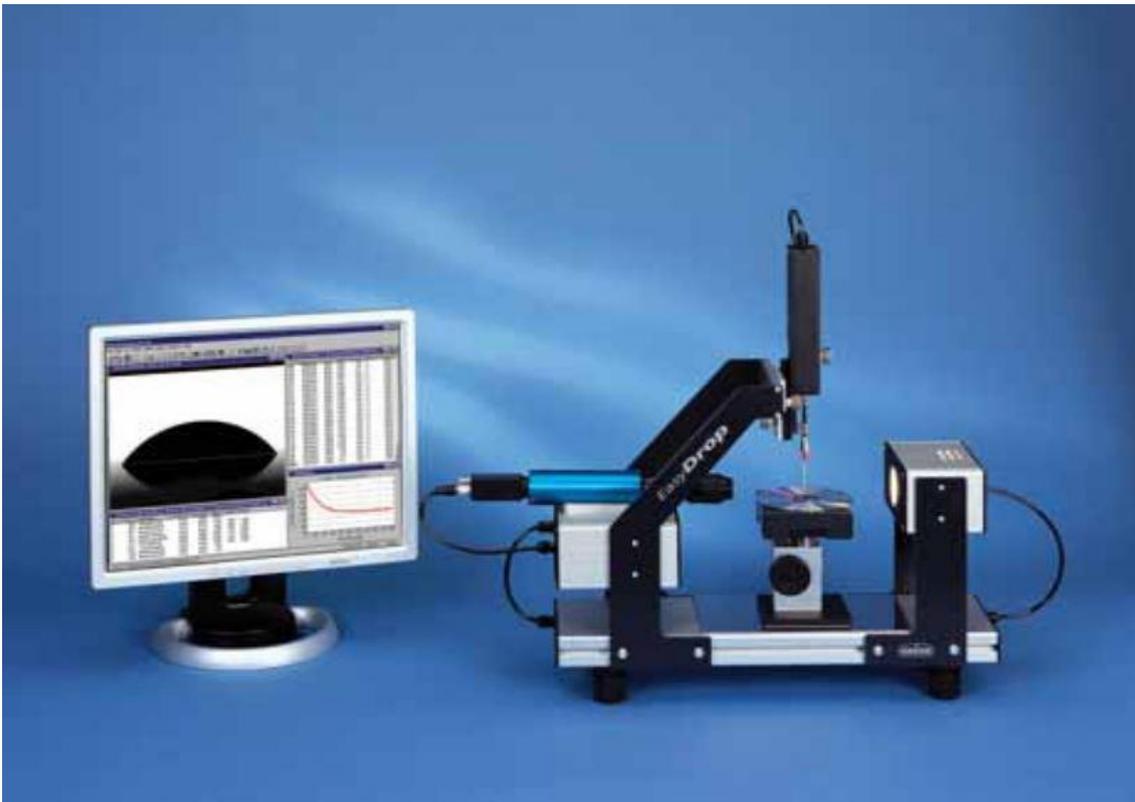


Figura 15.- Goniómetro óptico EASYDROP STANDARD.

En la Figura 15, se muestra el equipo utilizado para la determinación de los ángulos de contacto. Mediante el software del sistema de análisis Drop Shape.

3.4. CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SUPERFICIALES

La energía superficial, también llamada tensión superficial, es un valor característico para la interacción de la superficie de una fase condensada (sólida o líquida) con el ambiente que lo rodea, expresado en dynas/cm, mN/m o mJ/m². La energía superficial es un factor decisivo para la capacidad de recubrimiento o pegado de un material y ésta puede ser aumentada por métodos de tratamiento superficiales, uno de los cuales es el tratamiento con plasma. Las energías superficiales de materias sólidas tienen valores desde debajo de 20 mN/m (PTFE) hasta varios miles de mN/m (metales, diamante). *(S. J. Yang et al. 2007)*

Es posible estimar los valores de la energía superficial de sólidos con la medición de los ángulos de contacto mediante el empleo de diferentes líquidos de prueba sobre las componentes polares y no polares empleando ecuaciones y modelos matemáticos. La medida de ángulos de contacto es la más precisa y sensible de las técnicas existentes para conocer la energía superficial de un material. Existen varios métodos para determinar la energía superficial de los materiales. Uno de los más empleados es el de la tensión superficial crítica o método de Zisman. No obstante, el método de Zisman no contempla la diferente naturaleza de las interacciones que tienen lugar en la entrecara entre sólido y líquido. Otros métodos consideran las componentes dispersiva (no polar) (γ_{sd}) y polar (γ_{sp}) de la energía superficial (γ_s). Algunos métodos se describen a continuación. *(R. S. Gisbert 2006)*

- Good y Grifalco.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \theta \cdot (\gamma_s \cdot \gamma_l)^{1/2}$$

- Fowkes.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2}$$

- Owens y Wendt.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{1/2}$$

- Wu.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 4 \cdot \frac{(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + 4 \cdot \frac{(\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)}{\gamma_s^p + \gamma_l^p}$$

Donde γ_s y γ_L corresponden a la energía superficial del sólido y del líquido respectivamente. Existen otros métodos que, además de considerar las componentes de dispersión (γ_{sd}) incluyen el efecto ácido-base AB de la energía superficial γ_s . El método propuesto por Van Oss y Good es uno de los más conocidos y se basa en que la adhesión intrínseca se debe fundamentalmente a interacciones ácido-base. Se considera que la energía superficial de un sólido se debe expresar como la suma de las componentes mencionadas. En este método se emplean tres líquidos, uno apolar y dos de diferentes características ácido-base. De todas maneras, la aproximación ácido-base en la adhesión está siendo cuestionada y revisada actualmente.

El método seleccionado para la realización del cálculo de las energías superficiales ha sido el de Owens-Wendt, por su sencillez a la hora de calcular las expresiones, porque tiene en cuenta las componentes dispersivas y polares de los compuestos y porque en las mediciones de ángulos de contacto realizadas se han empleado cuatro líquidos de distinta polaridad como son el agua, el glicerol, el diiodometano y la formamida. La expresión para representar gráficamente una ecuación del tipo $y = a + bx$ es la

siguiente:

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) / 2(\gamma_l^d)^{1/2} = (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot \left((\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2} \right) + (\gamma_s^d)^{1/2}$$

En esta ecuación, θ es el ángulo de contacto, γ_L es la tensión superficial del líquido y γ_S es la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Como ya ha quedado dicho, los términos con los subíndices d y p se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Se distingue fácilmente la forma de la ecuación matemática, del tipo $y = a + bx$.

Así, puede representarse $(\gamma_L^p)^{1/2} / (\gamma_L^d)^{1/2}$ frente a $\gamma_L (1 + \cos \theta) / 2(\gamma_L^d)^{1/2}$. La pendiente de la recta obtenida será $(\gamma_S^p)^{1/2}$ mientras que aquel punto del eje "y" que intercepte a dicha recta será $(\gamma_S^d)^{1/2}$. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes. (R. S. Gisbert 2006)

3.5. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Para caracterizar morfológicamente la superficie microscópica de rotura de la unión adhesiva acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre con poliuretano, se ha utilizado SEM observando la zona producida en la rotura. En este caso se ha utilizado una pequeña parte de la probeta de entre 5 y 7 mm donde se han tomado una serie de imágenes para poder explicar las distintas morfologías de las muestras de los metales ensayados mediante el ensayo de cizalla. La máquina solo funciona con materiales metálicos por lo que se tuvo aplicar una capa en polvo metálico al adhesivo. Para caracterizar la muestra, se ha visualizado la probeta mediante una pantalla donde se el programa muestra la probeta y ya se podrá observar los distintos aumentos.

IV. Resultados y Discusión

1. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO, ALUMINIO Y COBRE MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO Y ATMÓSFERA DE AIRE

En el apartado de introducción del presente trabajo sobre la naturaleza del acero, aluminio y cobre en su aplicación a nivel industrial, se ha puesto de manifiesto el uso del mismo en sectores como la automoción y el envase entre otros que requieren mayores características de humectabilidad superficial que permitan una mejor adhesión. El plasma atmosférico es una solución a esta limitación de estos metales al aumentar sus características de hidrofiliadad que mejoran una de las principales propiedades que existe en este campo de aplicación: la adhesión aunque al tratarse de metales siempre estará la soldadura como mejor forma de unión.

En este primer apartado del capítulo se pretende estudiar, mediante la cuantificación e identificación, los mecanismos de activación de esta técnica de tratamiento superficial y de bajo impacto medioambiental, sobre estos metales. Para ello, se cuantificará el efecto del tratamiento con plasma atmosférico sobre la humectabilidad del material y los cambios que provoca.

1.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE APLICACIÓN DEL PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL DE LOS METALES EN ATMÓSFERA DE AIRE

1.1.1. VARIACIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO EN LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMOSFERA DE AIRE

En este apartado se analiza el efecto la variación de los parámetros de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico con el tiempo y la distancia boquilla-probeta con atmósfera de aire. La influencia del tiempo en la aplicación del plasma se cuantifica en un intervalo de tiempos variables de 10, 20 y 30s. Las distancias de aplicación del tratamiento de modificación superficial analizadas son 5, 15 y 30 mm.

Para cuantificar el efecto de los parámetros de procesado del plasma se miden los ángulos de contacto como indicación del cambio hidrofóbico obtenidos en la toma de datos de las muestras tratadas, (*R. M. Thurston et al. 2007, M. Pascual et al. 2008, Y. Takemura et al.*

2008, T. Lee Keun et al. 2009) se aporta en la Tabla 9 los ángulos de contacto obtenidos para el acero, aluminio y cobre sin tratamiento utilizando los cuatro líquidos de contacto seleccionados.

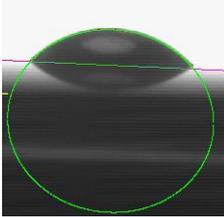
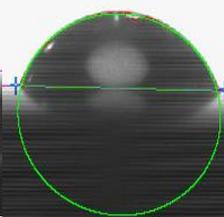
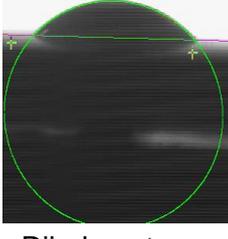
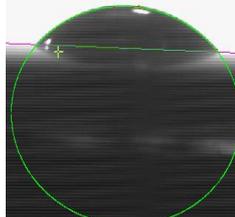
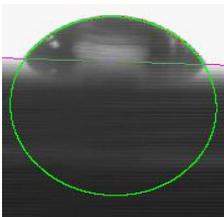
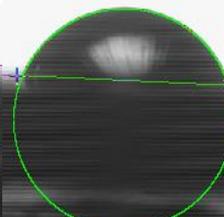
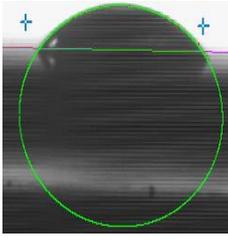
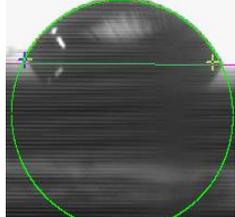
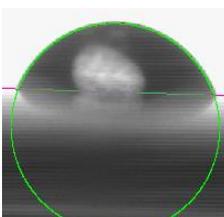
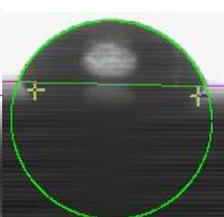
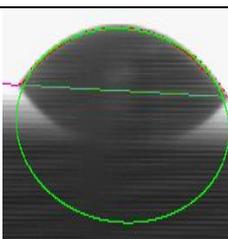
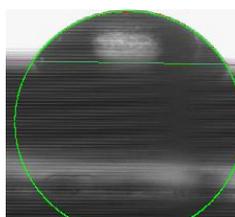
Tabla 9.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero, aluminio y cobre sin tratar en función del líquido utilizado.

	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diodometano(θ)	Formamida(θ)
ACERO(sin tratar)	47,7	64,5	41,1	44,7
ALUMINIO(sin tratar)	59,7	65,3	45,2	63,6
COBRE(sin tratar)	68,8	70,7	49,7	47,9

Hay que tener en cuenta que, una superficie con ángulos de contacto entre 0 y 30° se considera hidrofílica, mientras que es hidrofóbica para valores de ángulo de contacto superiores a 90°C, para 180° de ángulo se considera la máxima hidrofobicidad o no mojado de una superficie. Por lo tanto, podemos considerar que el comportamiento superficial de estos metales, es poco hidrofóbico. Los valores de ángulo de contacto de 68,8° del cobre para el agua indican la humectabilidad o mojabilidad de la superficie del metal.

En la Tabla 10, se observa la forma geométrica de la gota para cada líquido de medida, sobre la superficie sin tratar de una muestra de los metales seleccionados.

Tabla 10.- Imágenes de las gotas de cada liquido de medida sobre la superficie de los metales.

ACERO (sin tratar)				
	Agua 47,7°	Glicerol 64,5°	Diiodometano 41,1°	Formamida 44,7°
ALUMINIO (sin tratar)				
	Agua 59,7°	Glicerol 65,3°	Diiodometano 45,2	Formamida 63,6°
COBRE (sin tratar)				
	Agua 68,8°	Glicerol 70,7°	Diiodometano 49,7	Formamida 47,9°

A continuación se desarrollan los análisis de las variaciones de los ángulos de contacto en función del tiempo para los cuatro líquidos de ensayo establecidos, de distinta polaridad.

En la Tabla 11 se observan los valores de los ángulos de contacto del acero obtenidos en cada ensayo. Las muestras han sido tratadas con aire a una distancia de 5 mm y a todos los y tiempos anteriormente detallados.

Tabla 11.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	15,7	19,0	25,2	19,1
20s	12,3	18,0	21,9	17,7
30s	11,0	17,0	19,5	15,2

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 16, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 5 mm, entre el acero y la boquilla generadora de plasma.

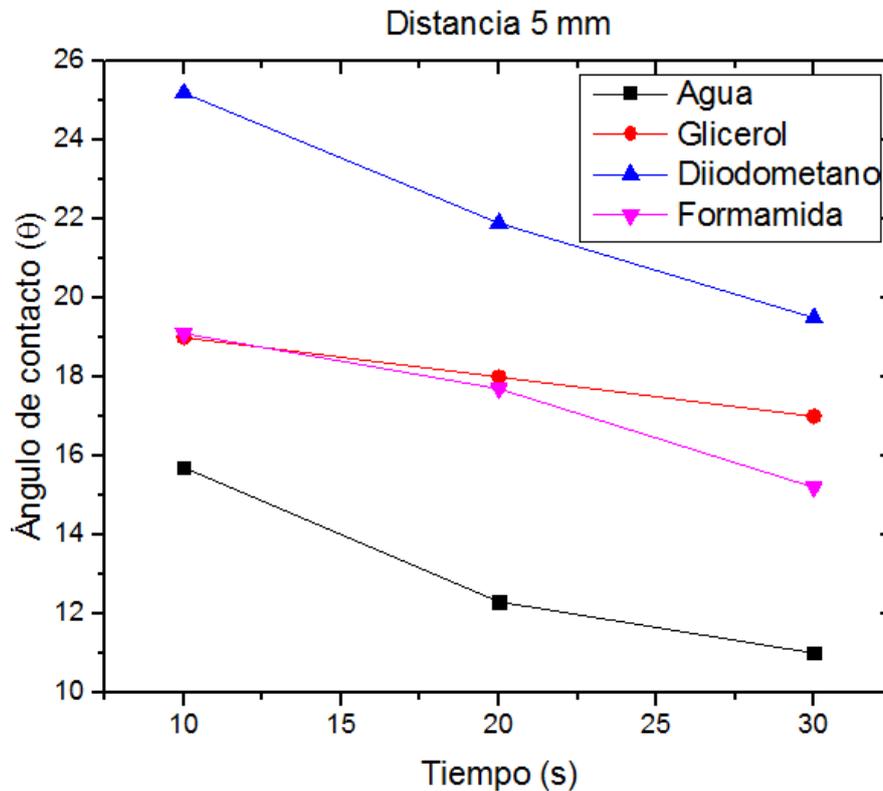


Figura 16.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del acero para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 5 mm.

Gráficamente, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $15,7^\circ$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el acero sin tratar es de $47,7^\circ$, esto supone una reducción de alrededor del 66%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de 11° . Esto supone una reducción de un 23%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $64,5^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de 17° para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una

reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 73%. Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 30%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de 19° . Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $41,1^\circ$ para la muestra no tratada a $19,5^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-sustrato de 5 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 52%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es del 38%. Utilizando formamida, el efecto es parecido al glicerol, siendo el valor para la muestra sin tratamiento de $44,7^\circ$ y el valor mínimo de $15,2^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 66%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 43%.

En la Tabla 12 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia sustrato/boquilla de 15 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 12.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 15 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	25,4	27,0	33,0	25,5
20s	17,3	23,4	26,5	23,4
30s	15,7	20,5	24,0	20,9

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 17, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 15 mm, entre el acero y la boquilla generadora de plasma.

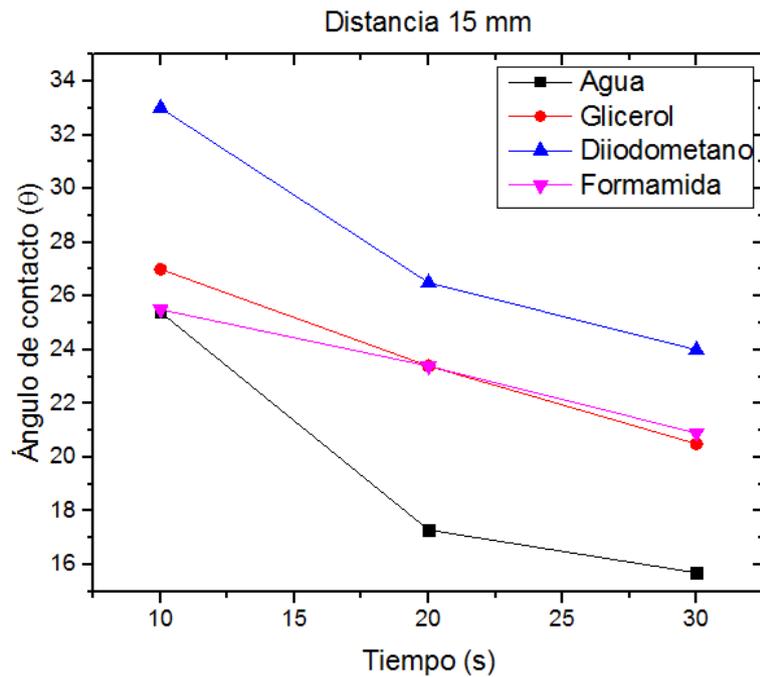


Figura 17.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del acero para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 15 mm.

En la gráfica de la Figura 17, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $25,4^{\circ}$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el acero sin tratar es de $47,7^{\circ}$, esto supone una reducción de alrededor del 53%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $15,7^{\circ}$. Esto supone una reducción de un 32%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $64,5^{\circ}$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $20,5^{\circ}$ para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 68%. Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 41%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de 27° . Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $41,1^{\circ}$ para la muestra no tratada a 24° para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-sustrato de 15 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 42%, mientras que para un tiempo

de 10 segundos, es del 20%. Utilizando formamida, el efecto es parecido al glicerol, siendo el valor para la muestra sin tratamiento de $44,7^\circ$ y el valor mínimo de $20,9^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 53%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 43%.

En la Tabla 13 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 30 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 13.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 30 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	66,3	57,4	42,8	35,5
20s	64,7	56,8	41,0	32,3
30s	63,2	54,2	40,3	29,7

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 18, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 30 mm, entre el acero y la boquilla generadora de plasma.

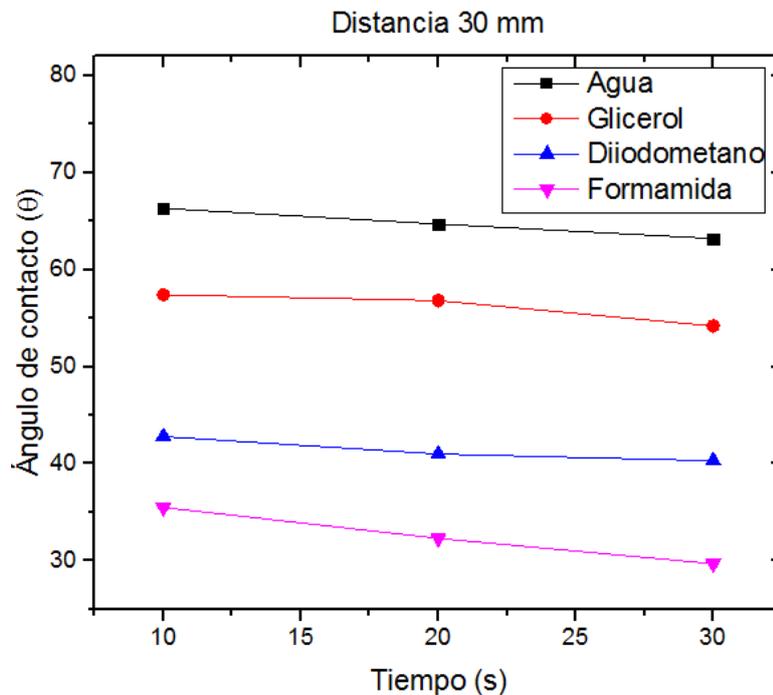


Figura 18.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del acero para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 30 mm.

En la gráfica de la Figura 18, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (*M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010*)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $66,3^\circ$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el acero sin tratar es de $47,7^\circ$, esto supone un incremento de alrededor del 38%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $63,2^\circ$. Esto supone un incremento de un 32%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $64,5^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $54,2^\circ$ para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 16%.

Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 12%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de $57,4^\circ$. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $41,1^\circ$ para la muestra no tratada a $40,3^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-sustrato de 30 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 2%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es un incremento del 4%. Utilizando formamida, el valor para la muestra sin tratamiento de $44,7^\circ$ y el valor mínimo de $29,7^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 34%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 21%.

En la Tabla 14 se observan los valores de los ángulos de contacto del aluminio obtenidos en cada ensayo. Las muestras han sido tratadas con aire a una distancia de 5 mm y a todos los y tiempos anteriormente detallados.

Tabla 14.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	24,6	33,4	33,0	26,0
20s	18,5	30,3	21,2	20,9
30s	17,2	27,8	20,3	18,5

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 16, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 5 mm, entre el aluminio y la boquilla generadora de plasma.

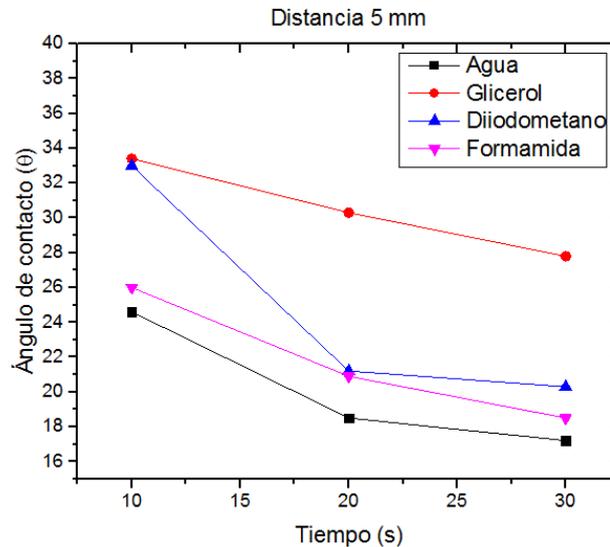


Figura 19.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 5 mm.

