

Bienvenid@s

WEBINAR





**#WebinarsAEMAC**



**MARÍA RODRÍGUEZ**  
FIDAMC

*Recubrimientos anti-hielo y anti-insectos  
para materiales compuestos*

22 de Julio de 2021, 16 horas. (Madrid, GMT +2)

# Recubrimientos anti-hielo y anti-insectos para materiales compuestos



1. Motivación y enfoque actual
2. Recubrimientos anti-hielo/hielofóbicos
  - Estado del arte
  - Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico
3. Recubrimientos anti-insectos
4. Resumen / conclusiones

# 1.

## Motivación y enfoque actual

# Motivación

7

Tendencias actuales en aeronáutica:

- ✓ Reducción de costes (producción, operación, mantenimiento)
- ✓ Aviones más respetuosos con el medio ambiente



- Reducción de peso
- Incremento de la eficiencia energética



Fuente: [www.flickr.com](http://www.flickr.com) / Cory W. Watts



Fuente: <https://meteoiberia.es/asi-retiran-hielo-acumulado-los-aerogeneradores-suecia/>



Fuente: [www.bladecleaning.com](http://www.bladecleaning.com)

# Motivación

8

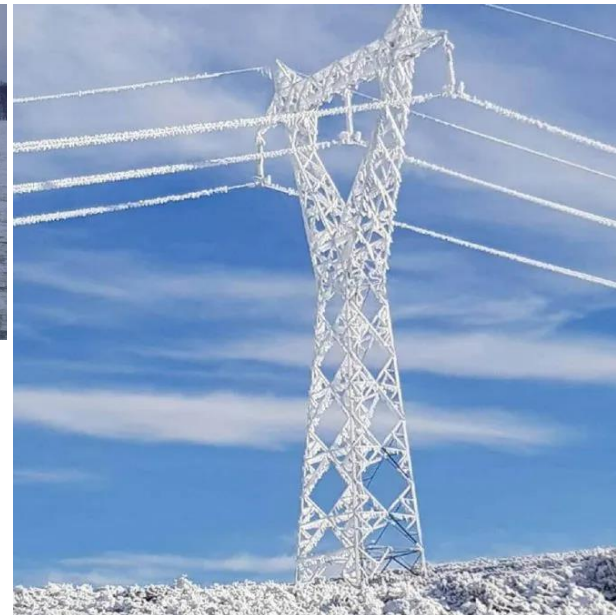
<https://www.marineinsight.com/naval-architecture/effect-of-ice-accretion-on-ship-stability/amp/>



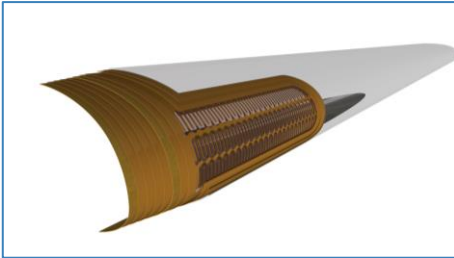
Copyrights 2014 @ Marine Insight



<https://ventomaritime.dk/blog/ice-accretion-freezing-danger-sea-wintertime>



<https://m.milpatagonias.com/finalmente-fueron-55-las-torres-alta-tension-que-colapsaron-el-hielo-n18021>



<https://www.boldmethod.com/blog/lists/2020/01/types-of-deicing-systems-and-advantages-and-disadvantages/>

## ACTIVO

Sistemas térmicos

Sistemas mecánicos

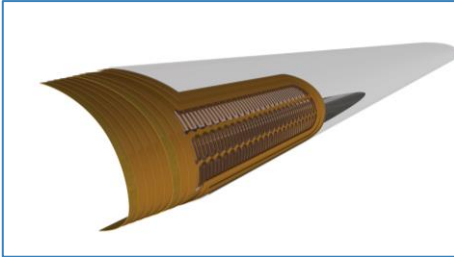
Sistemas químicos

Limitaciones de los sistemas de protección contra el hielo de aire caliente (sangrado de motores):