Gráficamente, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $24,6^\circ$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el aluminio sin tratar es de $59,7^\circ$, esto supone una reducción de alrededor del 59%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $17,2^\circ$. Esto supone una reducción de un 28%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $65,3^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $27,8^\circ$ para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 58%. Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 49%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de $33,4^\circ$. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $45,2^\circ$ para la muestra no tratada a $20,3^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-

probeta de 5 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 55%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es del 27%. Utilizando formamida, el efecto es parecido al glicerol, siendo el valor para la muestra sin tratamiento de $63,6^\circ$ y el valor mínimo de $18,5^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 71%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 40%.

En la Tabla 15 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 15 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 15.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 15 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	22,7	28,8	30,6	24,2
20s	20,1	24,3	29,8	21,4
30s	19,8	22,3	25,5	20,4

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 20, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 15 mm, entre el aluminio y la boquilla generadora de plasma.

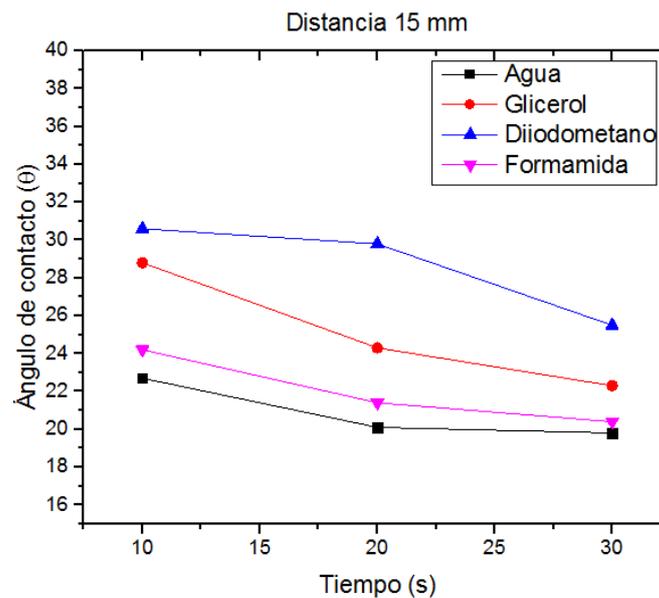


Figura 20.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 15 mm.

En la gráfica de la Figura 20, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (*M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010*)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de 22,7° para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el acero sin tratar es de 59,7°, esto supone una reducción de alrededor del 62%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de 19,8°. Esto supone una reducción de un 33%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre 65,3° para la muestra sin tratar y un valor mínimo de 22,3° para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 66%. Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 44%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de 28,8°. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de 45,2° para la muestra no tratada a 25,5° para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-probeta de 15 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 44%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es del 33%. Utilizando formamida, el efecto es parecido al glicerol, siendo el valor para la muestra sin tratamiento de 63,6° y el valor mínimo de 20,4°. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 67%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 38%.

En la Tabla 16 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 30 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 16.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 30 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	68,0	58,2	37,8	33,2
20s	65,7	57,3	36,5	30,0
30s	63,8	56,5	35,9	25,9

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 18, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 30 mm, entre el aluminio y la boquilla generadora de plasma.

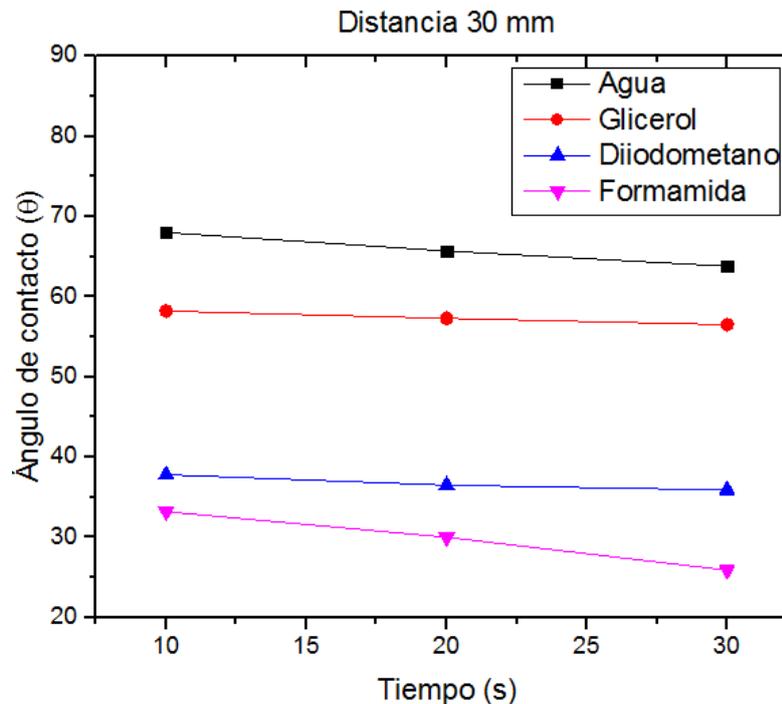


Figura 21.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 30 mm.

En la gráfica de la Figura 21, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $68,0^\circ$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el aluminio sin tratar es de $59,7^\circ$, esto supone un incremento de alrededor del 13%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $63,8^\circ$. Esto supone un incremento de un 6%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $65,3^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $56,5^\circ$ para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 14%.

Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 3%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de 58,2°. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de 45,2° para la muestra no tratada a 35,9° para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-probeta de 30 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 21%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es un descenso del 17%. Utilizando formamida, el valor para la muestra sin tratamiento de 63,6° y el valor mínimo de 25,9°. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 40%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 48%.

En la Tabla 17 se observan los valores de los ángulos de contacto del cobre obtenidos en cada ensayo. Las muestras han sido tratadas con aire a una distancia de 5 mm y a todos los y tiempos anteriormente detallados.

Tabla 17.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	26,1	37,3	41,0	30,3
20s	21,0	29,2	29,2	28,5
30s	18,7	25,6	23,4	17,3

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 22, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 5 mm, entre el cobre y la boquilla generadora de plasma.

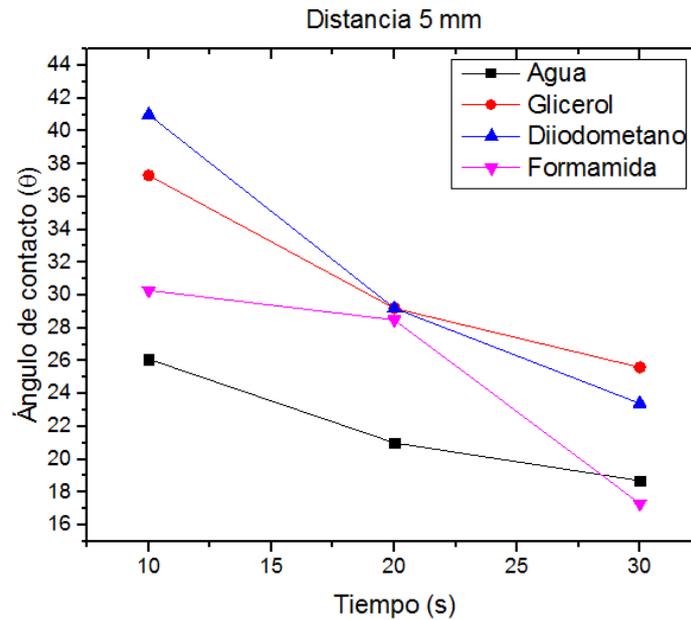


Figura 22.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 5 mm.

Gráficamente, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (*M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010*)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $26,1^\circ$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el cobre sin tratar es de $68,8^\circ$, esto supone una reducción de alrededor del 63%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $18,7^\circ$. Esto supone una reducción de un 27%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $70,7^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $25,6^\circ$ para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 64%. Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 48%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de $37,3^\circ$. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $49,7^\circ$ para la muestra no tratada a $23,4^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-probeta de 5 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 53%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es del 25%. Utilizando formamida, el efecto es parecido al glicerol,

siendo el valor para la muestra sin tratamiento de $47,9^\circ$ y el valor mínimo de $17,3^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 64%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 37%.

En la Tabla 18 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 15 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 18.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 15 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	31,3	40,9	32,1	33,2
20s	22,4	31,6	30,2	25,5
30s	19,5	26,4	28,7	21,9

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 23, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 15 mm, entre el cobre y la boquilla generadora de plasma.

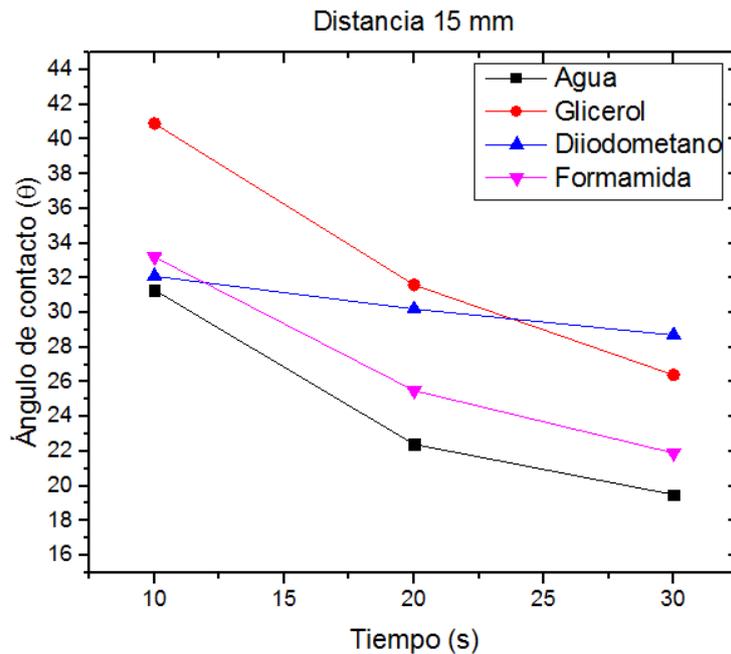


Figura 23.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 15 mm.

En la gráfica de la Figura 23, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (*M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010*)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de 31,3° para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el acero sin tratar es de 68,8°, esto supone una reducción de alrededor del 55%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de 19,5°. Esto supone una reducción de un 28%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre 70,7° para la muestra sin tratar y un valor mínimo de 26,4° para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 63%. Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 43%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de 40,9°. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de 49,7° para la muestra no tratada a 28,7° para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-probeta de 15 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 43%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es del 37%. Utilizando formamida, el efecto es parecido al glicerol, siendo el valor para la muestra sin tratamiento de 47,9° y el valor mínimo de 21,9°. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 55%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 31%.

En la Tabla 19 se observan los valores de los ángulos de contacto obtenidos para las muestras tratadas con plasma y atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 30 mm y a todas las velocidades anteriormente definidas.

Tabla 19.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 30 mm.

Tiempo	Agua (θ)	Glicerol (θ)	Diiodometano(θ)	Formamida(θ)
10s	66,3	63,5	49,6	41,0
20s	49,3	62,5	48,3	37,7
30s	40,2	60,5	44,2	35,4

Los datos de dicha tabla se reflejan en la gráfica de la Figura 24, donde se analiza la variación de los ángulos de contacto respecto al tiempo, para una distancia de 30 mm, entre el cobre y la boquilla generadora de plasma.

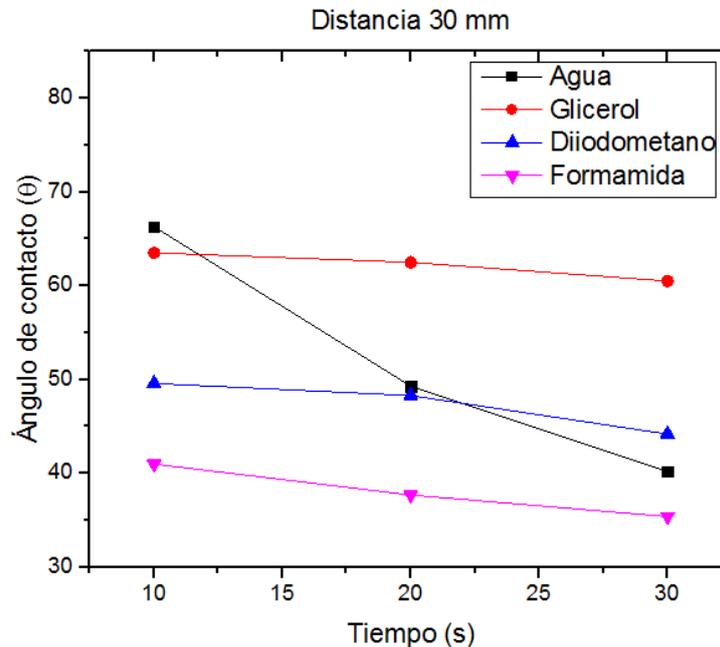


Figura 24.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 30 mm.

En la gráfica de la Figura 24, y para los cuatro líquidos de contacto utilizados, se observa prácticamente la misma tendencia para una misma distancia de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico, el aumento del tiempo de la muestra bajo la tobera generadora de plasma, provoca una disminución en los valores de los ángulos de contacto. Esta tendencia es indicativa de que los tiempos altos son los responsables del empeoramiento de la humectabilidad, cuantificada con los valores más altos de ángulos de contacto obtenidos para los cuatro líquidos. (M. D. Romero-Sanchez et al. 2006, H. M. Hyeop et al. 2007, Y. Yanagisawa et al. 2009, C. E. Nwankire et al. 2010)

Numéricamente se puede ver que, utilizando agua como líquido de contacto, el valor obtenido del ángulo presenta un valor máximo de $66,3^\circ$ para un tiempo de 10 segundos. Como el ángulo de contacto del agua sobre el cobre sin tratar es de $68,8^\circ$, esto supone un incremento de alrededor del 4%, respecto al valor inicial. Para el caso más favorable, que es para un tiempo de 30 segundos, se obtiene un valor del ángulo de contacto de $40,2^\circ$. Esto supone un descenso de un 42%. En el caso del glicerol como líquido de contacto, el resultado obtenido varía entre $70,7^\circ$ para la muestra sin tratar y un valor mínimo de $60,5^\circ$ para un tiempo de 30 segundos. Esto supone una reducción del ángulo de contacto, de aproximadamente un 15%.

Sin embargo, con glicerol y en un tiempo de 10 segundos, se consigue tan solo una reducción del 11%, ya que se obtiene un valor del ángulo de contacto de $63,5^\circ$. Para los ángulos de contacto medidos con diiodometano como líquido de contacto, la variación es de $49,7^\circ$ para la muestra no tratada a $44,2^\circ$ para el mínimo valor del ángulo medido, correspondiente a un tiempo de 30 segundos y una distancia boquilla-probeta de 30 mm. En este caso se reduce el ángulo cerca de un 12%, mientras que para un tiempo de 10 segundos, es un descenso del 1%. Utilizando formamida, el valor para la muestra sin tratamiento de $47,9^\circ$ y el valor mínimo de $35,4^\circ$. Esto repercute en una reducción del ángulo de contacto de un 27%. Para un tiempo de 10 segundos tiene una reducción del ángulo de contacto del 15%.

1.1.2. VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO EN ATMÓSFERA DE AIRE

Este estudio de ángulos de contacto utilizando distintos líquidos de ensayo, permite calcular la energía superficial de cada muestra tratada, a través de diversas teorías o modelos termodinámicos. El método utilizado en este estudio es el de Owens-Wendt, que estima los valores de la energía superficial de las planchas mediante una aproximación lineal de la expresión general para la energía superficial de Fowkes a partir de los ángulos de contacto para diferentes líquidos. (*M. Martínez-Martínez et al. 2006, M. Pascual et al. 2008*)

Los valores obtenidos de energías libres superficiales (γ_s) se observan a continuación, en función de la altura de aplicación del plasma y tiempo, para la atmósfera de aire.

En la Tabla 20 (Acero) se observan los valores de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para una distancia tobera/probeta de 5 mm, 15mm y 30mm tratadas con plasma atmosférico durante distintos tiempos.

Tabla 20.- Valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y su dispersiva (γ_s^D), para muestras tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia y tiempo variable.

ACERO			
Distancia-Tiempo	γ_s	γ_s^P	γ_s^D
d=5 mm; t=10 s	65,13	39,10	26,03
d=5 mm; t=20 s	65,88	39,32	26,55
d=5 mm; t=30 s	66,30	39,13	27,17
d=15 mm; t=10 s	61,54	37,11	24,42
d=15 mm; t=20 s	64,06	38,79	25,27
d=15 mm; t=30 s	64,86	38,77	26,09
d=30 mm; t=10 s	43,74	11,83	31,91
d=30 mm; t=20 s	44,84	12,42	32,41
d=30 mm; t=30 s	45,99	13,30	32,69

La gráfica que representa los valores de la Tabla 20 se visualiza en la Figura 25, Figura 26 y la Figura 27 donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia probeta Acero/tobera de 5 mm, 15 mm y 30 mm y atmósfera de aire.

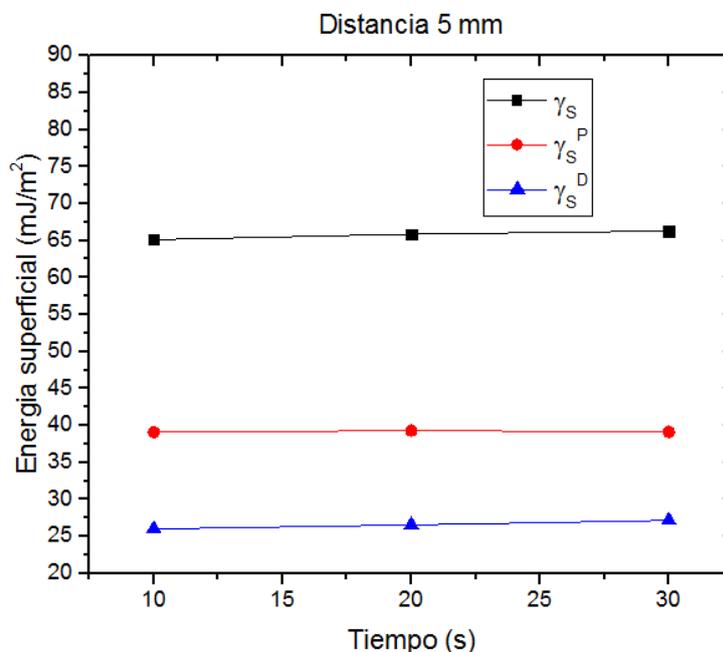


Figura 25.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de acero tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 5 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. *Khunova et al. 1999*, J. M. M. *Martinez 2001*). La componente polar (γ_s^P) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, aunque de forma poco importante. La componente de la energía que más depende del tiempo es la dispersiva (γ_s^D), aumentando esta energía con el aumento de la misma y siendo importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 20 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 65,13 mJ/m² para una distancia de 5 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 66,30 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^D) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 26,03 mJ/m², hasta valores de 27,17 mJ/m².

Respecto a la componente polar se observan menores variaciones. Varía de 39,32 mJ/m², hasta un mínimo de 39,10 mJ/m² para las muestras tratadas a 5 mm. El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones dispersivas (γ_s^D) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones polares (γ_s^P) se mantienen en valores prácticamente invariantes para el tiempo. (R. *Kumar 2007*, V. *Fombuena-Borras et al. 2012*, K. *Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013*)

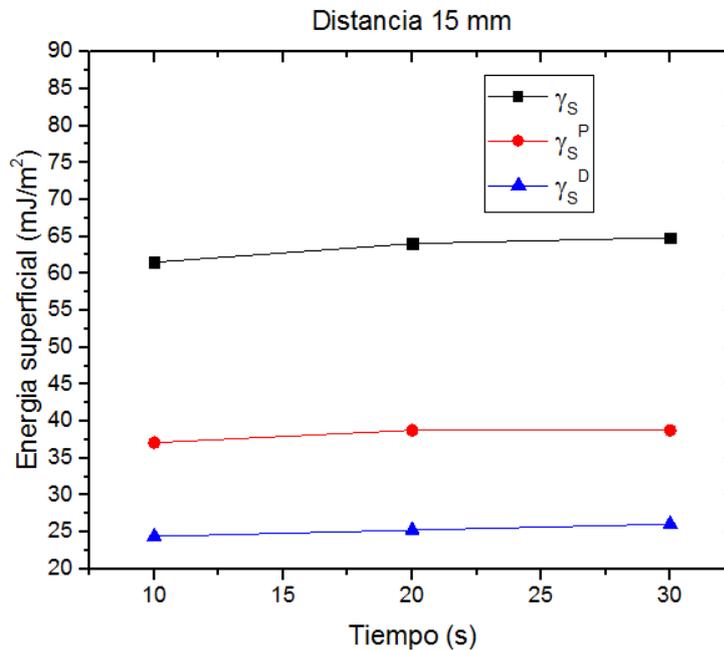


Figura 26.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de acero tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 15 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. *Khunova et al. 1999*, J. M. M. *Martinez 2001*). La componente polar (γ_s^P) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, aunque de forma poco importante. La componente de la energía que más depende del tiempo es la dispersiva (γ_s^D), aumentando esta energía con el aumento de la misma y siendo importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 20 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 61,54 mJ/m² para una distancia de 15 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 64,86 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 15 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^D) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 24,42 mJ/m², hasta valores de 26,09 mJ/m².

Respecto a la componente polar se observan menores variaciones. Varía de 38,79 mJ/m², hasta un mínimo de 37,11 mJ/m² para las muestras tratadas a 15 mm. El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones dispersivas (γ_s^D) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones polares (γ_s^P) se mantienen en valores

prácticamente invariantes para el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

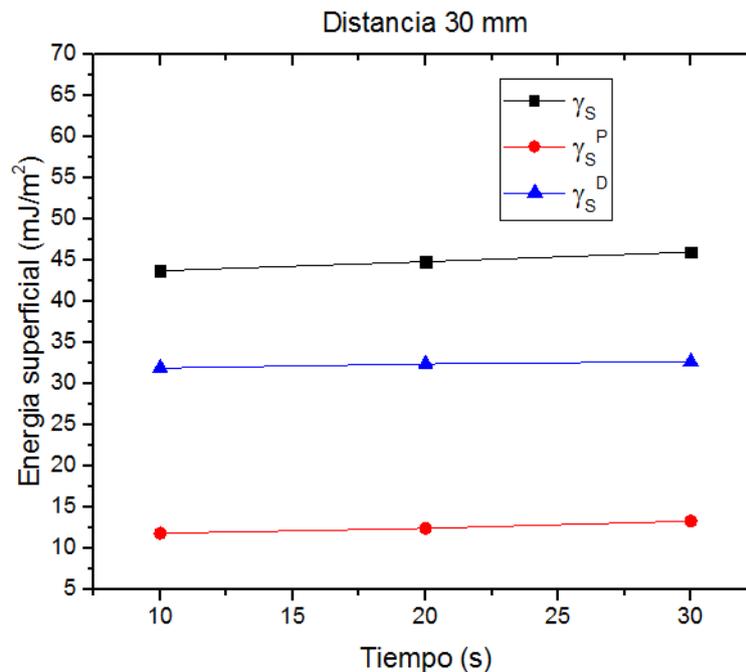


Figura 27.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de acero tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 30 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. Khunova et al. 1999, J. M. M. Martinez 2001). La componente polar (γ_s^P) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la dispersiva (γ_s^D), aumentando muy poco esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 20 se puede decir que la energía superficial muestra un aumento, desde valores bajos de 43,74 mJ/m² para una distancia de 30 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 45,99 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 30 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente polar de la energía superficial (γ_s^P) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 11,83 mJ/m², hasta valores de 13,40 mJ/m².

Respecto a la componente dispersiva se observan menores variaciones. Varía de 32,69 mJ/m², hasta un mínimo de 31,91 mJ/m² para las muestras tratadas a 30 mm.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones polares (γ_s^P) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones dispersivas (γ_s^D) se mantienen en valores prácticamente invariantes para el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

En la Tabla 21 (Aluminio) se observan los valores de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para una distancia tobera/probeta de 5 mm, 15mm y 30mm tratadas con plasma atmosférico durante distintos tiempos.

Tabla 21.- Valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y su dispersiva (γ_s^D), para muestras tratados con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia y tiempo variable.

ALUMINIO			
Distancia-Tiempo	γ_s	γ_s^P	γ_s^D
d=5 mm; t=10 s	60,90	37,30	23,59
d=5 mm; t=20 s	63,22	36,80	26,42
d=5 mm; t=30 s	63,99	37,16	26,82
d=15 mm; t=10 s	62,16	37,58	24,57
d=15 mm; t=20 s	63,55	38,63	24,91
d=15 mm; t=30 s	63,90	37,59	26,31
d=30 mm; t=10 s	45,10	9,70	35,39
d=30 mm; t=20 s	46,01	10,80	35,21
d=30 mm; t=30 s	46,87	11,86	35,01

La gráfica que representa los valores de la Tabla 21 se visualiza en la Figura 28, Figura 29 y la Figura 30 donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia probeta Acero/tobera de 5 mm, 15 mm y 30 mm y atmósfera de aire.

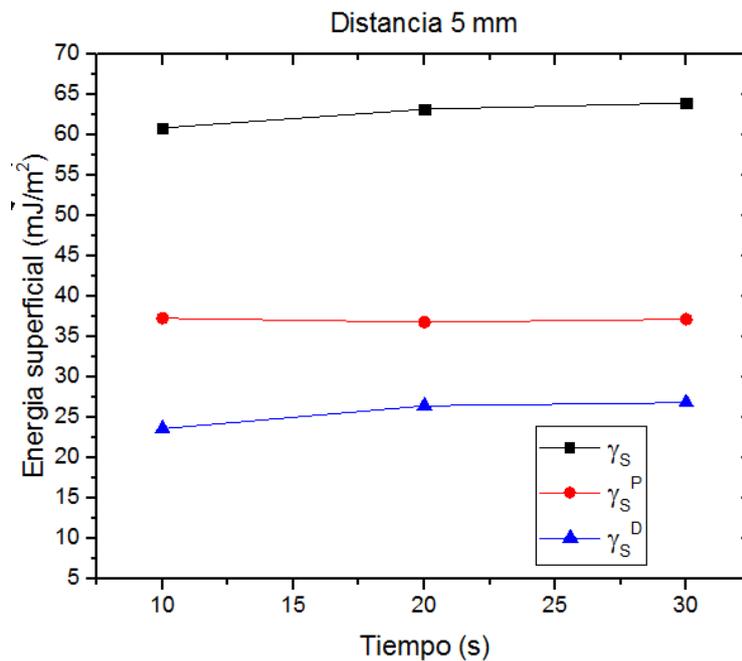


Figura 28.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de aluminio tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 5 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. *Khunova et al. 1999*, J. M. M. *Martinez 2001*). La componente dispersiva (γ_s^D) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la polar (γ_s^P), aumentando muy poco esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 21 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 60,90 mJ/m² para una distancia de 5 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 63,99 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^D) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 23,59 mJ/m², hasta valores de 26,82 mJ/m².

Respecto a la componente polar se observan menores variaciones. Varía de 37,30 mJ/m², hasta un mínimo de 36,80 mJ/m² para las muestras tratadas a 5 mm.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones dispersivas (γ_s^D) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones polares (γ_s^P) se mantienen en valores prácticamente invariantes para el tiempo. (R. *Kumar 2007*, V. *Fombuena-Borras et al. 2012*, K. *Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013*)

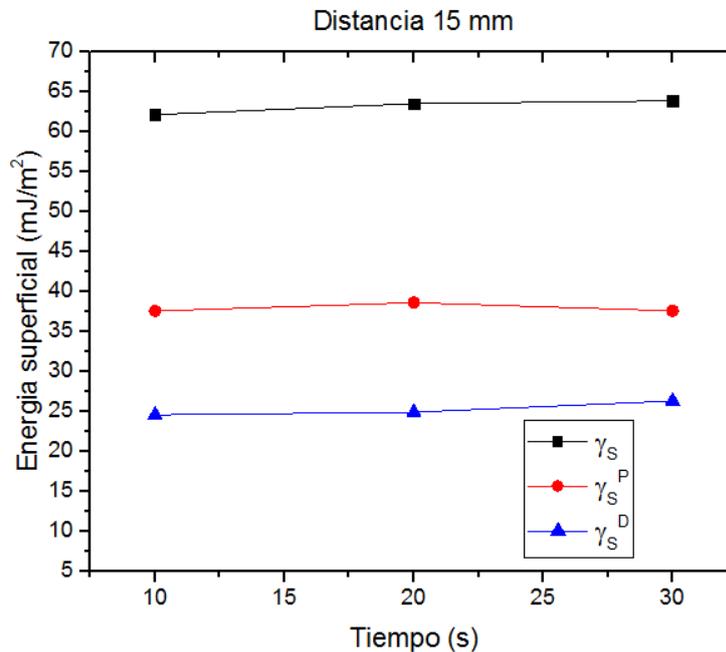


Figura 29.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de aluminio tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 15 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. *Khunova et al. 1999*, J. M. M. *Martinez 2001*). La componente dispersiva (γ_s^D) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la polar (γ_s^P), aumentando muy poco esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 21 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 62,16 mJ/m² para una distancia de 15 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 63,90 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 15 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^D) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 24,57 mJ/m², hasta valores de 26,31 mJ/m².

Respecto a la componente polar se observan menores variaciones. Varía de 38,63 mJ/m², hasta un mínimo de 37,58 mJ/m² para las muestras tratadas a 15 mm.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones dispersivas (γ_s^D) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones polares (γ_s^P) se mantienen en valores

prácticamente invariantes para el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

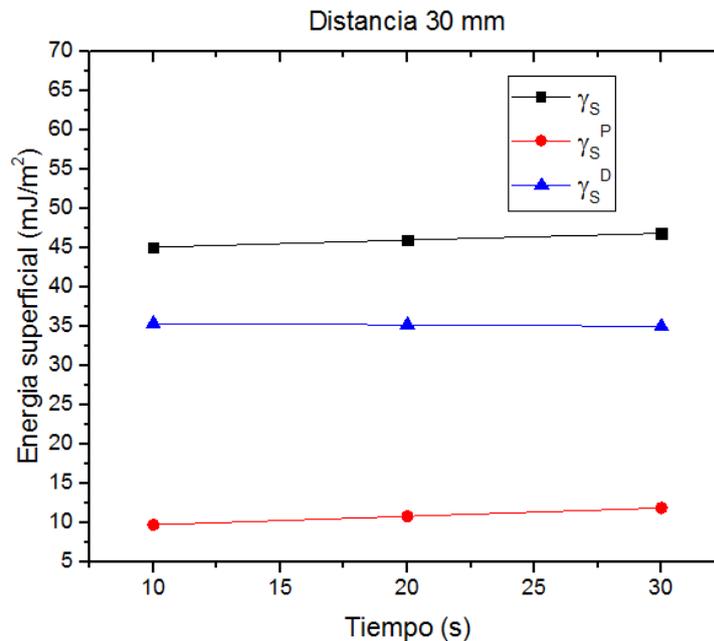


Figura 30.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de aluminio tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 30 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_S), de forma más o menos proporcional. (V. Khunova et al. 1999, J. M. M. Martínez 2001). La componente polar (γ_S^P) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la dispersiva (γ_S^D), aumentando muy poco esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 21 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 45,10 mJ/m² para una distancia de 30 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 46,87 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 30 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente polar de la energía superficial (γ_S^P) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 9,70 mJ/m², hasta valores de 11,86 mJ/m².

Respecto a la componente dispersiva se observan menores variaciones. Varía de 35,39 mJ/m², hasta un mínimo de 35,01 mJ/m² para las muestras tratadas a 30 mm.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones polares (γ_s^P) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones dispersivas (γ_s^D) se mantienen en valores prácticamente invariantes para el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

En la Tabla 22 (Cobre) se observan los valores de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polares (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para una distancia tobera/probeta de 5 mm, 15mm y 30mm tratadas con plasma atmosférico durante distintos tiempos.

Tabla 22.- Valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y su dispersiva (γ_s^D), para muestras tratados con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia y tiempo variable.

COBRE			
Distancia-Tiempo	γ_s	γ_s^P	γ_s^D
d=5 mm; t=10 s	59,73	39,38	20,34
d=5 mm; t=20 s	62,10	37,92	24,17
d=5 mm; t=30 s	64,02	37,39	26,62
d=15 mm; t=10 s	56,96	33,02	23,94
d=15 mm; t=20 s	61,75	37,49	24,25
d=15 mm; t=30 s	63,41	38,52	24,89
d=30 mm; t=10 s	40,14	13,39	26,75
d=30 mm; t=20 s	45,69	25,35	20,33
d=30 mm; t=30 s	49,96	30,52	19,44

La gráfica que representa los valores de la Tabla 22 se visualiza en la Figura 31, Figura 32 y la Figura 30 donde se analiza la variación de la energía superficial en función de la velocidad de pasada del tratamiento de plasma atmosférico, para una distancia probeta Acero/tobera de 5 mm, 15 mm y 30 mm y atmósfera de aire.

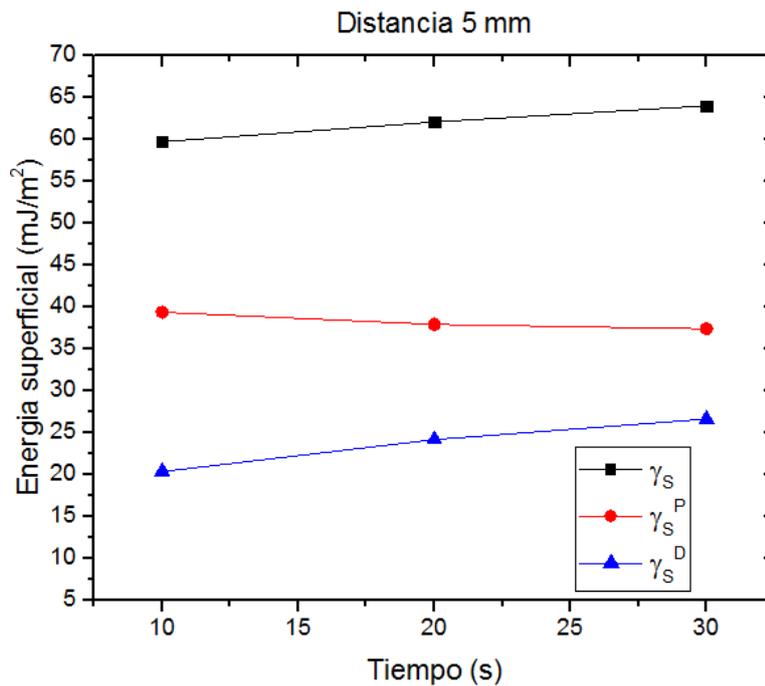


Figura 31.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de cobre tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 5 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. Khunova et al. 1999, J. M. M. Martínez 2001). La componente dispersiva (γ_s^D) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la polar (γ_s^P), disminuyendo un poco esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 22 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 59,73 mJ/m² para una distancia de 5 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 64,02 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^D) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 20,34 mJ/m², hasta valores de 26,62 mJ/m².

Respecto a la componente polar se observan menores variaciones. Varía de 39,38 mJ/m², hasta un mínimo de 37,39 mJ/m² para las muestras tratadas a 5 mm.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones dispersivas (γ_s^D) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones polares (γ_s^P) se mantienen en valores

prácticamente invariantes para el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

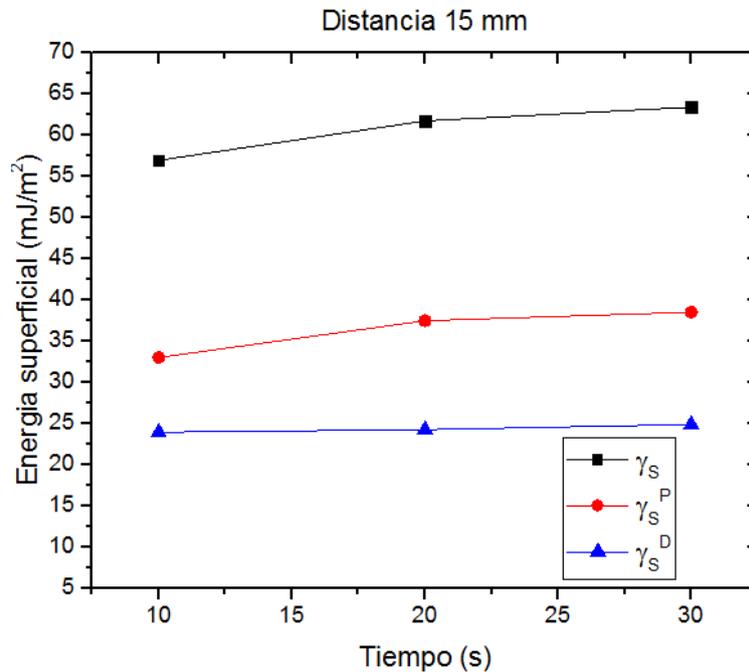


Figura 32.- Variación de energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D), para muestras de cobre tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 15 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_s), de forma más o menos proporcional. (V. Khunova et al. 1999, J. M. M. Martinez 2001). La componente polar (γ_s^P) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la dispersiva (γ_s^D), aumentando muy poco esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 22 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 56,96 mJ/m² para una distancia de 15 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 63,41 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 15 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente polar de la energía superficial (γ_s^P) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 33,02 mJ/m², hasta valores de 38,52 mJ/m².

Respecto a la componente dispersiva se observan menores variaciones. Varía de 24,89 mJ/m², hasta un mínimo de 23,94 mJ/m² para las muestras tratadas a 15 mm.

El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones polares (γ_S^P) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones dispersivas (γ_S^D) se mantienen en valores prácticamente invariantes para el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

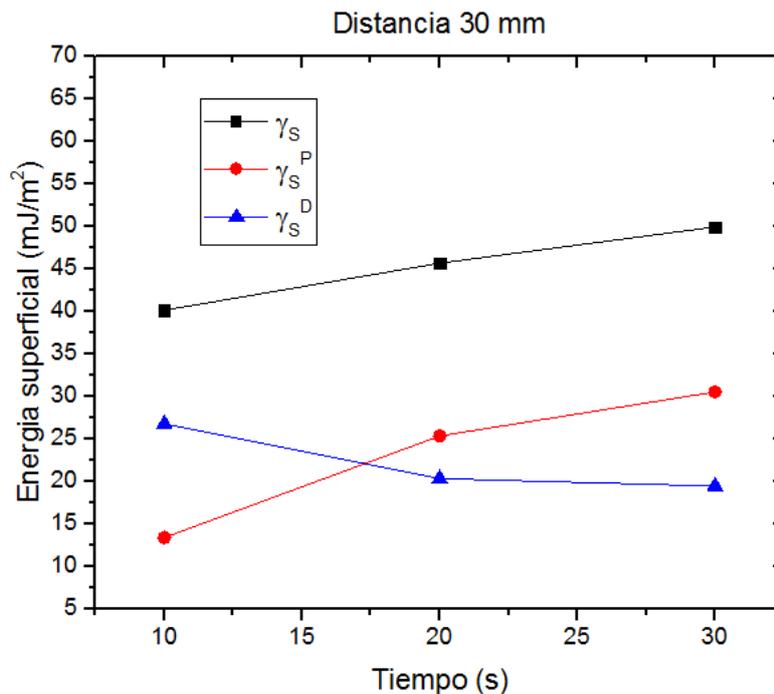


Figura 33.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de cobre tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 30 mm y tiempo variable.

En la gráfica representada se puede observar como a medida que va aumentando el tiempo del tratamiento de plasma atmosférico, aumenta la energía superficial (γ_S), de forma más o menos proporcional. (V. Khunova et al. 1999, J. M. M. Martínez 2001). La componente polar (γ_S^P) de la energía superficial aumenta también conforme va aumentando el tiempo, de forma importante. La componente de la energía que menos depende del tiempo es la dispersiva (γ_S^D), disminuyendo esta energía y siendo poco importante incluso para tiempos altos.

Del análisis de la información de la Tabla 22 se puede decir que la energía superficial muestra aumento, desde valores bajos de 40,14 mJ/m² para una distancia de 30 mm y un tiempo de 10 segundos, hasta valores de 49,96 mJ/m² para las muestras tratadas a una distancia de 30 mm y un tiempo de 30 segundos.

La componente polar de la energía superficial (γ_S^P) es la que presenta un mayor efecto sobre el aumento en la misma, aumentando de 13,39 mJ/m², hasta valores de 30,52 mJ/m².

Respecto a la componente dispersiva se observan menores variaciones. Varía de 226,75 mJ/m², hasta un mínimo de 19,44 mJ/m² para las muestras tratadas a 30 mm. El tratamiento de plasma atmosférico produce un importante incremento en las contribuciones polares (γ_s^P) sobre el valor total de la energía superficial de las probetas, mientras que las contribuciones dispersivas (γ_s^D) descienden en valores en el tiempo. (R. Kumar 2007, V. Fombuena-Borras et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013)

2. ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFERICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE ADHESIÓN DE LOS METALES

Se ha evaluado el incremento de humectabilidad superficial del polipropileno al tratarlo con plasma atmosférico. Este incremento de humectabilidad favorece la aplicación de adhesivos y por tanto mejorará las propiedades de adhesión de las superficies de Los metales.

En este apartado, se va a comprobar como la mejora de la humectabilidad en las superficies de los metales mediante el tratamiento de plasma atmosférico, con atmósfera de aire, incrementan las propiedades adhesivas utilizando un adhesivo reactivo de poliuretano, seleccionado para este estudio.

En primer lugar se realizarán ensayos mecánicos de cizalla, de las muestras de los metales tratados en las condiciones más favorables del tratamiento con plasma atmosférico y se determinarán los parámetros óptimos de distancia probeta/tobera y tiempo. (S. Garg et al. 2007, F. Awaja et al. 2009, V. Fombuena-Borras et al. 2012)

2.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS UNIONES ADHESIVAS TRATADAS CON PLASMA ATMOSFÉRICO MEDIANTE ENSAYO DE CIZALLA

Otra herramienta experimental para la caracterización mecánica de las uniones adhesivas Acero/Acero, Aluminio/Aluminio y Cobre/Cobre, es la cuantificación de la resistencia adhesiva de las mismas mediante ensayo de cizalla.

A continuación las muestras han sido ensayadas después de la aplicación del tratamiento superficial con plasma atmosférico en distintas condiciones, y tras la adhesión de las dos probetas, manteniendo el tiempo de curado descrito por el fabricante del adhesivo.

Las distancias y tiempos elegidos para el ensayo son en mejor que sería el de 5 mm y 30 segundos, el menos favorable de 30 mm y 10 segundos y uno intermedio como 15 mm y 20 segundos.

Tabla 23.- Valores de la caracterización mecánica en los metales a distintas distancias y tiempos.

	ACERO (KN)	ALUMINIO (KN)	COBRE (KN)
5 mm – 30 seg	1,48	1,77	1,20
	1,49	1,78	1,19
	1,50	1,76	1,21
15 mm – 20 seg	1,35	1,34	0,86
	1,34	1,32	0,89
	1,36	1,30	0,87
30 mm – 10 seg	0,86	1,15	0,62
	0,87	1,14	0,63
	0,89	1,16	0,64

La gráfica que representa los valores de la Tabla 23 se visualizan en la Figura 34, Figura 35 y la Figura 36 donde se analiza la variación de fuerza a tracción (KN) de cada material para una misma distancia y tiempo; en este caso 5 mm/30 seg, 15mm/20 seg y 30 mm/10 seg.

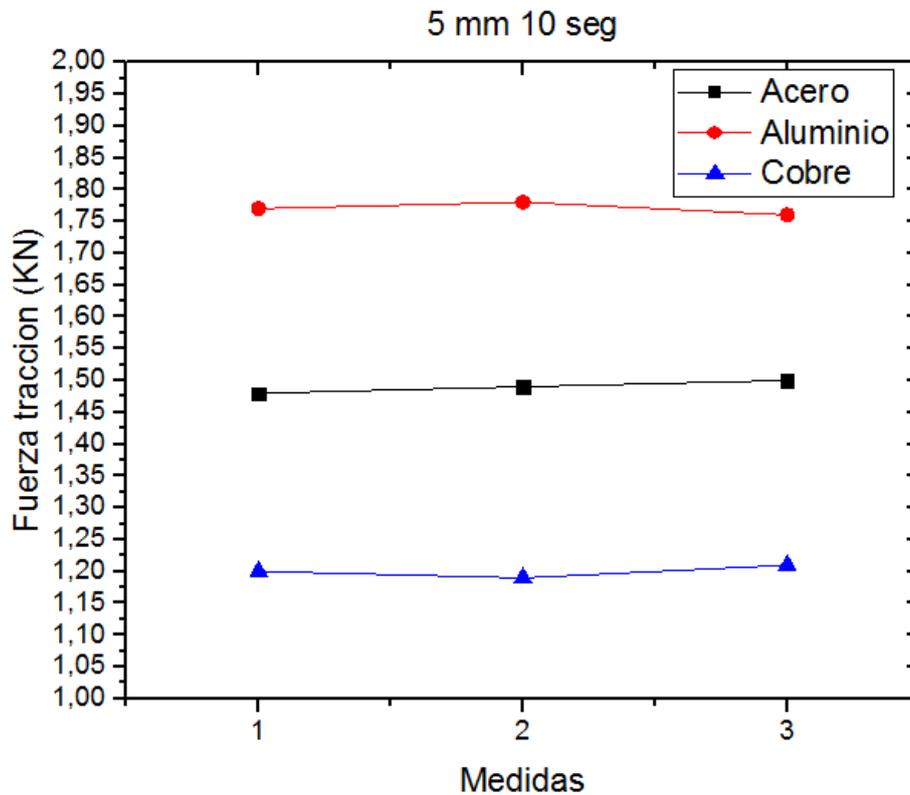


Figura 34.- Variación de la fuerza a tracción (KN) en los distintos metales a una distancia de 5 mm y 10 segundos en el tratamiento de plasma atmosférico.

En la grafica representada se puede observar la variación de la fuerza a tracción (KN) para una misma distancia y tiempo en el tratamiento de plasma atmosferico en los diversos metales. Teniendo en cuenta que esta distancia y tiempo son los mejores del tratamiento de plasma como ya se ha comprobado en apartados anteriores, podemos ver como el tratamiento funciona mejor para el aluminio que para el cobre, teniendo casi una diferencia aproximada de 0,50 KN entre ellos.