- **Incompatibilidad** con componentes de material compuesto debido a la elevada temperatura del aire
- **Baja eficiencia** → elevado consumo de energía eléctrica
- **Alta complejidad** → bajo nivel de integración
- No se pueden usar para deshielo en tierra

# Enfoques actuales de protección contra el hielo en aeronáutica

10



<https://www.boldmethod.com/blog/lists/2020/01/types-of-deicing-systems-and-advantages-and-disadvantages/>

## ACTIVO

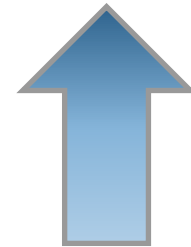
Sistemas térmicos

Sistemas mecánicos

Sistemas químicos

## PASIVO

- Evitar la acumulación de agua
- Retrasar la formación de hielo
- Reducir la fuerza de adhesión



# 2.

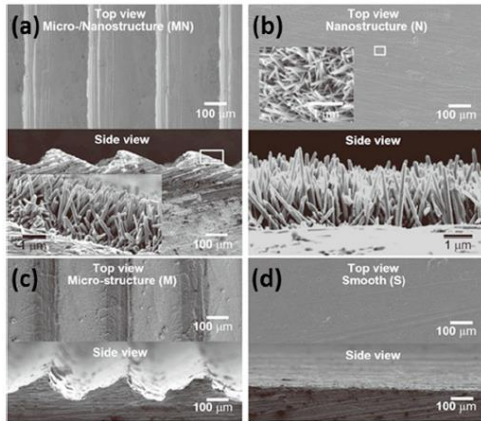
## Recubrimientos anti-hielo/hielofóbicos