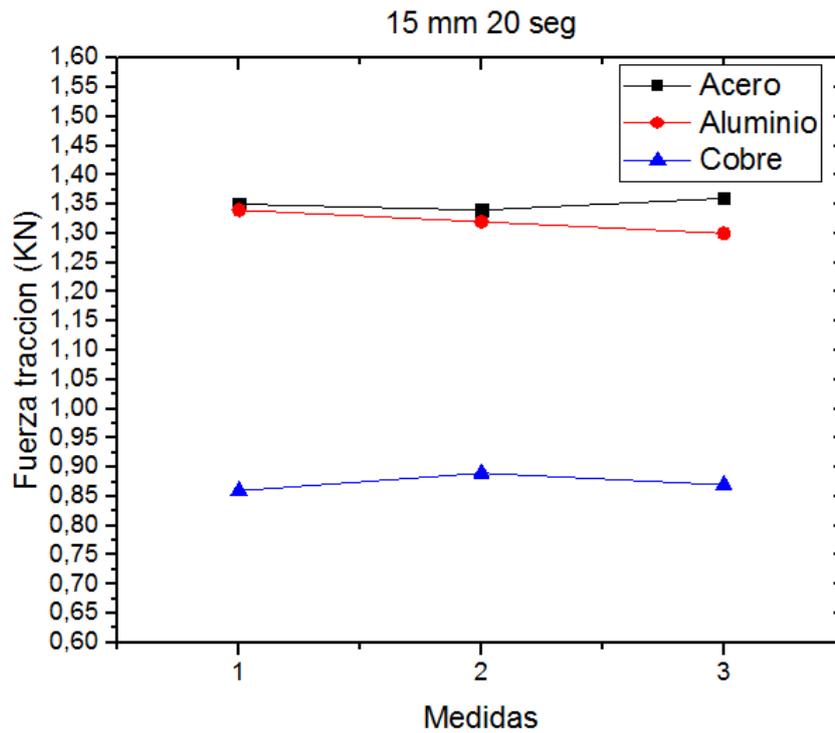


Figura 35.- Variación de la fuerza a tracción (KN) en los distintos metales a una distancia de 15 mm y 20 segundos en el tratamiento de plasma atmosférico.

En la grafica representada se puede observar la variación de la fuerza a tracción (KN) para una misma distancia y tiempo en el tratamiento de plasma atmosferico en los diversos metales. Teniendo en cuenta que esta distancia y tiempo estan en la media, es decir no es ni el mejor ni el peor resultado, del tratamiento de plasma como ya se ha comprobado en apartados anteriores, podemos ver como el tratamiento funciona mejor para el acero y el aluminio que para el cobre, teniendo casi una diferencia aproximada de 0,50 KN entre ellos. En cambio el acero y el aluminio estan practicamente igualados en estos parametros del tratamiento de plasma atmosferico.

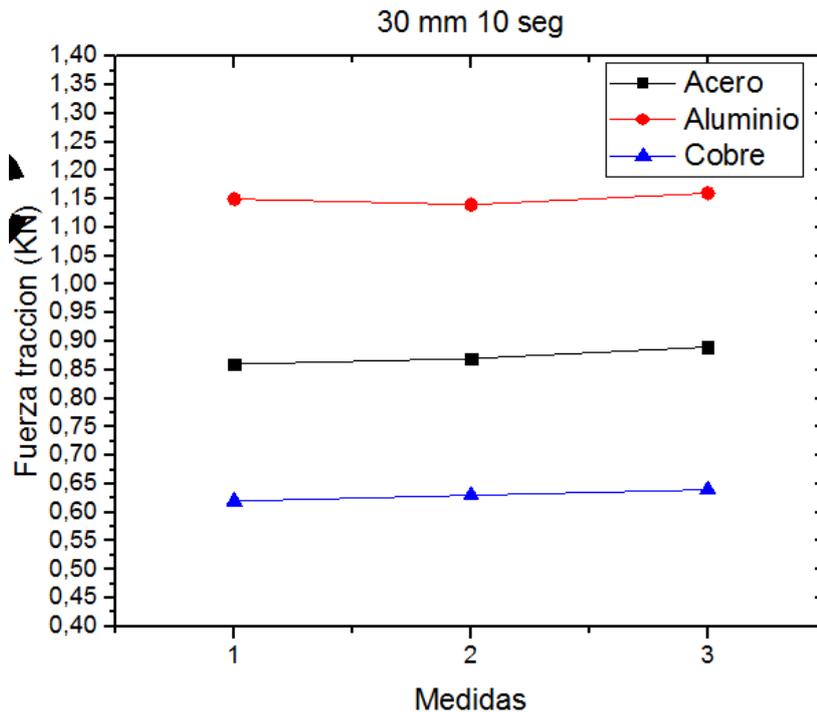


Figura 36.- Variación de la fuerza a tracción (KN) en los distintos metales a una distancia de 30 mm y 10 segundos en el tratamiento de plasma atmosférico.

En la grafica representada se puede observar la variación de la fuerza a tracción (KN) para una misma distancia y tiempo en el tratamiento de plasma atmosferico en los diversos metales. Teniendo en cuenta que esta distancia y tiempo son los peores del tratamiento de plasma como ya se ha comprobado en apartados anteriores, podemos ver como el tratamiento funciona mejor para el aluminio que para el cobre, teniendo casi una diferencia aproximada de 0,50 KN entre ellos.

Por otra parte viendo los resultados de la Tabla 23 material a material podemos confirmar los datos de los apartados anteriores en los cuales decíamos que la distancia de 5 mm y 30 segundos eran la mejor del tratamiento de plasma atmosférico y que por otra parte el de 30 mm y 10 segundos era el peor del tratamiento.

2.2. ANÁLISIS DE LAS MORFOLOGÍAS DE LAS SUPERFICIES DE ROTURA DE LAS UNIONES ADHESIVAS ACERO/ACERO, ALUMINIO/ALUMINIO Y COBRE/COBRE

La observación y análisis de las distintas morfologías que presentan las superficies de rotura de las uniones adhesivas acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre con adhesivo de poliuretano, permite determinar e identificar los mecanismos de adhesión en las interfases probeta/adhesivo y poder así explicar la variación de las resistencias obtenidas. El aspecto visual de las morfologías obtenidas tras las roturas de las uniones adhesivas en las muestras ensayadas es diferente, lo que es indicativo de un diferente comportamiento del material en función de las condiciones en las que se le aplica el tratamiento de plasma atmosférico.

En la Figura 37 se observa la superficie de las muestras de acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre tras el ensayo de cizalla, para las superficies de las probetas sin tratamiento de plasma atmosférico. En primer lugar, se observa que todo el adhesivo utilizado en las uniones se encuentra sobre una de las dos mitades de la probeta, mientras que la otra está totalmente limpia.

Y en segundo lugar, la superficie del adhesivo de poliuretano se caracteriza por ser totalmente lisa y uniforme, sin ninguna característica especial y de relevancia, debido a que ha “copiado” la superficie lisa del metal a la que estaba adherida antes del ensayo de cizalla. Este tipo de superficie es indicativa de una importante falta de adherencia probeta/adhesivo, por lo que correspondería a rotura adhesiva, y presenta muy poca resistencia mecánica. (F. Awaja et al. 2009)



Figura 37.- Macroscopía de la superficie de la muestra acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre tras el ensayo de cizalla sin tratamiento de plasma atmosférico.

Para analizar con más detalle los tipos de morfologías superficiales observados en las uniones adhesivas acero/acero, se realiza una observación de las mismas a mayores aumentos y realizando un análisis mediante SEM para tener mayores aumentos.

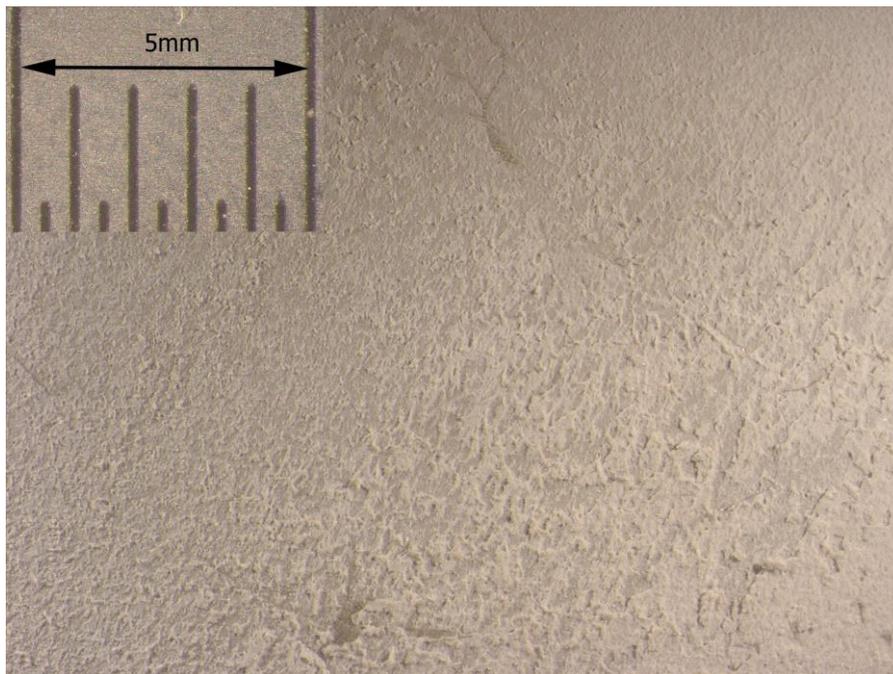


Figura 38.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

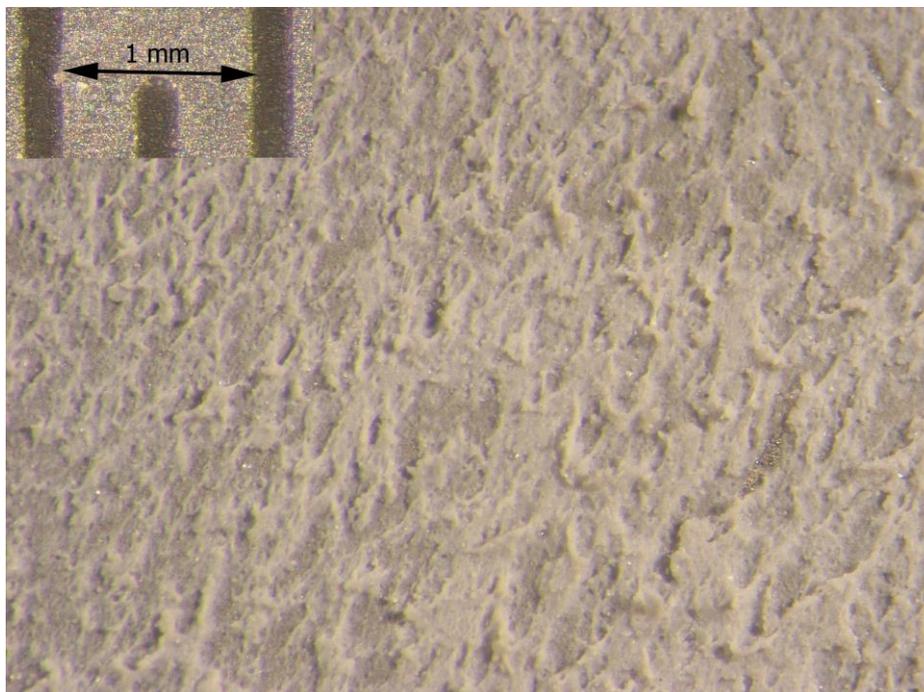


Figura 39.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 38 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 39 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión acero/acero debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

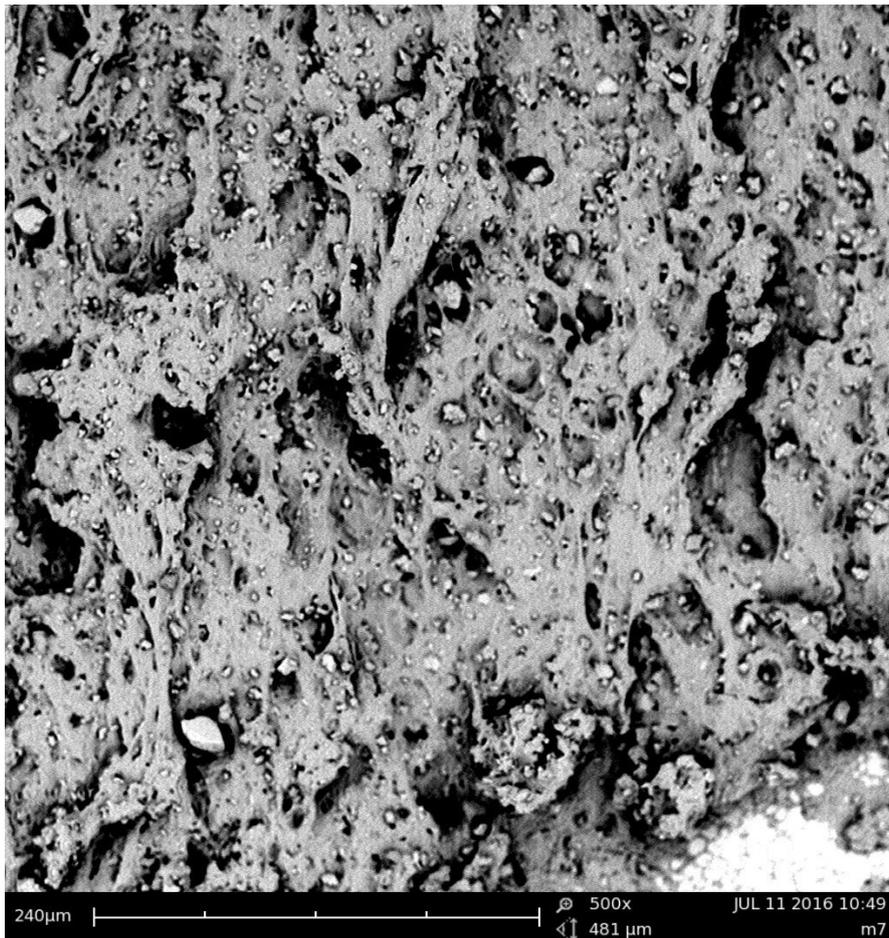


Figura 40.- Micrografía de la morfología de la probeta acero/acero a 5 mm y 30 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 38 que está a pocos aumentos el adhesivo apenas tiene un poco de rugosidad a simple vista pero cuando observamos la Figura 40 nos damos cuenta de que no aparecen zonas lisas y que está lleno de agujeros debidos al arranque del adhesivo.

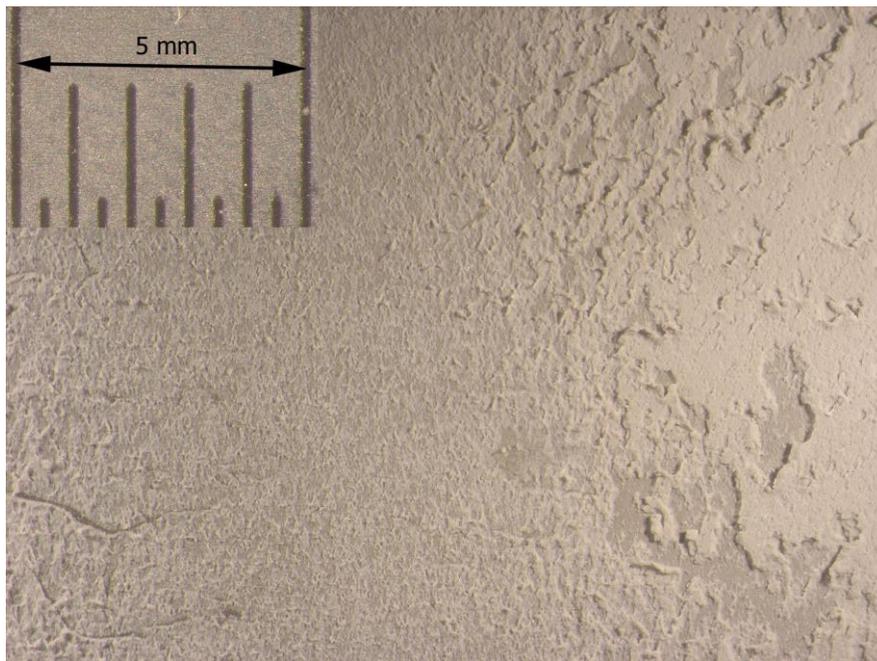


Figura 41.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

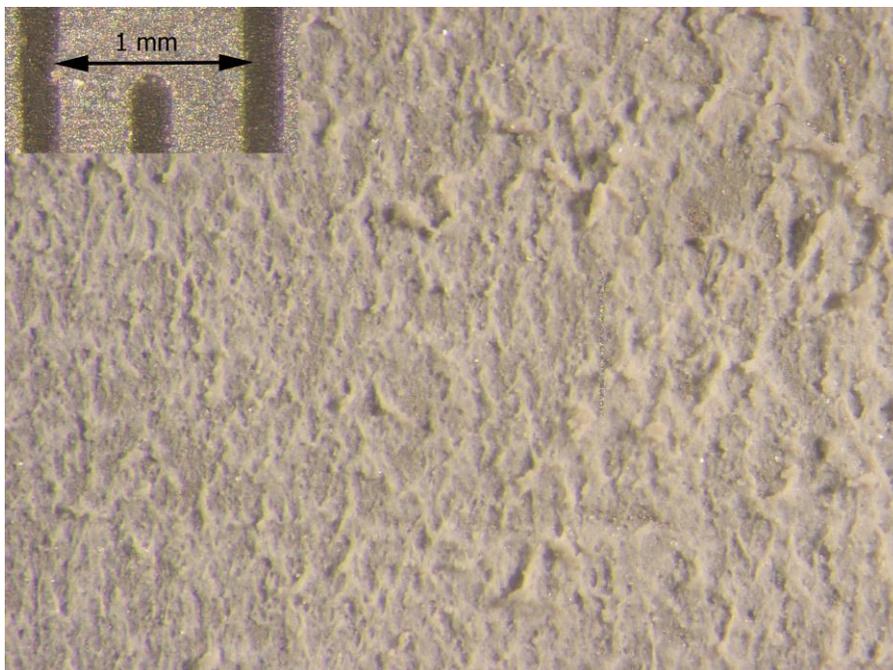


Figura 42.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 41 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 42 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión acero/acero debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

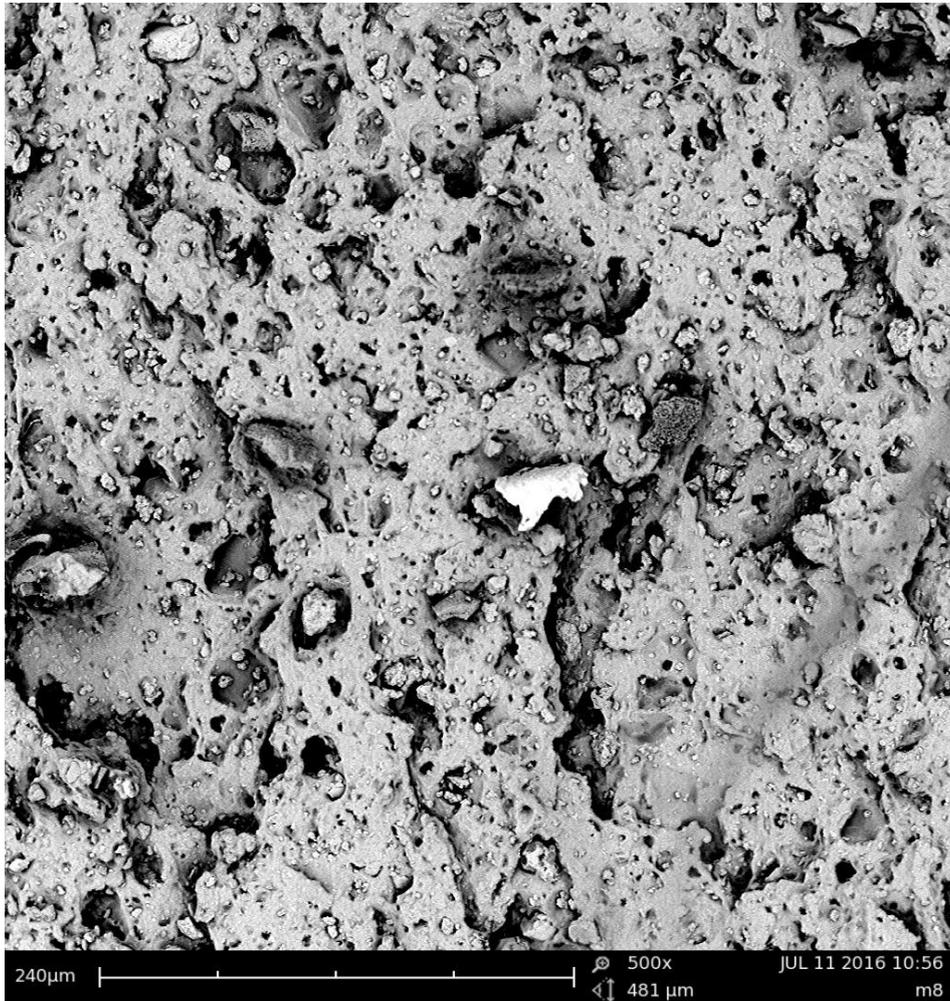


Figura 43.- Micrografía de la morfología de la probeta acero/acero a 15 mm y 20 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 41 que está a pocos aumentos el adhesivo apenas tiene un poco de rugosidad a simple vista incluso se observa una parte completamente lisa por parte del adhesivo pero cuando observamos la Figura 43 nos damos cuenta de que hay pequeñas zonas lisas y que está lleno de agujeros debidos al arranque del adhesivo.

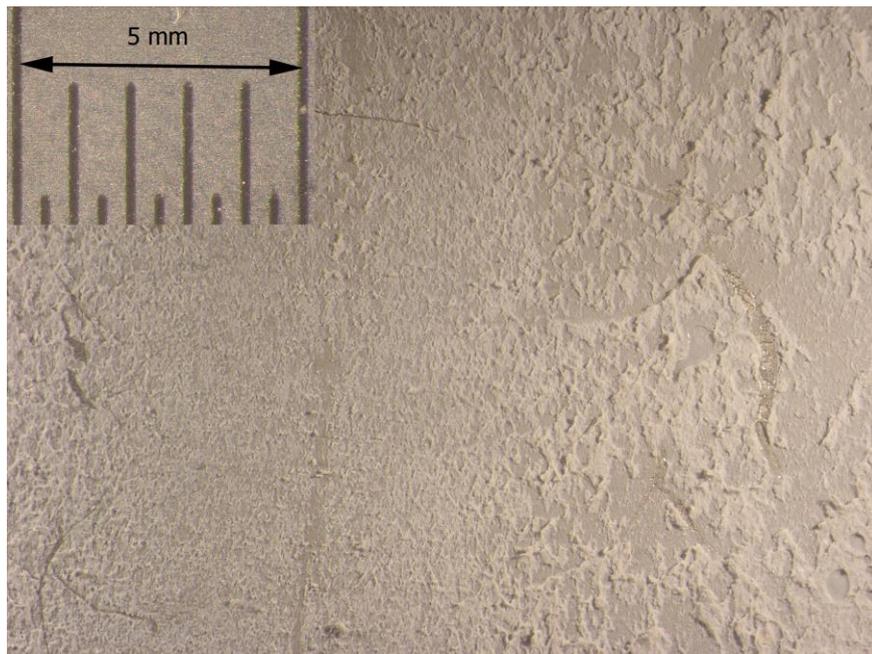


Figura 44.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 30 mm y 10 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

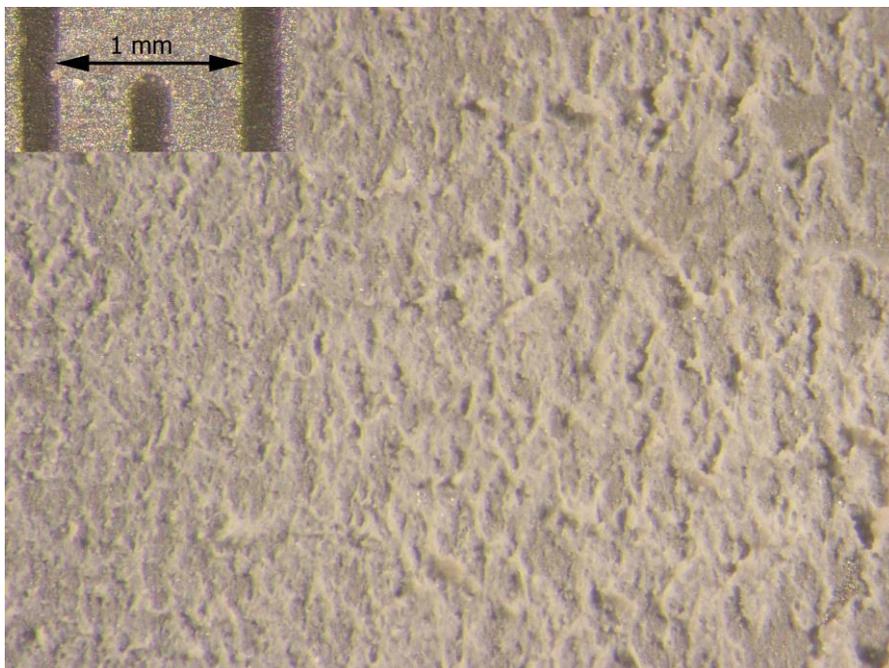


Figura 45.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 44 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 45 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión acero/acero debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

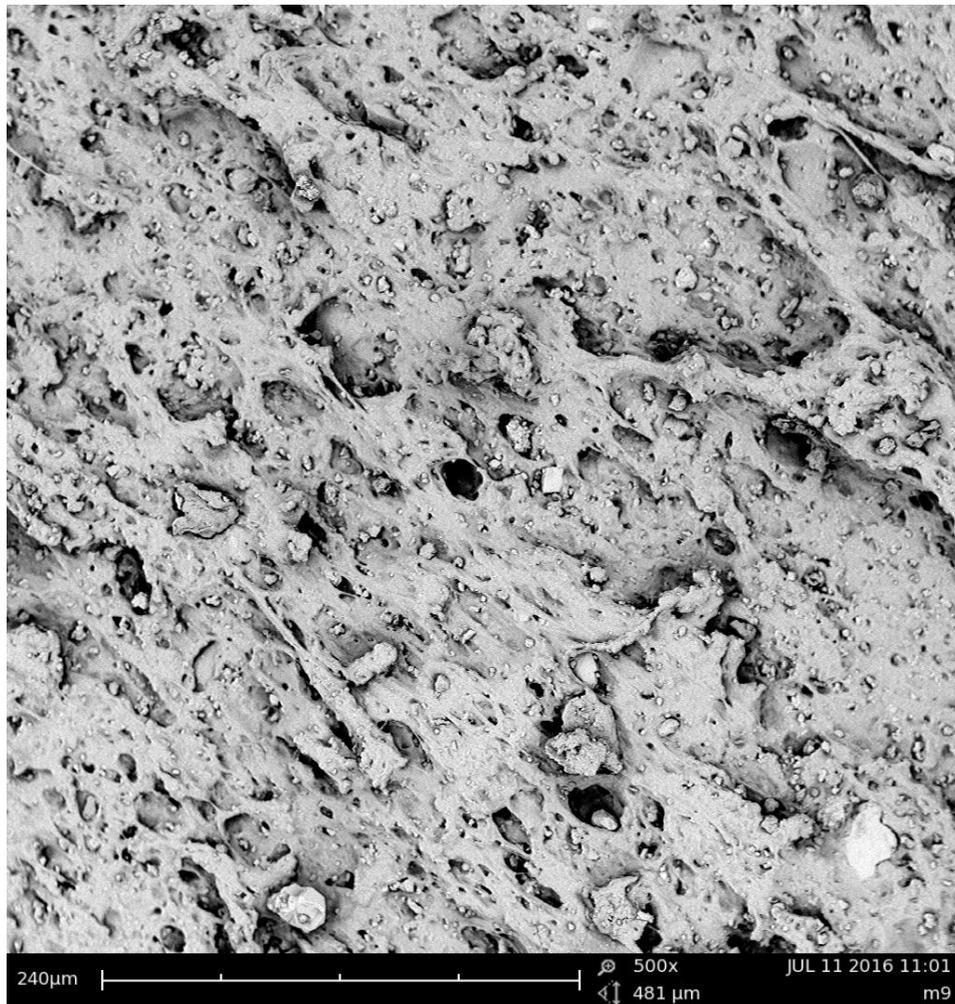


Figura 46.- Micrografía de la morfología de la probeta acero/acero a 30 mm y 10 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 44 que está a pocos aumentos el adhesivo apenas tiene un poco de rugosidad a simple vista incluso se observa una parte completamente lisa por parte del adhesivo pero cuando observamos la Figura 46 nos damos cuenta de que hay pequeñas zonas lisas y que está lleno de agujeros debidos al arranque del adhesivo.

Para analizar con más detalle los tipos de morfologías superficiales observados en las uniones adhesivas aluminio/aluminio, se realiza una observación de las mismas a mayores aumentos y realizando un análisis mediante SEM para tener mayores aumentos.

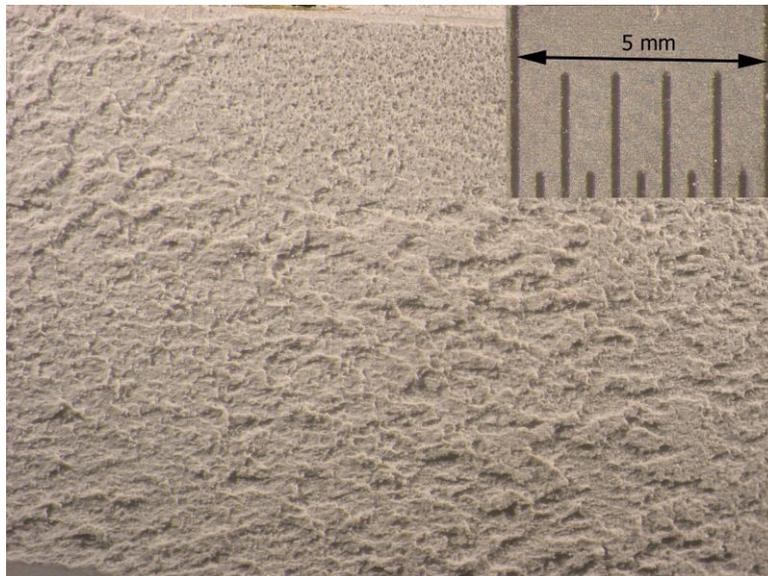


Figura 47.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

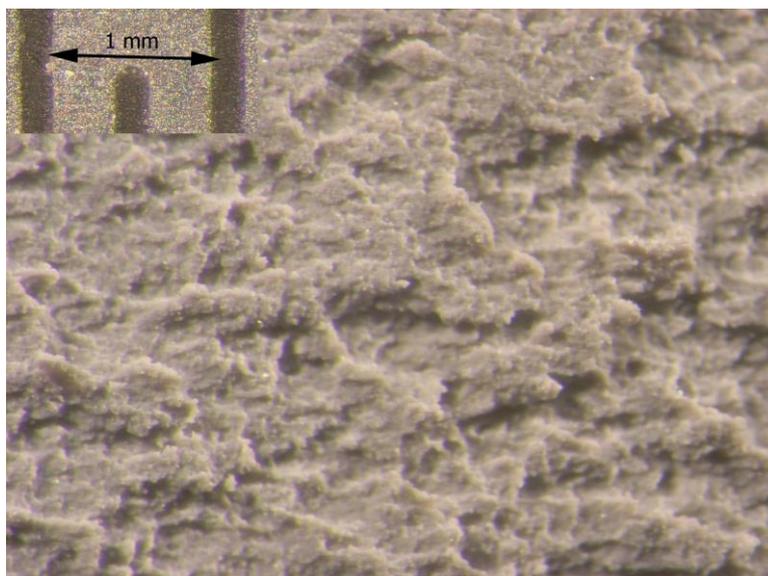


Figura 48.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 47 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 48 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión aluminio/aluminio debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

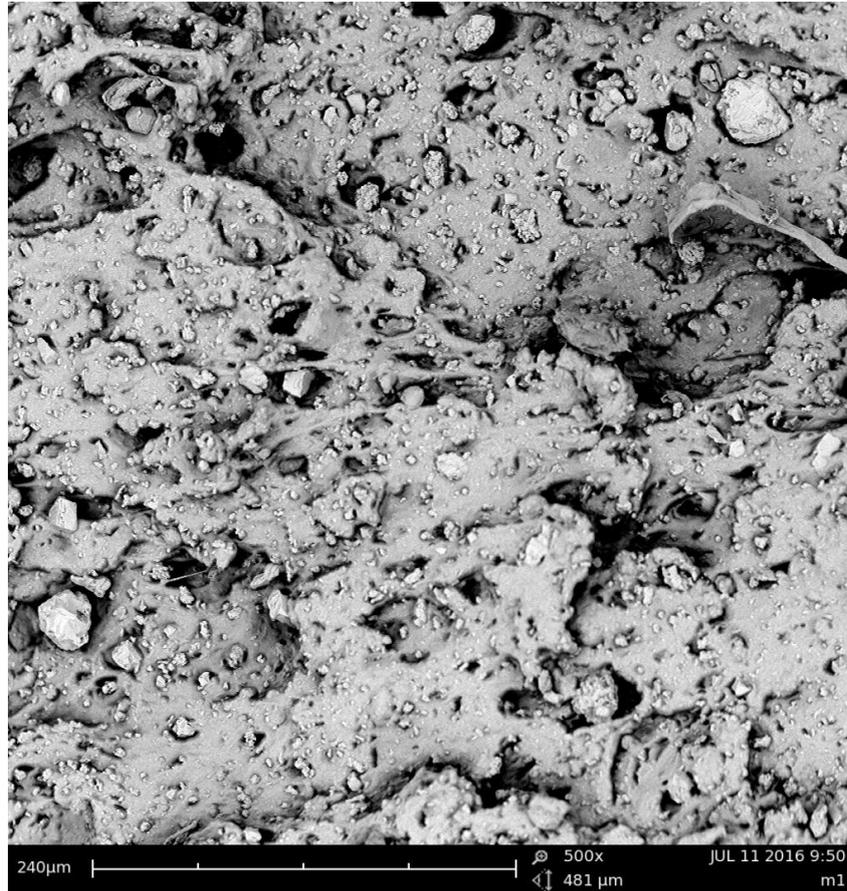


Figura 49.- Micrografía de la morfología de la probeta aluminio/aluminio a 5 mm y 30 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 47 que está a pocos aumentos el adhesivo tiene un poco de rugosidad a simple vista y cuando lo observamos en la Figura 49 nos damos cuenta de que aparecen zonas lisas y escalonadas además tiene pocos agujeros y se intuye que lo que ha roto es el adhesivo.

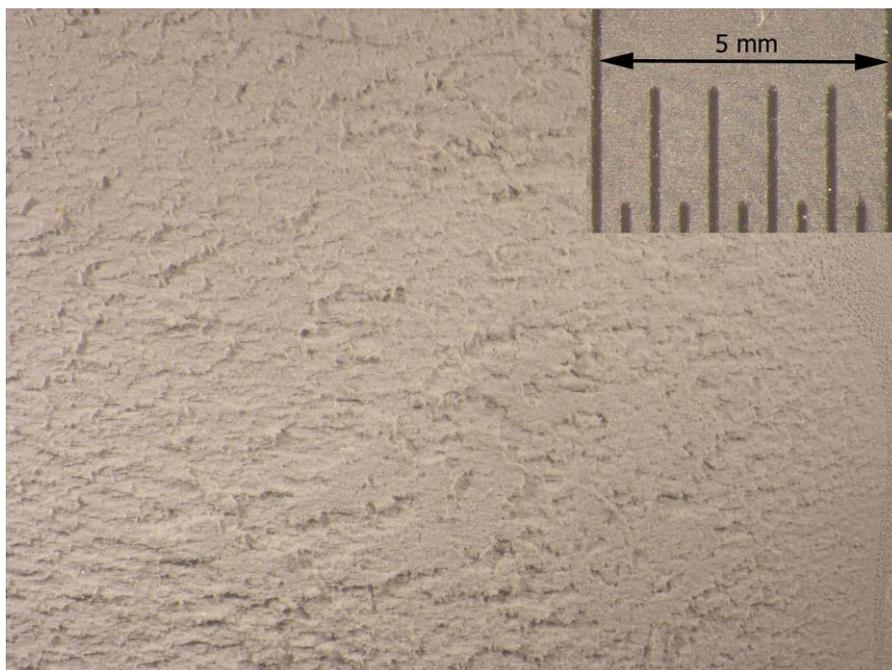


Figura 50.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

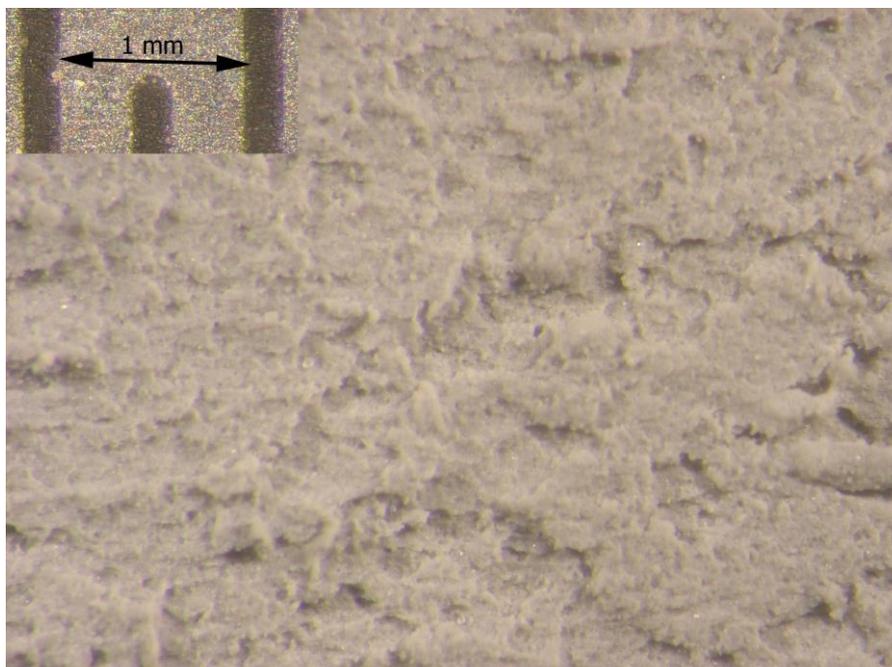


Figura 51.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 50 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 51 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión aluminio/aluminio debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

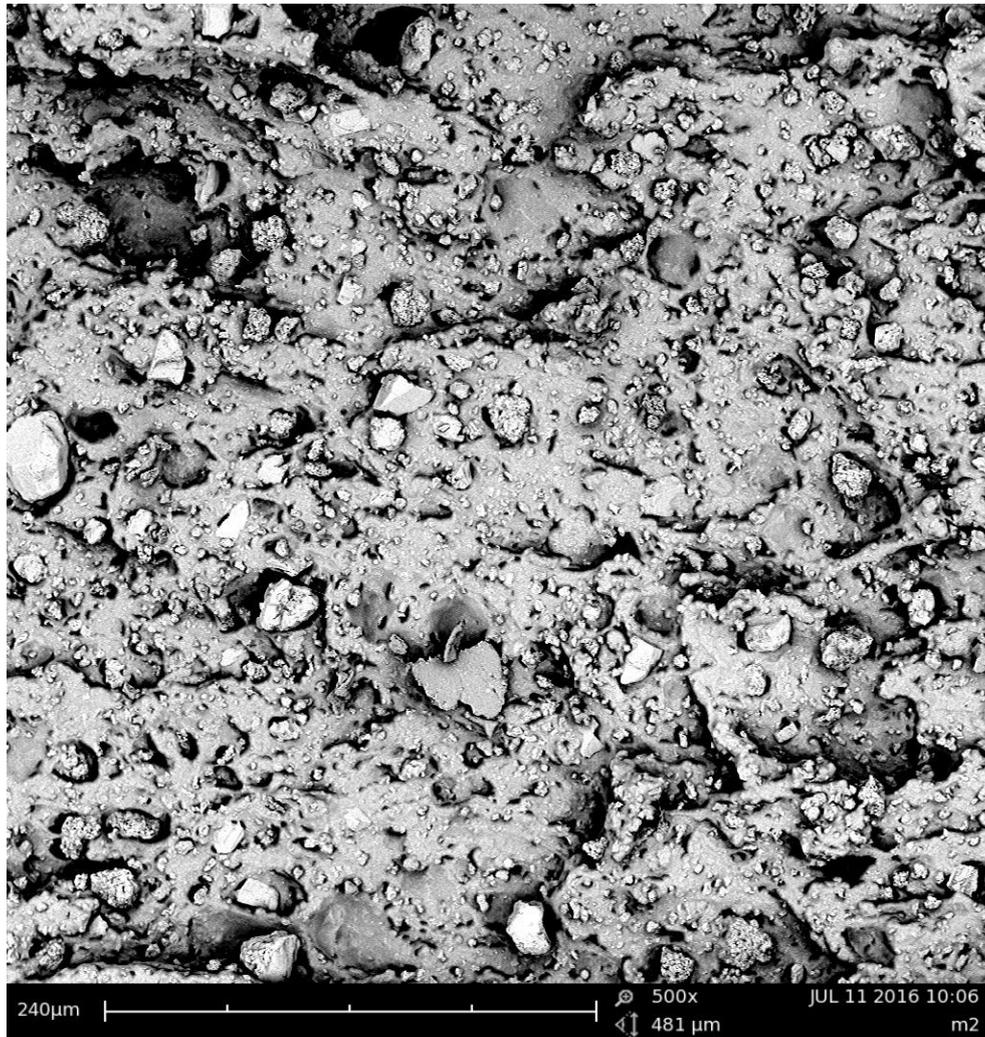


Figura 52.- Micrografía de la morfología de la probeta aluminio/aluminio a 15 mm y 20 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 50 que está a pocos aumentos el adhesivo tiene un poco de rugosidad y en cuanto observamos la Figura 52 nos damos cuenta de que en la mayoría de las zonas hay como unos gránulos que podrían deberse o a suciedad en la probeta o al arranque del adhesivo.

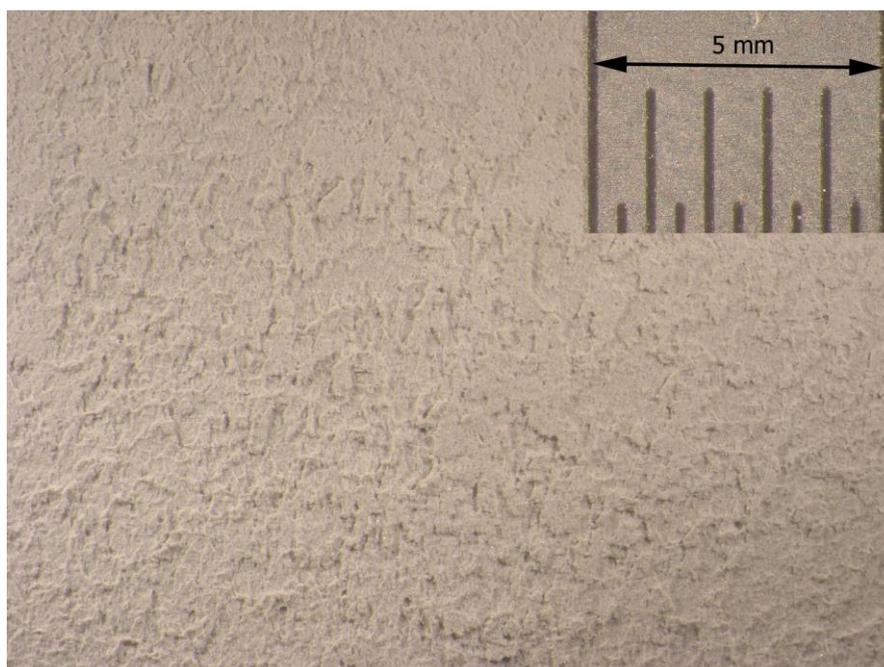


Figura 53.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 30 mm y 10 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

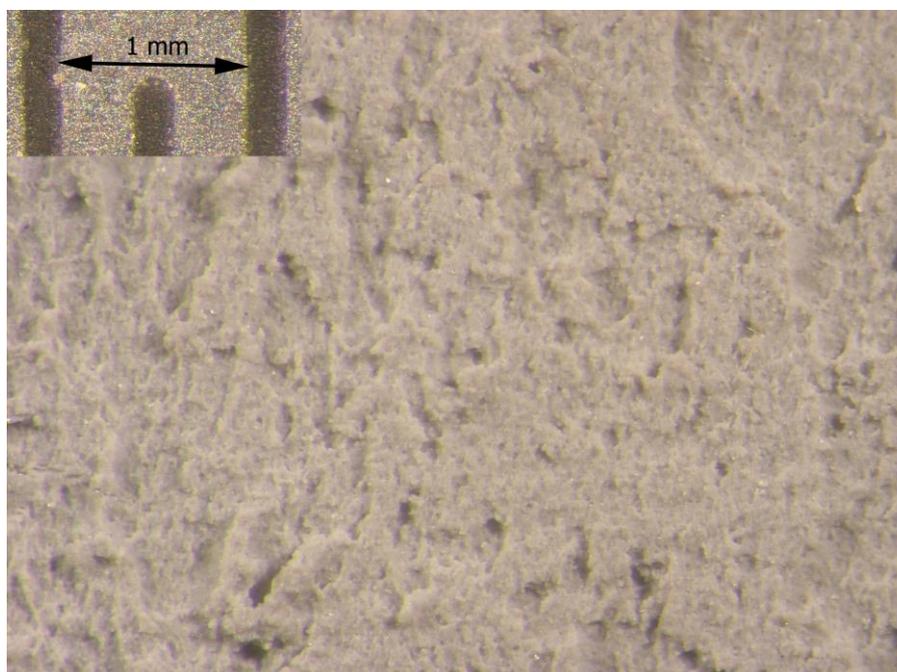


Figura 54.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 53 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 54 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión aluminio/aluminio debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

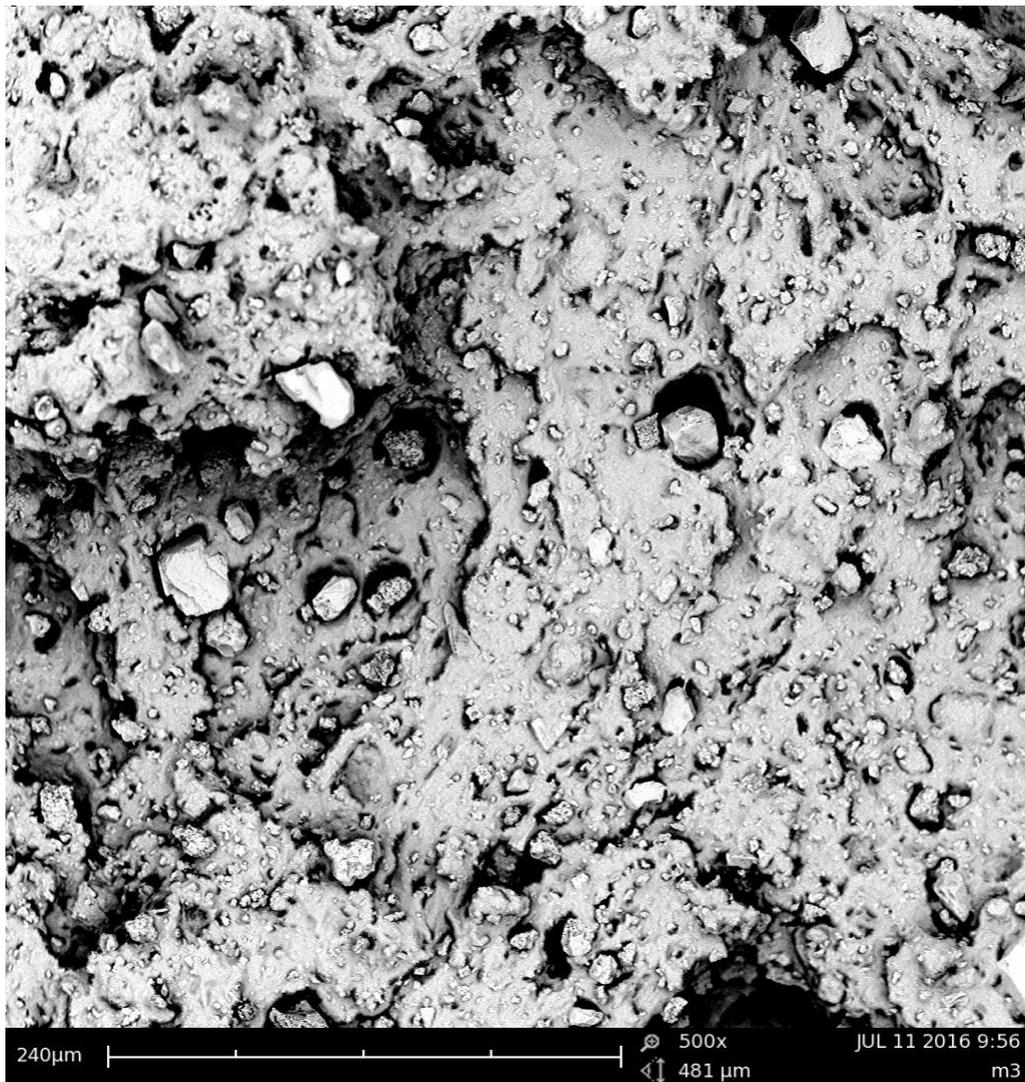


Figura 55.- Micrografía de la morfología de la probeta aluminio/aluminio a 30 mm y 10 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 53 que está a pocos aumentos cierto nivel de rugosidad a simple vista incluso se observa que está repartido bastante por igual la rugosidad pero cuando observamos la Figura 55 nos damos cuenta de que hay pequeñas zonas granuladas que podría deberse o a la suciedad en la probeta o al arranque del adhesivo.