# Estado del arte de recubrimientos hielofóbicos

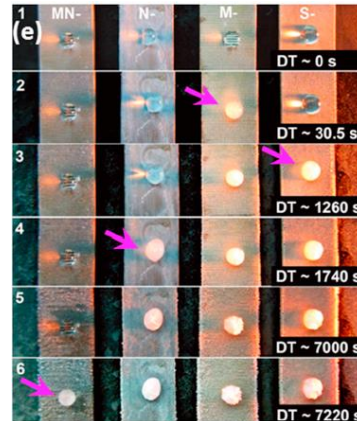
12

## Retraso en la congelación

### Superficies metálicas con rugosidad jerárquica

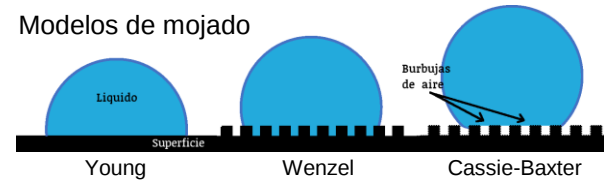


MN: micronanoestructurada N: nanoestructurada M: microestructurada S: sin tratar

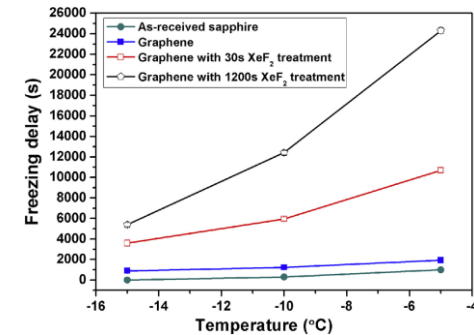


P. Guo et al. / Advanced Materials (2012) doi:10.1002/adma.201104412

## Modelos de mojado



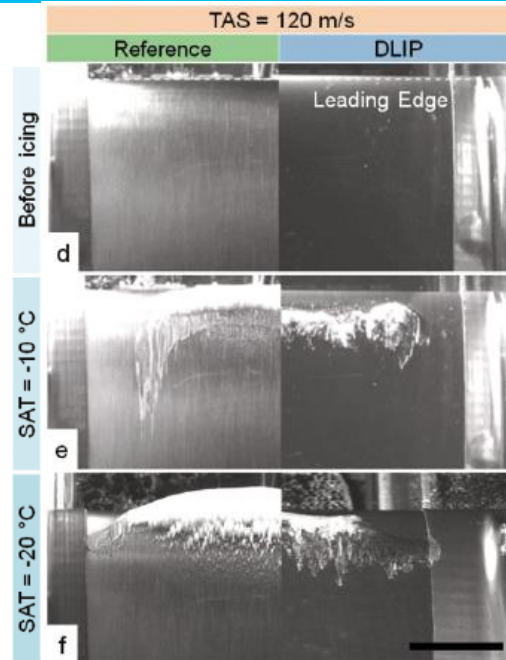
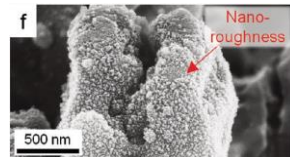
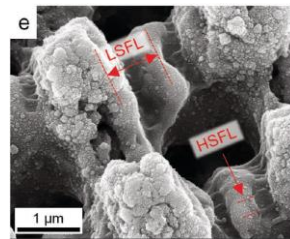
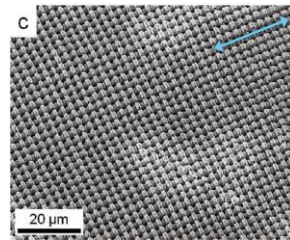
## Recubrimiento de grafeno funcionalizado con fluor



N. Akhtar et al. / Carbon 141 (2019) 451e456

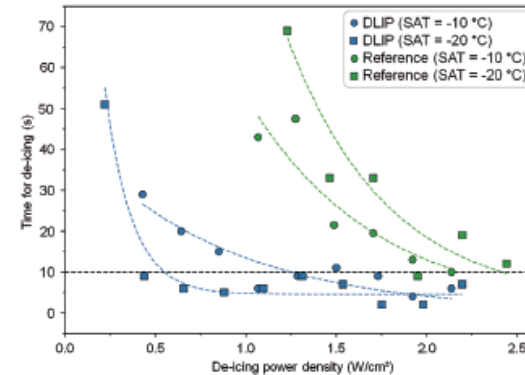
# Estado del arte de recubrimientos hielofóbicos

13



## Sistema híbrido activo/pasivo

Superficie metálica (Ti6Al4V)  
microestructurada mediante láser



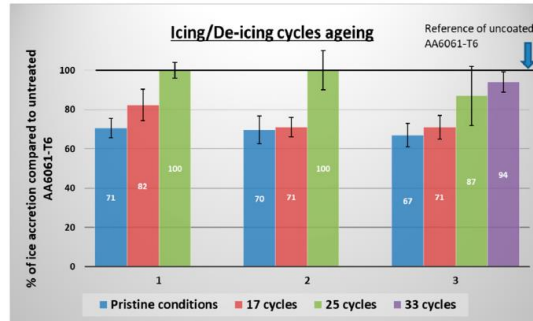
S. Alamri et al. / Adv. Mater. Interfaces (2020) 2001231

# Estado del arte de recubrimientos hielofóbicos

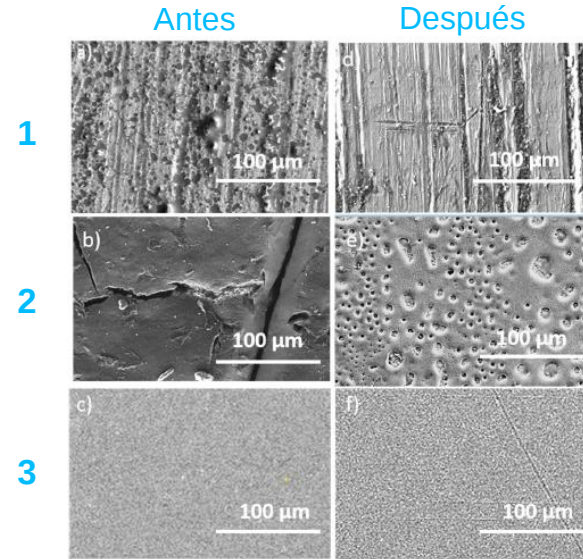
14

## Durabilidad

Aluminio con recubrimientos sol-gel y poliméricos



1. Sol-gel (PFAS)
2. Pintura de silicona con nanopartículas de alúmina
3. Pintura de poliéster con aditivos fluorados y silanos

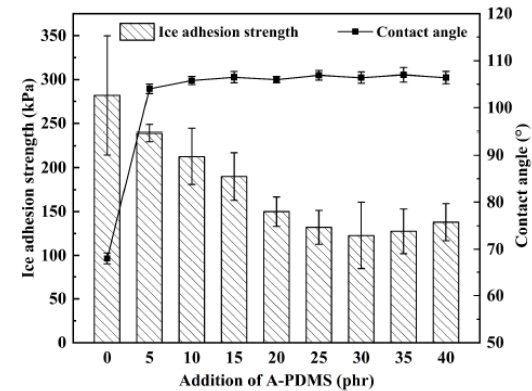
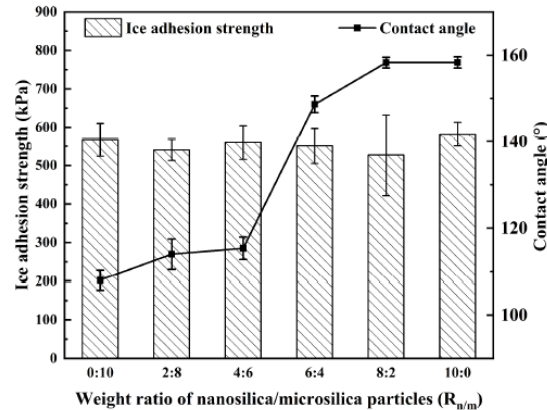
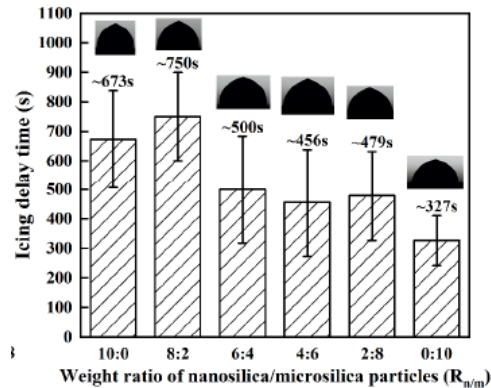


Rivero et al. / Coatings 10 (2020) 636

Retraso en la congelación vs. baja adhesión

Superhidrofobicidad vs. baja adhesión

Recubrimiento epoxi modificado con PDMS y nano/micropartículas  $\text{SiO}_2$



Q. Xie et al. / Coatings 9 (2019) 771

# Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico:

## Objetivo

16

Recubrimiento (patentado\*) que actúe como superficie hielofóbica para estructuras de material compuesto que trabajan en condiciones ambientales severas basado en una pintura comercial

### Principales requerimientos

- ✓ Ángulo de contacto de agua (WCA)  $> 90^\circ$
- ✓ Adhesión de hielo ( $\tau_{ice}$ )  $< 100 \text{ kPa}^{**}$