Para analizar con más detalle los tipos de morfologías superficiales observados en las uniones adhesivas cobre/cobre, se realiza una observación de las mismas a mayores aumentos y realizando un análisis mediante SEM para tener mayores aumentos.

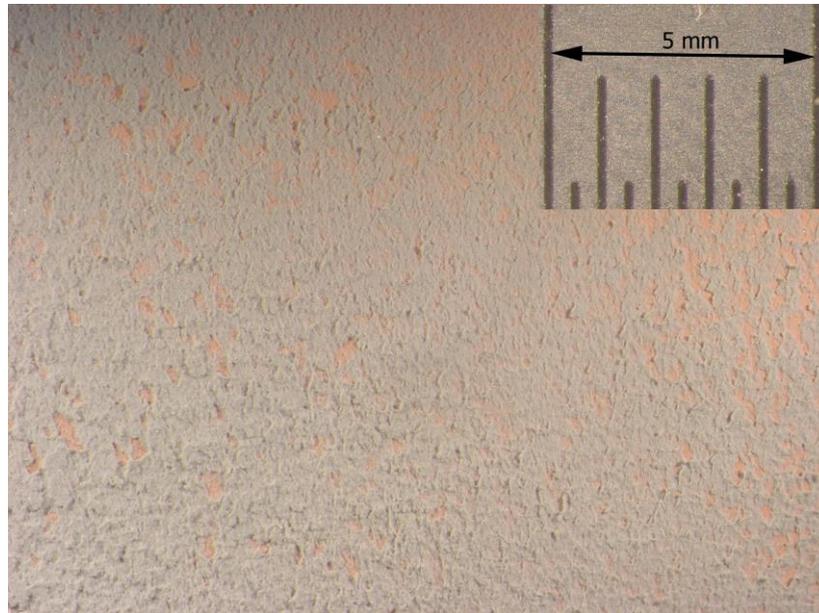


Figura 56.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

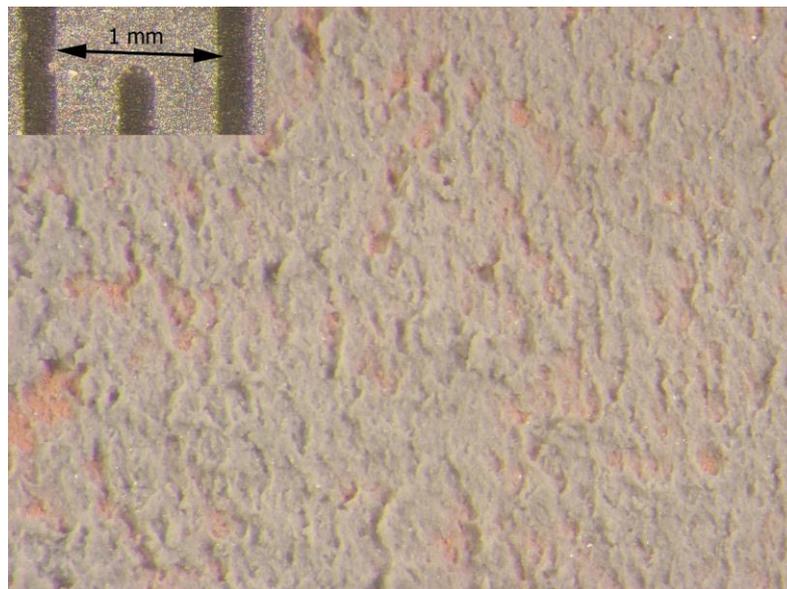


Figura 57.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 56 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 57 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión cobre/cobre debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

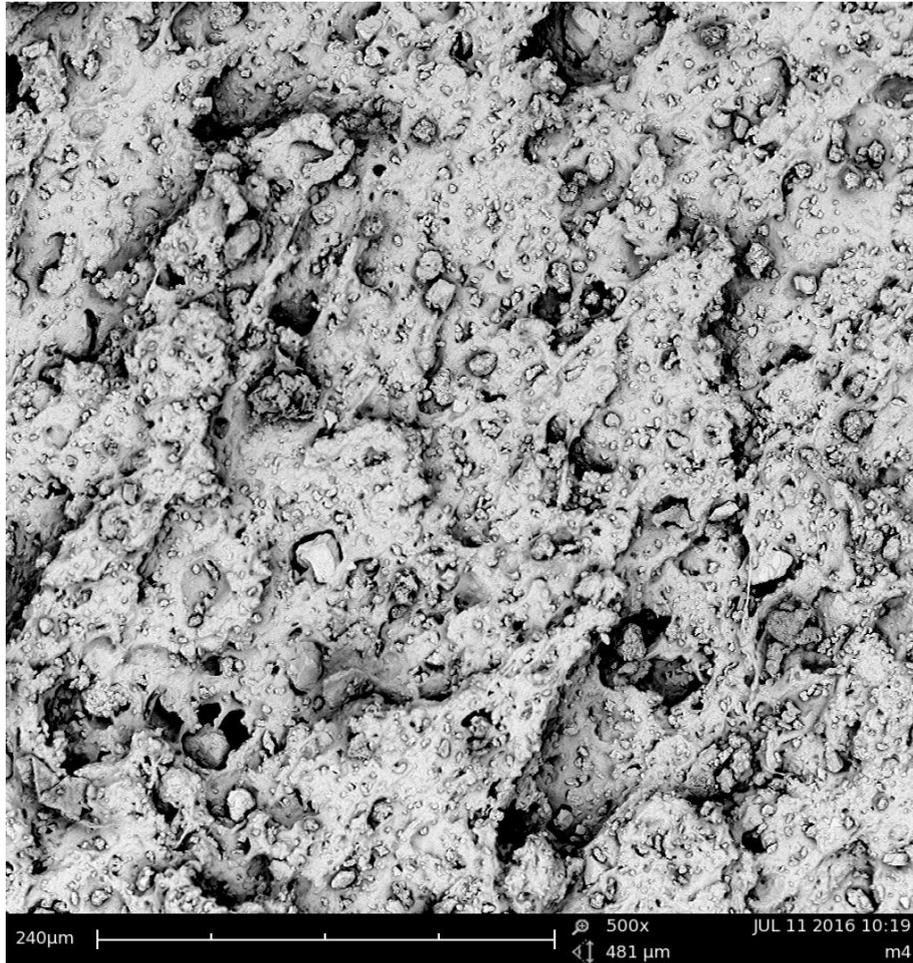


Figura 58.- Micrografía de la morfología de la probeta cobre/cobre a 5 mm y 30 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 56 que está a pocos aumentos el adhesivo tiene un poco de rugosidad a simple vista ya que incluso se puede ver la probeta por debajo debido al alto nivel de arranque de adhesivo y cuando lo observamos en la Figura 58 nos damos cuenta de que aparecen zonas rugosas y escalonadas además tiene unos pocos agujeros y se intuye que lo que ha roto es el adhesivo.

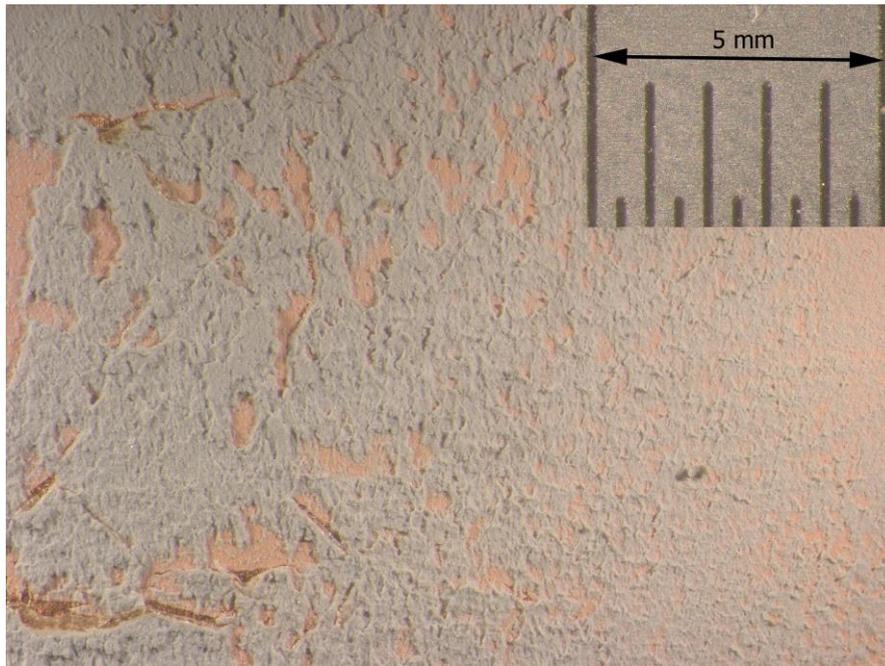


Figura 59.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

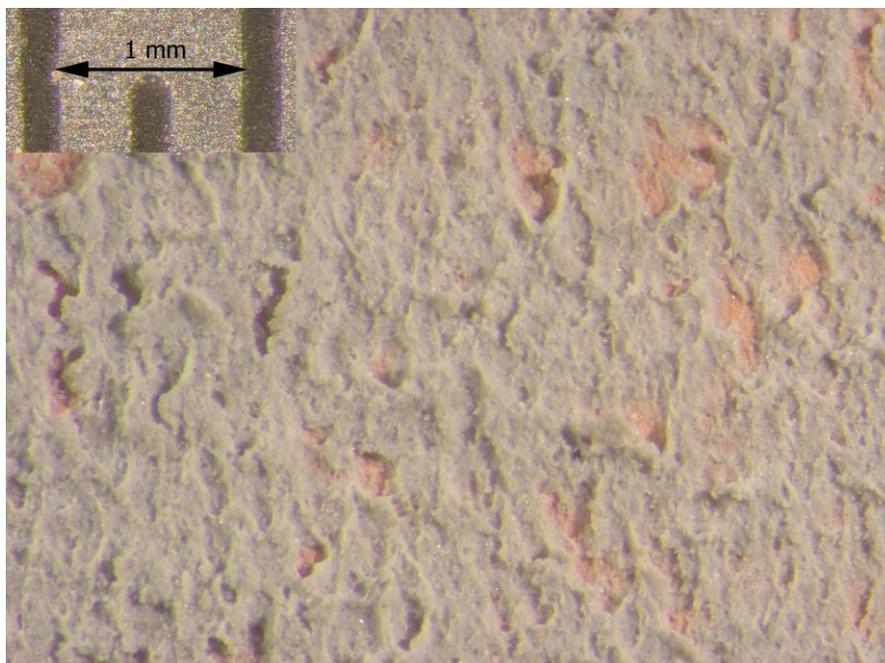


Figura 60.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 59 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 60 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión cobre/cobre debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.

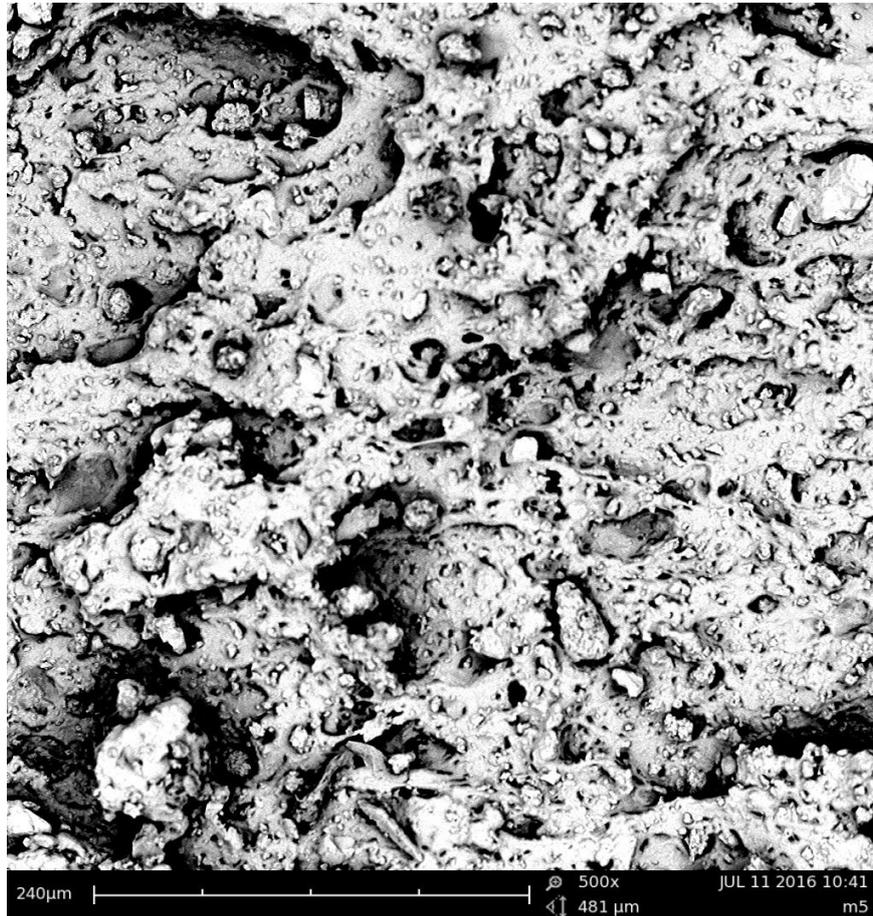


Figura 61.- Micrografía de la morfología de la probeta cobre/cobre a 15 mm y 20 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 59 que está a pocos aumentos el adhesivo tiene un poco de rugosidad pero sobretodo la gran cantidad de adhesivo eliminado y en cuanto observamos la Figura 61 nos damos cuenta de que hay como unos gránulos que podrían deberse o a suciedad en la probeta o al arranque del adhesivo.

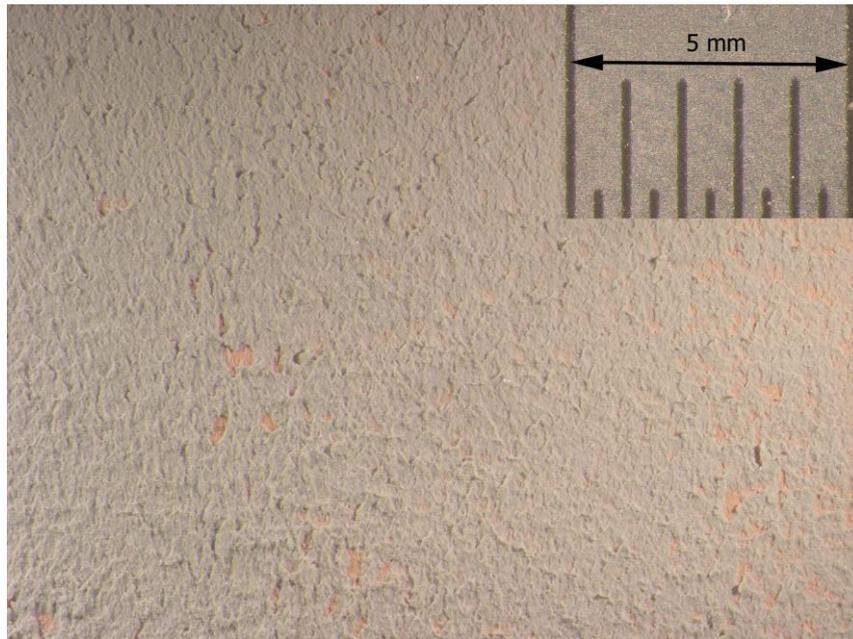


Figura 62.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 30 mm y 10 segundos de la probeta. (0,8 aumentos)

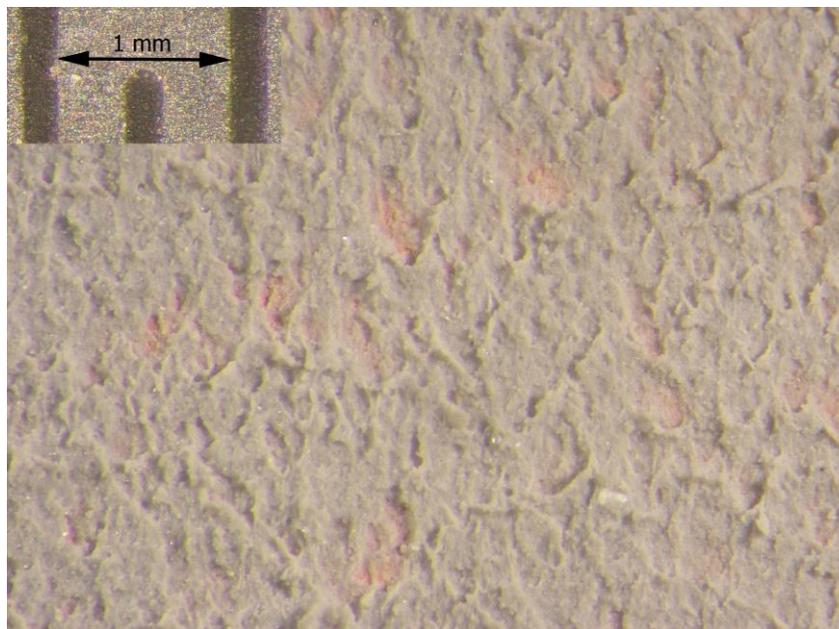


Figura 63.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta. (3,2 aumentos)

En la Figura 62 se observa a 0,8 aumentos y en la Figura 63 a 3,2 el aspecto de las morfologías rugosas correspondientes a ciertas resistencias mecánicas en la unión cobre/cobre debido al tratamiento de plasma atmosférico pero para tener una mayor visión utilizamos las imágenes SEM.



Figura 64.- Micrografía de la morfología de la probeta cobre/cobre a 30 mm y 10 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)

Se puede observar en la Figura 62 que está a pocos aumentos cierto nivel de rugosidad a simple vista incluso se observa que está repartido bastante por igual la rugosidad y tiene muy pocas faltas de material por la probeta pero cuando observamos la Figura 64 nos damos cuenta de que hay pequeñas zonas granuladas que podría deberse o a la suciedad en la probeta o al arranque del adhesivo.

3. ESTUDIO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DEL TRATAMIENTO DE PLASMA ATMOSFÉRICO

Las superficies de las muestras metálicas tratadas con plasma atmosférico, aumentan su polaridad al anclarse sobre su superficie especies polares. Sin embargo este aumento de la polaridad no es permanente, ya que el tratamiento da lugar a la formación de gran número de especies altamente inestables que con el tiempo tienden a evolucionar hacia situaciones más estables y repercuten de forma negativa en las propiedades de humectabilidad alcanzadas con el tratamiento de plasma atmosférico. (R. Stewart et al. 2005, F. Leroux et al. 2006, M. R. Sanchis et al. 2007, M. R. Sanchis et al. 2007, T. Jacobs et al. 2009, C. H. Wanke et al. 2012, K. Navaneetha Pandiyaraj et al. 2013, V. Fombuena et al. 2014) El principal mecanismo de actuación del tratamiento con plasma atmosférico es la funcionalización, por lo que hay que tener en cuenta determinar la durabilidad del tratamiento y evaluar los cambios de humectabilidad con el paso del tiempo.

Para determinar el proceso de variación de la humectabilidad con el paso del tiempo se ha realizado un estudio del envejecimiento de las muestras metálicas tratadas con plasma atmosférico, en atmósfera de aire y midiendo el ángulo de contacto de las muestras a diferentes tiempos de tratamiento en condiciones atmosféricas de 25° C. Esta pérdida de humectabilidad se ha evaluado usando 4 líquidos de contacto de distinta polaridad a distintos tiempos de tratamiento. En primer lugar se han evaluado las muestras en periodos de 1, 3, 7, 14, 21 días.

Es importante obtener este factor de envejecimiento ya que puede afectar a la hora de implantar esta tecnología de plasma atmosférico en un proceso industrial pues determinará el tiempo de almacenaje que pueden estar las muestras después de ser tratadas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en apartados anteriores desde el punto de vista de humectabilidad, modificación superficial, topográfica o de las propiedades adhesivas, las condiciones más favorables de tratamiento son un alto tiempo (30s) y la mínima distancia probeta/boquilla (5 mm).

3.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO MEDIANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS METÁLICAS TRATADAS EN ATMÓSFERA DE AIRE

El estudio de envejecimiento se va a realizar sobre muestras tratadas en las condiciones más óptimas, como se ha comentado con anterioridad, se ha tomado una distancia fija de 5 mm y un tiempo de 30 segundos, utilizando atmósfera de aire para evaluar el efecto de la recuperación hidrofóbica sobre las muestras de acero, aluminio y cobre.