### Otros requerimientos

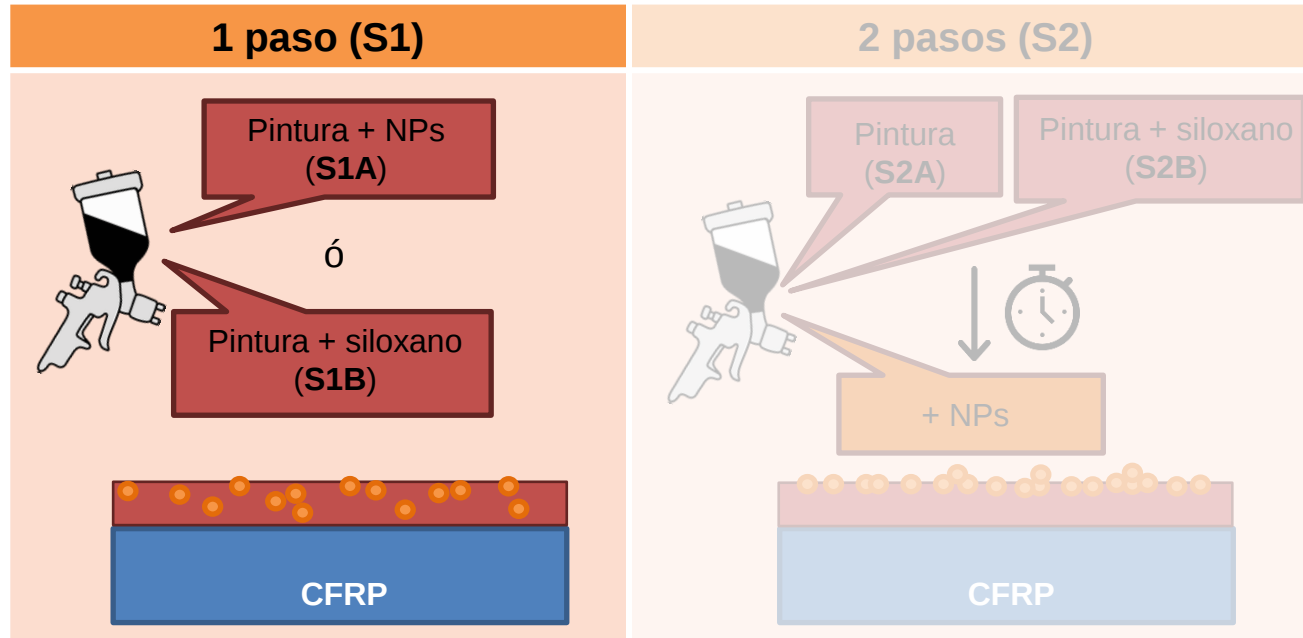
- Composición respetuosa con el medio ambiente
- Bajo coste
- Capacidad de producción y aplicación a escala industrial
- Superar los ensayos y requerimientos de la pintura comercial
- **Durabilidad**

\*Patente ES2734583 (P201900141), solicitud PCT/ES2020/070544

\*\*K. Golovin et al. *Science*, 364 (2019) 371–375.

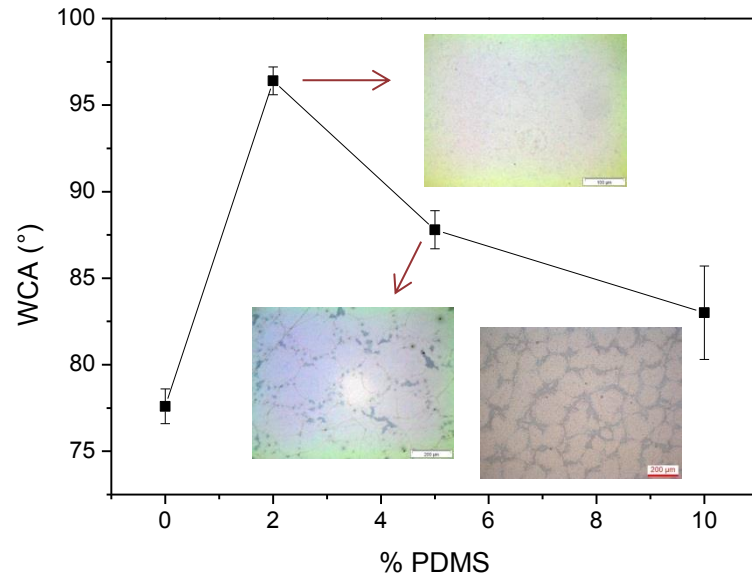
## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

17



## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

18



### Pintura + PDMS

- Morfología más homogénea y mayor WCA con menor concentración de siloxano.

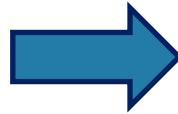
F. Carreño et al. *Progress in Organic Coatings*, 135 (2019) 205-212.

## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

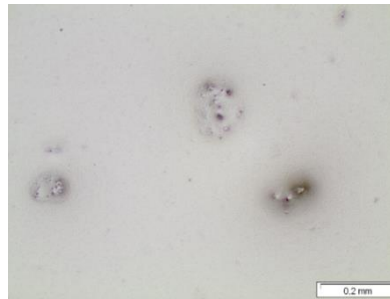
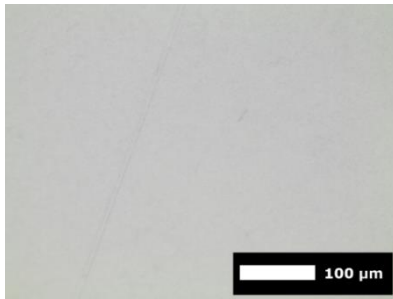
19

### Pintura + NPs (un paso)

NPs inmersas en la  
capa de pintura



- Sin cambios en la morfología
- Pequeño aumento de rugosidad
- WCA = 75-80° (referencia 78°)



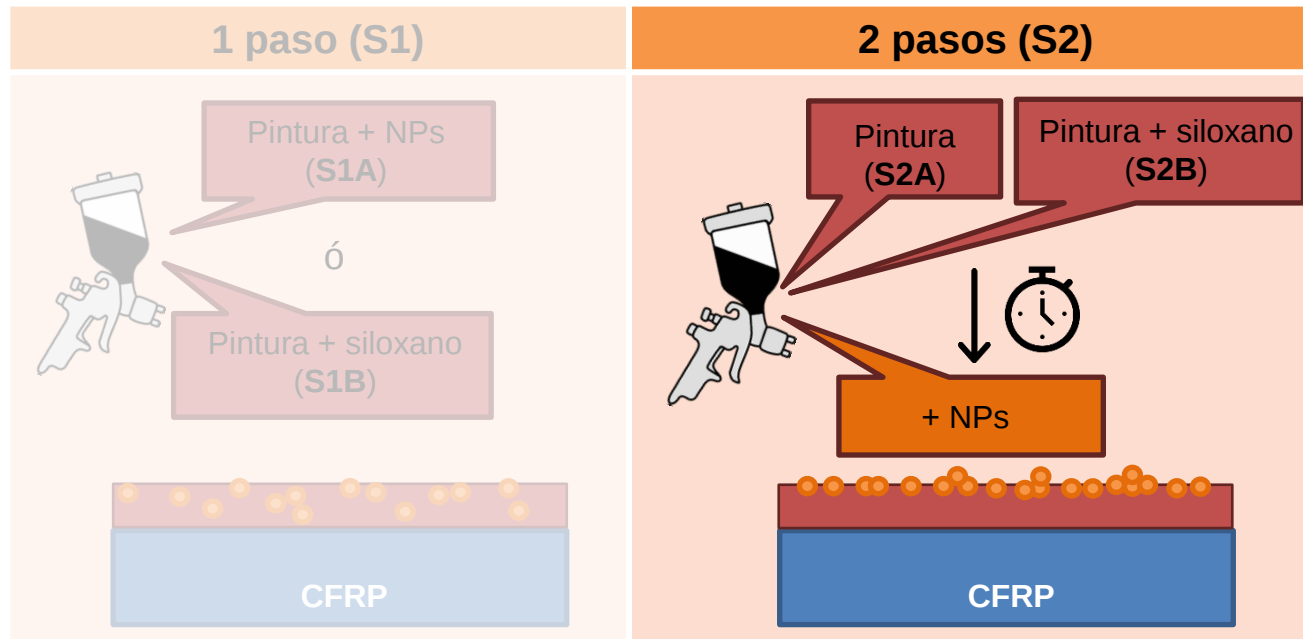
Estrategia en  
dos pasos

Adición de NPs a la pintura  
parcialmente curada

F. Carreño et al. *Progress in Organic Coatings*, 135 (2019) 205-212.

## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

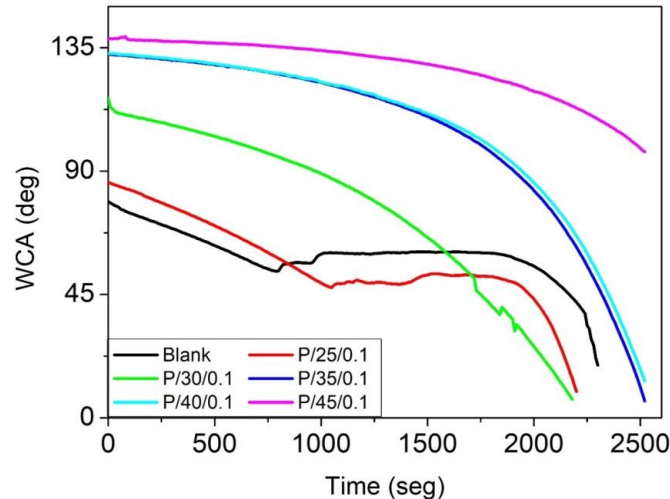
20



## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

21

### Pintura + NPs (dos pasos)



- Evaporación de una gota de agua sobre muestras con NPs.
- Controlando la cantidad de NPs expuestas, es posible ajustar el comportamiento de la superficie de hidrofílico a superhidrofóbico.

P/t/0.1

$t$  = tiempo de curado (min) a 70°C  
antes de pulverizar las NPs

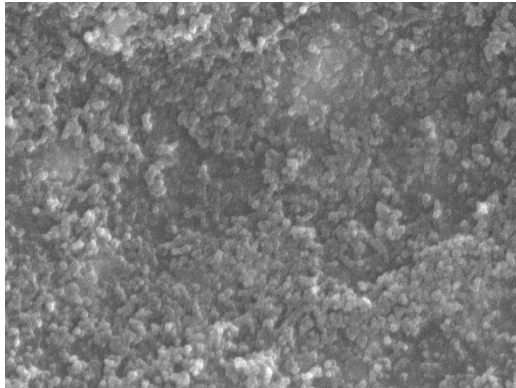
$t_{\text{gel}} = 26 \text{ min}$

F. Carreño et al. *Progress in Organic Coatings*, 135 (2019) 205-212.

## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

22

### Pintura + NPs (dos pasos)



Muestra P/35/0.1 (S2A)



Pintura comercial aeronáutica (arriba) y muestra P/35/0.1 (abajo)

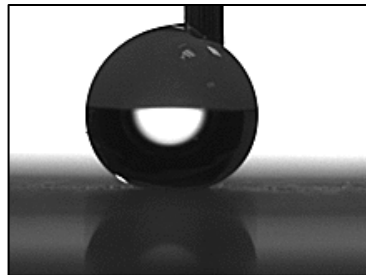
## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

23

### Pintura + PDMS + NPs (2 pasos)

| Muestra           |        | WCA    |
|-------------------|--------|--------|
| Pintura comercial |        | 78°    |
| S2B               | 15 min | 87°    |
|                   | 30 min | > 140° |
|                   | 45 min | > 140° |

**Superhidrofobicidad  
+ alta rugosidad**



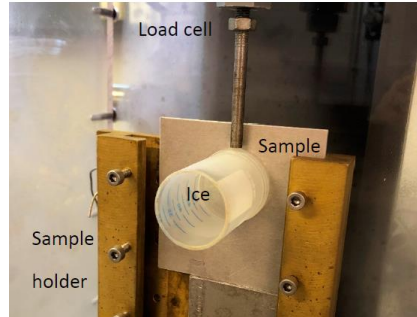
# Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico:

## Estrategia 1 - superhidrofobicidad

24

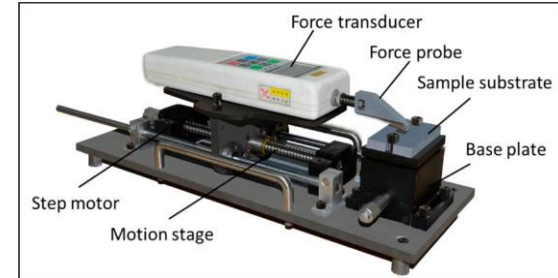
### Cizalladura vertical

Rønneberg *et. al.* (2019).  
Coatings 9, 678.