Tabla 24.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.

ACERO				
Días	Agua	Glicerol	Diiodometano	Formamida
1	23,05	41,95	35,15	19,30
3	33,85	46,85	37,00	26,00
7	38,40	51,10	44,50	30,75
14	46,50	55,90	48,35	34,60
21	59,90	65,30	54,10	55,95

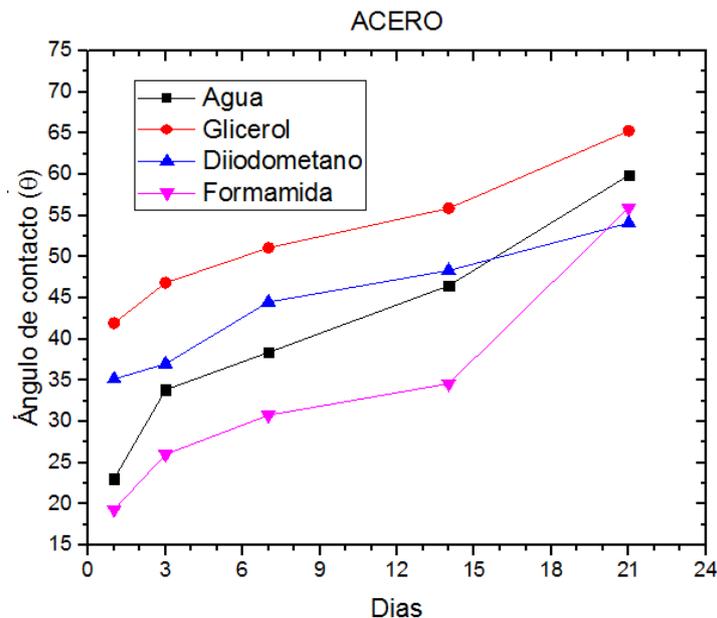


Figura 65.- Recuperación hidrofóbica del acero para diferentes líquidos de ensayo en función de los días transcurridos desde el tratamiento con plasma atmosférico.

Los datos de la Tabla 24 los podemos ver representados gráficamente en la Figura 65 que muestra la variación de los ángulos de contacto para los cuatro líquidos de medida en función del tiempo de envejecimiento, de las muestras de acero tratadas a 5 mm de distancia probeta/boquilla durante 30 segundos con plasma atmosférico. Se puede observar que la recuperación hidrofóbica de la superficie se produce prácticamente desde el principio del tratamiento, para todos los ensayos, independientemente del líquido de contacto utilizado. También se observa claramente diferenciada la pendiente en su representación gráfica.

Tomando como ejemplo el agua en la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico teníamos un ángulo de contacto de $47,7^\circ$ y en la muestra tratada con atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 5 mm y tiempo de 30 segundos, tenemos un ángulo de contacto de $33,85^\circ$ a los 3 días de tratamiento, por lo que el porcentaje de variación del ángulo de contacto es del 30% con respecto a la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico. Esto indica que durante este periodo de tiempo de 3 días se produce una reorientación de las especies inestables generadas por el tratamiento de plasma atmosférico en la superficie del material y/o migración de éstas hacia el interior, reduciéndose la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia su humectabilidad. (G. Bhat et al. 2008, F. Leroux et al. 2008, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014) No obstante, los valores de ángulo de contacto siguen siendo bajos, por lo que las superficies de las muestras del acero siguen contando con una elevada activación superficial, al compararlas con la superficie del acero sin tratamiento.

Tabla 25.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.

ALUMINIO				
Días	Agua	Glicerol	Diiodometano	Formamida
1	28,20	43,05	25,40	21,10
3	28,45	46,90	29,70	29,15
7	35,20	50,65	31,65	35,50
14	50,70	65,70	43,30	46,45
21	47,90	64,20	41,25	43,95

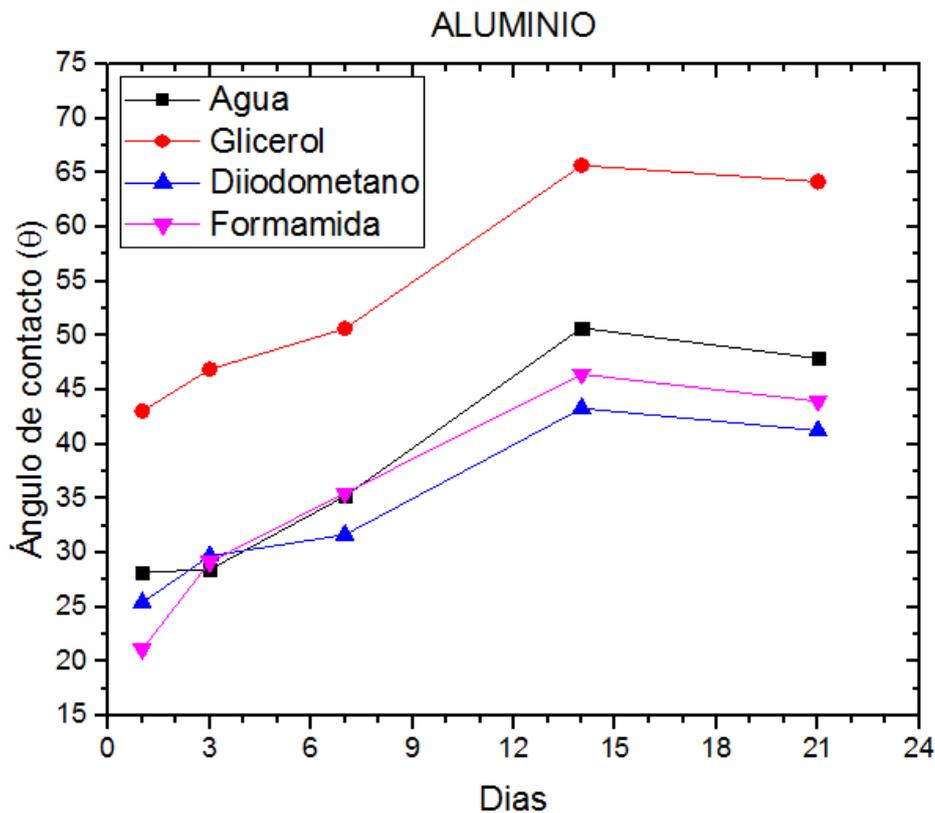


Figura 66.- Recuperación hidrofóbica del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función de los días transcurridos desde el tratamiento con plasma atmosférico.

Los datos de la Tabla 25 los podemos ver representados gráficamente en la Figura 66 que muestra la variación de los ángulos de contacto para los cuatro líquidos de medida en función del tiempo de envejecimiento, de las muestras de aluminio tratadas a 5 mm de distancia probeta/boquilla durante 30 segundos con plasma atmosférico. Se puede observar que la recuperación hidrofóbica de la superficie se produce prácticamente desde el principio del tratamiento, para todos los ensayos, independientemente del líquido de contacto utilizado. También se observa claramente diferenciada la pendiente en su representación gráfica.

Tomando como ejemplo el agua en la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico teníamos un ángulo de contacto de $59,7^\circ$ y en la muestra tratada con atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 5 mm y tiempo de 30 segundos, tenemos un ángulo de contacto de $28,45^\circ$ a los 3 días de tratamiento, por lo que el porcentaje de variación del ángulo de contacto es del 53% con respecto a la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico. Esto indica que durante este periodo de tiempo de 3 días se produce una reorientación de las especies inestables generadas por el tratamiento de plasma atmosférico en la superficie del material y/o migración de éstas hacia el interior, reduciéndose la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia su humectabilidad. (G. Bhat et al. 2008, F. Leroux et al. 2008, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014)

No obstante, los valores de ángulo de contacto siguen siendo bajos, por lo que las superficies de las muestras del acero siguen contando con una elevada activación superficial, al compararlas con la superficie del acero sin tratamiento. En esta grafica también nos damos cuenta que a partir del día 14 empieza a decaer el ángulo de contacto dando lugar así a otra pendiente.

Tabla 26.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.

COBRE				
Días	Agua	Glicerol	Diiodometano	Formamida
1	48,85	30,50	35,60	22,05
3	51,55	40,40	42,35	43,15
7	53,70	58,55	45,00	65,80
14	49,20	52,00	36,15	41,30
21	45,75	48,80	32,25	37,00

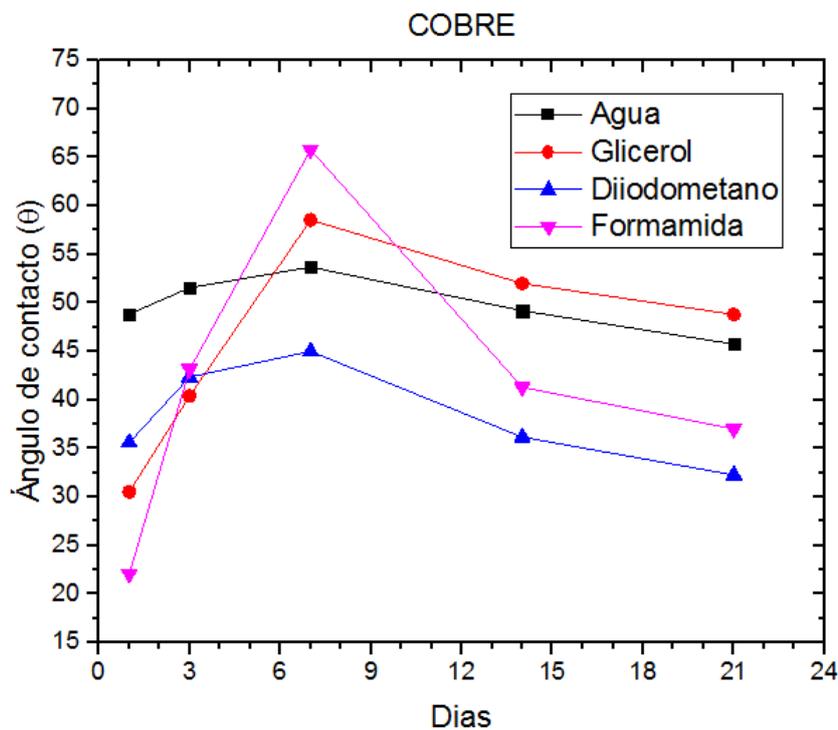


Figura 67.- Recuperación hidrofóbica del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función de los días transcurridos desde el tratamiento con plasma atmosférico.

Los datos de la Tabla 26 los podemos ver representados gráficamente en la Figura 67 que muestra la variación de los ángulos de contacto para los cuatro líquidos de medida en función del tiempo de envejecimiento, de las muestras de cobre tratadas a 5 mm de distancia probeta/boquilla durante 30 segundos con plasma atmosférico. Se puede observar que la recuperación hidrofóbica de la superficie se produce prácticamente desde el principio del tratamiento, para todos los ensayos, independientemente del líquido de contacto utilizado. También se observa claramente diferenciada la pendiente en su representación gráfica.

Tomando como ejemplo el agua en la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico teníamos un ángulo de contacto de $68,8^\circ$ y en la muestra tratada con atmósfera de aire a una distancia probeta/boquilla de 5 mm y tiempo de 30 segundos, tenemos un ángulo de contacto de $51,55$ a los 3 días de tratamiento siendo este su punto álgido, por lo que el porcentaje de variación del ángulo de contacto es del 26% con respecto a la muestra sin tratamiento con plasma atmosférico. Esto indica que durante este periodo de tiempo de 3 días se produce una reorientación de las especies inestables generadas por el tratamiento de plasma atmosférico en la superficie del material y/o migración de éstas hacia el interior, reduciéndose la polaridad de dicha superficie y, en consecuencia su humectabilidad. (*G. Bhat et al. 2008, F. Leroux et al. 2008, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014*) No obstante, los valores de ángulo de contacto siguen siendo bajos, por lo que las superficies de las muestras del acero siguen contando con una elevada activación superficial, al compararlas con la superficie del acero sin tratamiento. En esta grafica también nos damos cuenta que a partir del día 3 empieza a decaer el ángulo de contacto dando lugar así a otra pendiente.

3.2. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DURANTE EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SUPERFICIE DE LOS METALES TRATADOS CON PLASMA ATMOSFÉRICO

De la misma forma que en apartado anterior, a partir del estudio de los ángulos de contacto para cuatro líquidos de distinta polaridad, se obtienen los valores correspondientes a la energía superficial (γ_s), y de sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D).

La Tabla 27 y la Figura 68 representan la variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) respecto al tiempo de envejecimiento, del acero tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en atmósfera de aire. Se observa una disminución de la energía superficial (γ_s) con el aumento del tiempo debido a la reestructuración de especies químicamente activas producida en la superficie del acero tratado con plasma atmosférico. Los valores de energía superficial (γ_s) disminuyen progresivamente en las superficies de las muestras tratadas con plasma atmosférico, en el intervalo de tiempo entre inmediatamente después de someterla al proceso del tratamiento con plasma atmosférico y 21 días de envejecimiento.

Tabla 27.- Valores de la energía superficial obtenida para el acero en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.

ACERO			
Distancia- Tiempo	γ_s	γ_s^P	γ_s^D
Día 1	60,65	38,49	22,15
Día 3	55,87	32,84	23,03
Día 7	53,01	32,44	20,57
Día 14	48,47	27,81	20,65
Día 21	38,35	19,25	19,10

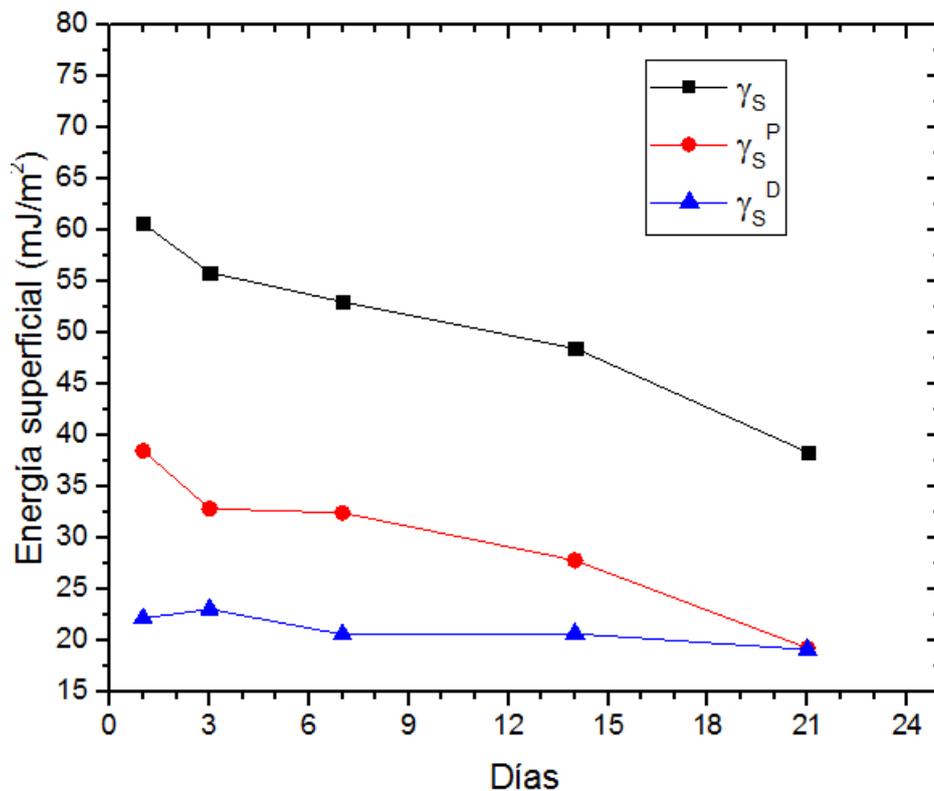


Figura 68.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}) respecto al tiempo de envejecimiento, del acero tratado con plasma atmosférico

En concreto pasa de tener una energía superficial (γ_s) máxima de 60,65 mJ/m² a un valor mínimo de 38,35 mJ/m², lo que supone una disminución del 37% en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Al analizar la variación de la componente (γ_{sp}) polar, es la que mayor disminución sufre, debido a que la reestructuración molecular se produce básicamente en moléculas que contienen componentes polares como el oxígeno. (J. X. Lei and X. Liao 2001, S. Guimond et al. 2004, C. S. Wong et al. 2009)

Para las muestras tratadas con atmósfera de aire tenemos un valor máximo de la componente polar (γ_{sp}) de 38,49 mJ/m² y un valor mínimo de 19,25 mJ/m², lo que supone una disminución de la componente polar (γ_{sp}) del 50%. La componente dispersiva (γ_{sd}) apenas sufre variación con el paso del tiempo, pasando de un valor máximo de 23,03 mJ/m² a un valor mínimo de 19,1 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de aire lo que supone una disminución del 18%.

Estos resultados ponen de manifiesto la relación existente entre la recuperación hidrofóbica y la pérdida de la componente polar de la energía superficial (γ_{sp}) con el tiempo de envejecimiento. Hay que recordar que uno de los principales mecanismos de actuación del plasma atmosférico es el incremento de especies activas en la superficie metálica tratada. Este mecanismo se cuantifica con el aumento de la

componente polar (γ_{sp}) de la energía superficial, y que influye notablemente en el aumento de la humectabilidad. Por lo tanto, la disminución de la componente polar (γ_{sp}) de la energía superficial con el tiempo, significa que van disminuyendo las especies activas en la superficie del acero tratado con plasma, disminuyendo a su vez la humectabilidad de la misma. (J. X. Lei et al. 2001, N. Inagaki et al. 2004, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014) Este fenómeno se denomina recuperación hidrofóbica.

La Tabla 28 y la Figura 69 representan la variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) respecto al tiempo de envejecimiento, del aluminio tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en atmósfera de aire. Se observa una disminución de la energía superficial (γ_s) con el aumento del tiempo debido a la reestructuración de especies químicamente activas producida en la superficie del aluminio tratado con plasma atmosférico. Los valores de energía superficial (γ_s) disminuyen progresivamente en las superficies de las muestras tratadas con plasma atmosférico, en el intervalo de tiempo entre inmediatamente después de someterla al proceso del tratamiento con plasma atmosférico y 21 días de envejecimiento.

Tabla 28.- Valores de la energía superficial obtenida para el aluminio en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.

ALUMINIO			
Distancia- Tiempo	γ_s	γ_s^P	γ_s^D
Día 1	58,85	32,81	26,03
Día 3	57,28	33,65	23,62
Día 7	53,73	30,05	23,68
Día 14	43,57	22,32	21,24
Día 21	45,30	23,75	21,55

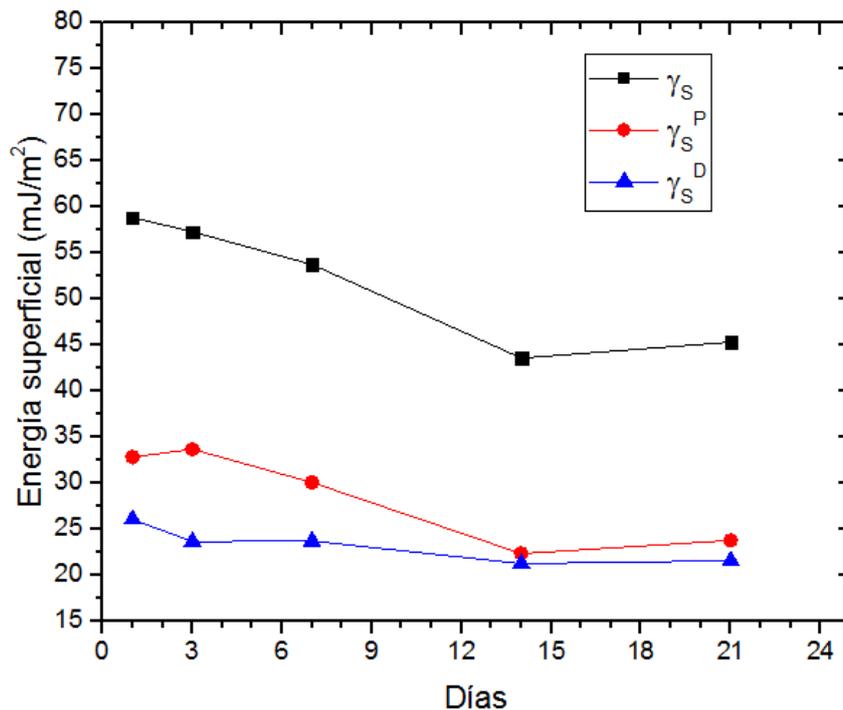


Figura 69.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}) respecto al tiempo de envejecimiento, del aluminio tratado con plasma atmosférico.

En concreto pasa de tener una energía superficial (γ_s) máxima de 58,85 mJ/m² a un valor mínimo de 43,57 mJ/m², lo que supone una disminución del 36% en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Al analizar la variación de la componente (γ_{sp}) polar, es la que mayor disminución sufre, debido a que la reestructuración molecular se produce básicamente en moléculas que contienen componentes polares como el oxígeno. (J. X. Lei and X. Liao 2001, S. Guimond et al. 2004, C. S. Wong et al. 2009)

Para las muestras tratadas con atmósfera de aire tenemos un valor máximo de la componente polar (γ_{sp}) de 33,65 mJ/m² y un valor mínimo de 22,32 mJ/m², lo que supone una disminución de la componente polar (γ_{sp}) del 34%. La componente dispersiva (γ_{sd}) apenas sufre variación con el paso del tiempo, pasando de un valor máximo de 26,03 mJ/m² a un valor mínimo de 21,24 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de aire lo que supone una disminución del 19%.

Estos resultados ponen de manifiesto la relación existente entre la recuperación hidrofóbica y la pérdida de la componente polar de la energía superficial (γ_{sp}) con el tiempo de envejecimiento. Hay que recordar que uno de los principales mecanismos de actuación del plasma atmosférico es el incremento de especies activas en la superficie metálica tratada. Este mecanismo se cuantifica con el aumento de la componente polar (γ_{sp}) de la energía superficial, y que influye notablemente en el aumento de la humectabilidad. Por lo tanto, la disminución de la componente polar

(γ_{sp}) de la energía superficial con el tiempo, significa que van disminuyendo las especies activas en la superficie del aluminio tratado con plasma, disminuyendo a su vez la humectabilidad de la misma. (J. X. Lei et al. 2001, N. Inagaki et al. 2004, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014) Este fenómeno se denomina recuperación hidrofóbica.

La Tabla 29 y la Figura 70 representan la variación de la energía superficial total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y dispersiva (γ_s^D) respecto al tiempo de envejecimiento, del cobre tratado con plasma atmosférico a una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en atmósfera de aire. Se observa una disminución de la energía superficial (γ_s) con el aumento del tiempo debido a la reestructuración de especies químicamente activas producida en la superficie del aluminio tratado con plasma atmosférico pero a partir de los 7 días la energía superficial vuelve a aumentar. Los valores de energía superficial (γ_s) disminuyen y vuelve a aumentar en la superficie de la muestra tratada con plasma atmosférico.

Tabla 29.- Valores de la energía superficial obtenida para el cobre en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.

COBRE			
Distancia- Tiempo	γ_s	γ_s^P	γ_s^D
Día 1	54,30	22,71	31,59
Día 3	48,64	22,45	26,19
Día 7	40,62	20,93	19,69
Día 14	48,12	21,83	26,29
Día 21	50,65	23,30	27,34

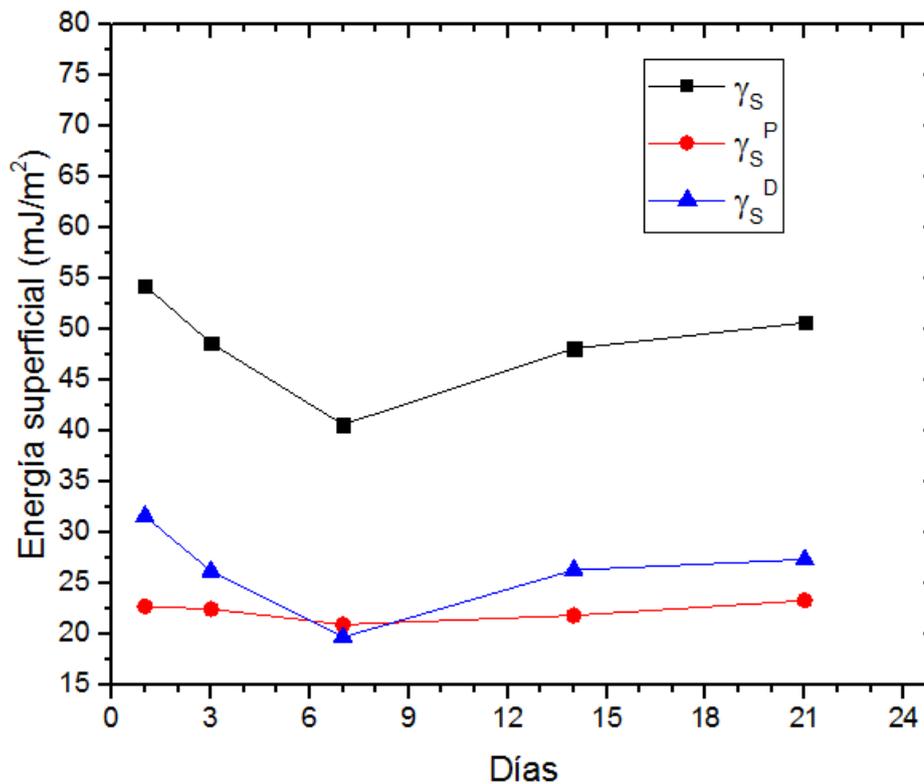


Figura 70.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}) respecto al tiempo de envejecimiento, del cobre tratado con plasma atmosférico

En concreto pasa de tener una energía superficial (γ_s) máxima de 54,30 mJ/m² a un valor mínimo de 40,62 mJ/m², lo que supone una disminución del 26% en las muestras tratadas con atmósfera de aire. Al analizar la variación de la componente (γ_{sp}) polar, es la que menor disminución sufre, debido a que la reestructuración molecular se produce básicamente en moléculas que contienen componentes polares como el oxígeno. (J. X. Lei and X. Liao 2001, S. Guimond et al. 2004, C. S. Wong et al. 2009)

Para las muestras tratadas con atmósfera de aire tenemos un valor máximo de la componente polar (γ_{sp}) de 23,30 mJ/m² y un valor mínimo de 20,93 mJ/m², lo que supone una disminución de la componente polar (γ_{sp}) del 11%. La componente dispersiva (γ_{sd}) es la que más sufre variación con el paso del tiempo, pasando de un valor máximo de 31,59 mJ/m² a un valor mínimo de 19,69 mJ/m² para las muestras tratadas en atmósfera de aire lo que supone una disminución del 38%.

Estos resultados ponen de manifiesto la relación existente entre la recuperación hidrofóbica y la pérdida de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_{sd}) con el tiempo de envejecimiento. Hay que recordar que uno de los principales mecanismos de actuación del plasma atmosférico es el incremento de especies activas en la superficie metálica tratada. Este mecanismo se cuantifica con el aumento de la

componente dispersiva (γ_{SD}) de la energía superficial, y que influye notablemente en el aumento de la humectabilidad. Por lo tanto, la disminución de la componente polar (γ_{SP}) de la energía superficial con el tiempo, significa que van disminuyendo las especies activas en la superficie del cobre tratado con plasma, disminuyendo a su vez la humectabilidad de la misma. (J. X. Lei et al. 2001, N. Inagaki et al. 2004, C. H. Wanke et al. 2012, V. Fombuena et al. 2014) Este fenómeno se denomina recuperación hidrofóbica.

V. Conclusiones

1. CONCLUSIONES

- Según los resultados obtenidos en el presente estudio y a la vista de los resultados obtenidos se puede llegar a las siguientes conclusiones.
- Se ha cuantificado el efecto del tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire en la mejora de las propiedades adhesivas del acero, aluminio y cobre.
- La distancia probeta/boquilla de 5 mm y el tiempo de 30 segundos en la utilización del tratamiento de plasma atmosférico son las que tienen una mayor eficiencia en cuanto a la activación superficial del acero, aluminio y el cobre.
- La funcionalización de la superficie proporciona un aumento de la humectabilidad de las muestras de polipropileno por injerto de especies polares en la superficie del polipropileno.
- Mediante el ensayo de cizalla se demuestra que el tratamiento con plasma atmosférico incrementa las propiedades adhesivas del acero, aluminio y cobre.
- Mediante el estudio de envejecimiento del acero, aluminio y cobre después de ser tratado con plasma atmosférico se llega a la conclusión de que la modificación superficial producida en el tratamiento con plasma atmosférico no es un proceso permanente en el tiempo.
- Se ha demostrado que el tratamiento con plasma atmosférico es un método eficaz desde un punto de vista técnico y medioambiental por no generar residuos y no contaminar el medioambiente.

RESPECTO A LA OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO SOBRE LA HUMECTABILIDAD DEL ACERO, ALUMINIO Y COBRE

Se ha estudiado la influencia de la distancia sustrato/boquilla y velocidad de pasada mediante el tratamiento con plasma atmosférico en atmósfera de aire.

- La humectabilidad de la superficie del polipropileno mejora con el tratamiento con plasma atmosférico utilizando atmósfera de aire.
- El incremento de la componente polar (γ_{sp}) es indicativo de que uno de los principales mecanismos de actuación del tratamiento con plasma atmosférico es la activación de la superficie mediante inserción de grupos polares.

RESPECTO A LA CUANTIFICACIÓN DE LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES ADHESIVA DEL POLIPROPILENO.

- Al realizar el tratamiento con plasma atmosférico a una distancia probeta/boquilla de 5 mm y un tiempo de 30 segundos, se consigue que todas las condiciones de tratamiento con plasma atmosférico mejoran las propiedades adhesivas respecto a las muestras sin tratamiento, aunque a medida que se incrementan las distancias probeta/boquilla y se disminuye el tiempo la fuerza de cizalla necesaria para separar las dos probetas metálicas es menor.
- En función de los resultados obtenidos se puede relacionar el aumento de la humectabilidad con el aumento de las propiedades adhesivas. Por un lado se debe al injerto de especies polares y por otro al aumento de la rugosidad, ambos parámetros que pueden servir como puntos de anclaje entre la probeta y el adhesivo. Además se demuestra como las distancia de 5 mm y tiempo de 30 segundos son las condiciones que mejores propiedades adhesivas aportan a las probetas metálicas.

RESPECTO AL ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS MEÁLICAS TRATADAS MEDIANTE EL TRATAMIENTO CON PLASMA ATMOSFÉRICO.

- Al realizar el estudio de envejecimiento de las muestras metálicas tratadas previamente a diferentes condiciones de tiempo y distancia probeta/boquilla, se puede concluir que existe una pérdida de humectabilidad conforme transcurre el tiempo tras el tratamiento con plasma atmosférico.
- La energía superficial (γ_s) disminuye conforme aumenta el tiempo de envejecimiento de las muestras, lo que repercute en una pérdida de hidrofiliidad.

- Del análisis de la recuperación hidrofóbica de las muestras metálicas se demuestra la vital importancia de tener en cuenta el proceso de envejecimiento a la hora de implantar la técnica de tratamiento con plasma atmosférico en posteriores procesos industriales, ya que se demuestra como el tratamiento con plasma atmosférico no produce modificaciones permanentes, a excepción del microarranque de material, lo que repercute en una pérdida de humectabilidad y de propiedades adhesivas. El tiempo óptimo de almacenado de cada probeta metálica tratada mediante plasma atmosférico va a depender de las sollicitaciones a las que esté destinada la unión adhesiva final.

VI. Referencias

1. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Bary (2003). "Handbook of Plastic Films." Rapra Technology Limited.
- Albella, J. M. (2004). Láminas Delgadas y Recubrimientos.
- Allen, K. W. (1992). Joining of Plastics.
- Anders, A. (2005). "Plasma and ion sources in large area coating: A review." Surface & Coatings Technology **200**(5-6): 1893-1906.
- Ashby, M. (2008). Engineering Materials 1. An Introduction to Properties, Applications and Design.
- Bewilogua, K. (2009). "Surface technology for automotive engineering." Cirp Annals-Manufacturing Technology **58**(2): 608-627.
- Bhat, G., R. R. Hegde, M. G. Kamath and B. Deshpande (2008). "Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens." Journal of Engineered Fibers and Fabrics **3**(3): 22-34.
- Bonizzoni, G. and E. Vassallo (2002). "Plasma physics and technology; industrial applications." Vacuum **64**(3-4): 327-336.
- Borcia, G. and A. Anderson (2003). "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II." Applied Surface Science **225**(1-4): 203-214.
- Borcia, G., C. A. Anderson and N. M. D. Brown (2004). "The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II." Applied Surface Science **225**(1-4): 186-197.
- Brzezinski, S., S. Polowinski, D. Kowalczyk and G. Malinowska (2009). "Effect of Corona Discharge Treatment on the Surface Strength and Performance Properties of Synthetic Fibre Textiles." Fibres & Textiles In Eastern Europe **17**(5): 62-68.
- Cheng, C., L. Y. Zhang and R. J. Zhan (2006). "Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet." Surface & Coatings Technology **200**(24): 6659-6665.
- Chung, Y. M., M. J. Jung, J. G. Han, M. W. Lee and Y. M. Kim (2004). "Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property." Thin Solid Films **447**: 354-358.
- Dunn, D. J. (2003). Adhesives and Sealants - Technology, Applications and Markets.

Ebnesajjad, S. (2011). Handbook of Adhesives and Surface Preparation, Technology, Applications and Manufacturing.

Gancarz (2003). "Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization - II. Amines plasma." European Polymer Journal.

Gesche, R., R. Kovacs and J. Scherer (2005). "Mobile plasma activation of polymers using the plasma gun." Surface & Coatings Technology **200**(1-4): 544-547.

Gisbert, R. S. (2006). Investigación de los mecanismos de actuación del plasma de baja presión por descarga luminiscente sobre films poliméricos. Optimización de laminados film-espuma de polietileno para aplicaciones en el sector del automóvil". Universidad Politecnica de Valencia.

Gomathi, N., D. Mishra, T. K. Maiti and S. Neogi (2009). "Enhanced Cell Adhesion to Helium Plasma-Treated Polypropylene." Journal of Adhesion Science and Technology **23**(13-14): 1861-1874.

Gorgieva, S., M. Modic, B. Dovgan, M. Kaisersberger-Vincek and V. Kokol (2015). "Plasma-activated polypropylene mesh-gelatin scaffold composite as potential implant for bioactive hernia treatment." Plasma Processes and Polymers **12**(3): 237-251.

Green, M. D., F. J. Guild and R. D. Adams (2002). "Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M." International Journal of Adhesion and Adhesives **22**(1): 81-90.

Huang, C., Y. C. Chang and S. Y. Wu (2010). "Contact angle analysis of low-temperature cyclonic atmospheric pressure plasma modified polyethylene terephthalate." Thin Solid Films **518**(13): 3575-3580.

Krishnan, K. and S. L. Hill (1990). Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy. San Diego.

Lei, J. X. and X. Liao (2001). "Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge." European Polymer Journal **37**(4): 771-779.

Lei, J. X., X. Liao and J. Gao (2001). "Surface structure of low density polyethylene films grafted with acrylic acid using corona discharge." Journal of Adhesion Science and Technology **15**(8): 993-999.

Martín Martínez, J. M. and A. C. Orgilés Barceló, Eds. (2005). Adhesión. Tecnología y Fundamentos.

Martin, P. M. (2010). Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings.

Mikula, M., Z. Jakubikona and A. Zahoranova (2003). "Surface and adhesion changes of atmospheric barrier discharge-treated polypropylene in air and nitrogen." Journal of Adhesion Science and Technology **17**(15): 2097-2110.

Mukhopadhyay, S. and R. Fanguero (2009). "Physical Modification of Natural Fibers and Thermoplastic Films for Composites - A Review." Journal of Thermoplastic Composite Materials **22**(2): 135-162.

Norihiro Inagaki, S. U., Japan (1996). Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization.

O'Connell, C., R. Sherlock, M. D. Ball, B. Aszalos-Kiss, U. Prendergast and T. J. Glynn (2009). "Investigation of the hydrophobic recovery of various polymeric biomaterials after 172 nm UV treatment using contact angle, surface free energy and XPS measurements." Applied Surface Science **255**(8): 4405-4413.

Ogata, K. and K. Terashima (2009). "Development of a Transformable Plasma Device for Materials Processing." IEEE Transactions On Plasma Science **37**(7): 1203-1207.

Schultz, J. and M. Nardin (1994). "Theories and Mechanisms of adhesion." Handbook of adhesive technology.: 19-33.

Tendero, C. (2005). "Atmospheric pressure plasmas: A review." Spectrochimica Acta Part A.

Tendero, C., T. Christelle, T. Pascal, D. Jean and L. Philippe (2005). "Atmospheric pressure plasmas: A review." Spectrochimica Acta Part B.

Walsh, J. L., D. X. Liu, F. Iza, M. Z. Rong and M. G. Kong (2010). "Contrasting characteristics of sub-microsecond pulsed atmospheric air and atmospheric pressure helium-oxygen glow discharges." Journal Of Physics D-Applied Physics **43**(3).

Wang, A. X., J. Z. Gao, L. Yuan and W. Yang (2009). "Synthesis and Characterization of Polymethylmethacrylate by Using Glow Discharge Electrolysis Plasma." Plasma Chemistry And Plasma Processing **29**(5): 387-398.

Wang, C. Q. and X. N. He (2006). "Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge." Surface & Coatings Technology **201**(6): 3377-3384.

Yang, S. J. and H. Yin (2007). "Two atmospheric-pressure plasma sources for polymer surface modification." Plasma Chemistry And Plasma Processing **27**(1): 23-33.

Zhang, S. Z., C. Cheng, Y. Lan and Y. D. Meng (2009). "A Comparative Study of Hydrophilic Modification of Polypropylene Membranes by Remote and Direct Ar Plasma." Plasma Science & Technology **11**(5): 576-581.

Zhou, Z., X. Liu, B. Hu, J. Wang, D. Xin, Z. Wang and Y. Qiu (2011). "Hydrophobic surface modification of ramie fibers with ethanol pretreatment and atmospheric pressure plasma treatment." Surface & Coatings Technology **205**(17-18): 4205-4210.

VII. Apéndices

Listado de Tablas

Tabla 1.- Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma.....	17
Tabla 2.- Resumen comparativo de las principales características de las distintas técnicas de plasma utilizadas en modificación superficial de polímeros mediante funcionalización.....	23
Tabla 3.- Características físicas del acero utilizado.....	55
Tabla 4.- Características físicas del aluminio utilizado.	56
Tabla 5.- Características físicas del cobre utilizado.....	56
Tabla 6.- Propiedades de los líquidos de contacto.	57
Tabla 7.-Ficha técnica del adhesivo utilizado: “KPM-50”.....	57
Tabla 8.- Ficha técnica del equipo de plasma, Plasma Jet RD 1004.	60
Tabla 9.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero, aluminio y cobre sin tratar en función del líquido utilizado.....	68
Tabla 10.- Imágenes de las gotas de cada líquido de medida sobre la superficie de los metales.	69
Tabla 11.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm.	69
Tabla 12.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 15 mm.	71
Tabla 13.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 30 mm.	73
Tabla 14.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm.	74
Tabla 15.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 15 mm.	76
Tabla 16.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 30 mm.	77
Tabla 17.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm.	79

Tabla 18.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 15 mm.	81
Tabla 19.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función del tiempo de aplicación del plasma con atmosfera de aire y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 30 mm.	82
Tabla 20.- Valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y su dispersiva (γ_s^D), para muestras tratados con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia y tiempo variable.	85
Tabla 21.- Valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y su dispersiva (γ_s^D), para muestras tratados con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia y tiempo variable.	89
Tabla 22.- Valores de energía total (γ_s) y sus componentes polar (γ_s^P) y su dispersiva (γ_s^D), para muestras tratados con plasma atmosférico en atmósfera de aire a una distancia y tiempo variable.	93
Tabla 23.- Valores de la caracterización mecánica en los metales a distintas distancias y tiempos.	98
Tabla 24.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el acero en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.	122
Tabla 25.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el aluminio en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.	123
Tabla 26.- Valores de los ángulos de contacto obtenidos para el cobre en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.	125
Tabla 27.- Valores de la energía superficial obtenida para el acero en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.	127
Tabla 28.- Valores de la energía superficial obtenida para el aluminio en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.	129
Tabla 29.- Valores de la energía superficial obtenida para el cobre en función de los días transcurridos y del líquido de contacto utilizado, para una distancia de 5 mm y un tiempo de 30 segundos en el tratamiento de plasma.	131

Listado de Figuras

Figura 1.- Efectos de modificación superficial del plasma.	15
Figura 2.- Principio de funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o plasma a baja presión.	18
Figura 3.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga corona.	20
Figura 4.- Principio de funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica.	20
Figura 5.- Principio de funcionamiento de una boquilla de un sistema de plasma atmosférico.	22
Figura 6.- Tratamiento del plasma atmosférico en superficies distintas "PLASMA TREAT", GmbH.	25
Figura 7.- Característica química del aluminio.....	31
Figura 8.- Modelo de adhesión mecánica.	40
Figura 9.- Modelo de adhesión eléctrica.	41
Figura 10.- Modelo de adhesión por difusión.....	41
Figura 11.- Fuerzas de cohesión y adhesión.....	44
Figura 12.- Modos de fallo de una unión adhesiva.	44
Figura 13.- Representación de una tobera circular para el equipo de tratamiento con plasma atmosférico (esquema Plasmatreat GmbH).....	58
Figura 14.- Fotografía del equipo utilizado.....	59
Figura 15.- Goniómetro óptico EASYDROP STANDARD.	62
Figura 16.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del acero para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 5 mm.	70
Figura 17.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del acero para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 15 mm.	72
Figura 18.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del acero para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 30 mm.	73
Figura 19.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 5 mm.....	75
Figura 20.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 15 mm.....	76
Figura 21.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 30 mm.....	78
Figura 22.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 5 mm.	80
Figura 23.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 15 mm.	81

Figura 24.- Variación del ángulo de contacto en la superficie del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función del tiempo a una distancia de 30 mm.	83
Figura 25.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de acero tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 5 mm y tiempo variable.	85
Figura 26.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de acero tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 15 mm y tiempo variable.	87
Figura 27.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de acero tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 30 mm y tiempo variable.	88
Figura 28.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de aluminio tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 5 mm y tiempo variable.	90
Figura 29.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de aluminio tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 15 mm y tiempo variable.	91
Figura 30.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de aluminio tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 30 mm y tiempo variable.	92
Figura 31.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de cobre tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 5 mm y tiempo variable.	94
Figura 32.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de cobre tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 15 mm y tiempo variable.	95
Figura 33.- Variación de energía superficial total (γ_S) y sus componentes polar (γ_S^P) y dispersiva (γ_S^D), para muestras de cobre tratadas con plasma atmosférico en atmósfera de aire a 30 mm y tiempo variable.	96
Figura 34.- Variación de la fuerza a tracción (KN) en los distintos metales a una distancia de 5 mm y 10 segundos en el tratamiento de plasma atmosférico.	99
Figura 35.- Variación de la fuerza a tracción (KN) en los distintos metales a una distancia de 15 mm y 20 segundos en el tratamiento de plasma atmosférico.	100
Figura 36.- Variación de la fuerza a tracción (KN) en los distintos metales a una distancia de 30 mm y 10 segundos en el tratamiento de plasma atmosférico.	101
Figura 37.- Macroscopía de la superficie de la muestra acero/acero, aluminio/aluminio y cobre/cobre tras el ensayo de cizalla sin tratamiento de plasma atmosférico.	102
Figura 38.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta.	103
Figura 39.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta.	103

Figura 40.- Micrografía de la morfología de la probeta acero/acero a 5 mm y 30 segundos y el adhesivo. (500 aumentos).....	104
Figura 41.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	105
Figura 42.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	105
Figura 43.- Micrografía de la morfología de la probeta acero/acero a 15 mm y 20 segundos y el adhesivo. (500 aumentos).....	106
Figura 44.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 30 mm y 10 segundos de la probeta.	107
Figura 45.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva acero/acero con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	107
Figura 46.- Micrografía de la morfología de la probeta acero/acero a 30 mm y 10 segundos y el adhesivo. (500 aumentos).....	108
Figura 47.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta.	109
Figura 48.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta.	109
Figura 49.- Micrografía de la morfología de la probeta aluminio/aluminio a 5 mm y 30 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)	110
Figura 50.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	111
Figura 51.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	111
Figura 52.- Micrografía de la morfología de la probeta aluminio/aluminio a 15 mm y 20 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)	112
Figura 53.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 30 mm y 10 segundos de la probeta.	113
Figura 54.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva aluminio/aluminio con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	113
Figura 55.- Micrografía de la morfología de la probeta aluminio/aluminio a 30 mm y 10 segundos y el adhesivo. (500 aumentos)	114
Figura 56.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta.	115
Figura 57.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 5 mm y 30 segundos de la probeta.	115
Figura 58.- Micrografía de la morfología de la probeta cobre/cobre a 5 mm y 30 segundos y el adhesivo. (500 aumentos).....	116

Figura 59.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	117
Figura 60.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	117
Figura 61.- Micrografía de la morfología de la probeta cobre/cobre a 15 mm y 20 segundos y el adhesivo. (500 aumentos).....	118
Figura 62.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 30 mm y 10 segundos de la probeta.	119
Figura 63.- Aspecto morfológico del adhesivo de poliuretano de la unión adhesiva cobre/cobre con el tratamiento de plasma a 15 mm y 20 segundos de la probeta.	119
Figura 64.- Micrografía de la morfología de la probeta cobre/cobre a 30 mm y 10 segundos y el adhesivo. (500 aumentos).....	120
Figura 65.- Recuperación hidrofóbica del acero para diferentes líquidos de ensayo en función de los días transcurridos desde el tratamiento con plasma atmosférico.	122
Figura 66.- Recuperación hidrofóbica del aluminio para diferentes líquidos de ensayo en función de los días transcurridos desde el tratamiento con plasma atmosférico.	124
Figura 67.- Recuperación hidrofóbica del cobre para diferentes líquidos de ensayo en función de los días transcurridos desde el tratamiento con plasma atmosférico.	125
Figura 68.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}) respecto al tiempo de envejecimiento, del acero tratado con plasma atmosférico	128
Figura 69.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}) respecto al tiempo de envejecimiento, del aluminio tratado con plasma atmosférico.	130
Figura 70.- Variación de la energía superficial total (γ_s) y sus contribuciones polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}) respecto al tiempo de envejecimiento, del cobre tratado con plasma atmosférico	132