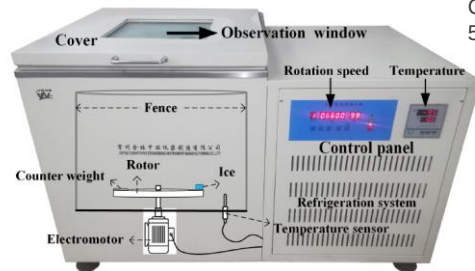
### Cizalladura horizontal

He *et. al.* (2014). ACS App.  
Mater. & Inter. 6(20),  
18063–18071.



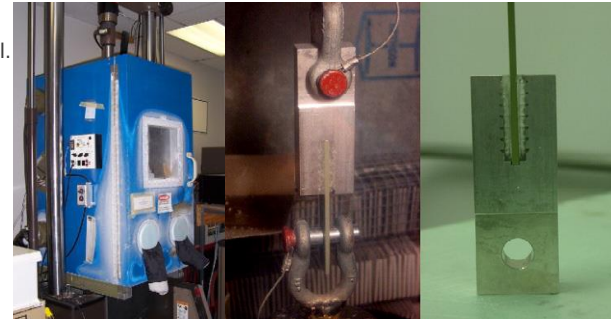
### Centrifugación

Xie *et. al.* (2019).  
Coatings 9, 771.



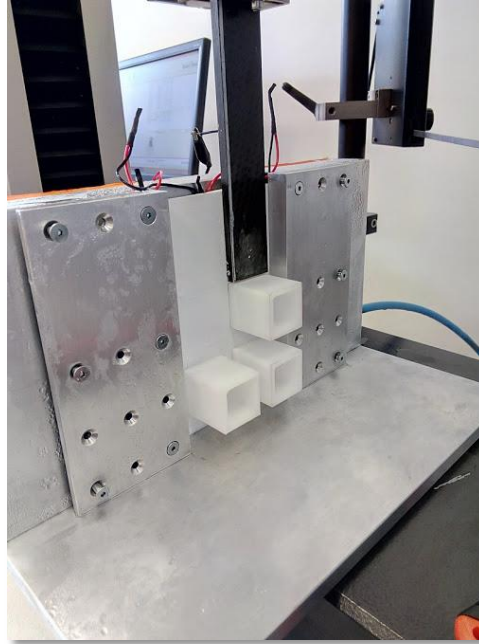
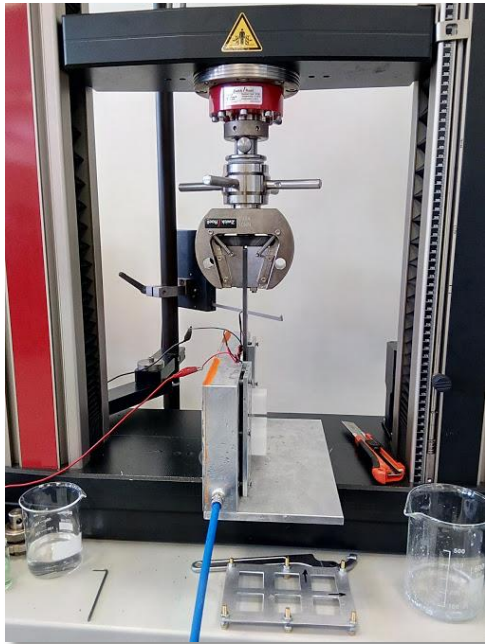
### Solape doble

Ferrick, *et al.* (2008).  
Cold Reg. Sci. Technol.  
52(2), 224–243.



# Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

25



## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 1 - superhidrofobicidad

26

|        |   | Muestra           | WCA [°]                | $\tau_{hielo}$ [kPa] | $\Delta\tau_{hielo}$ |       |
|--------|---|-------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-------|
| 1 paso | [ | Pintura comercial | 78                     | 576 ± 166            | -                    |       |
|        |   | Pintura + NPs     | 77                     | 385 ± 44             | ↓ 33%                |       |
|        |   | Pintura + PDMS    | P5                     | 88                   | 227 ± 64             | ↓ 61% |
|        |   |                   | P10                    | 85                   | 220 ± 108            | ↓ 62% |
|        |   | 2 pasos           | Pintura + PDMS + NPs * | > 130                | ≈ 40**               | -     |

\*  $t_{curado} > t_{gel}$

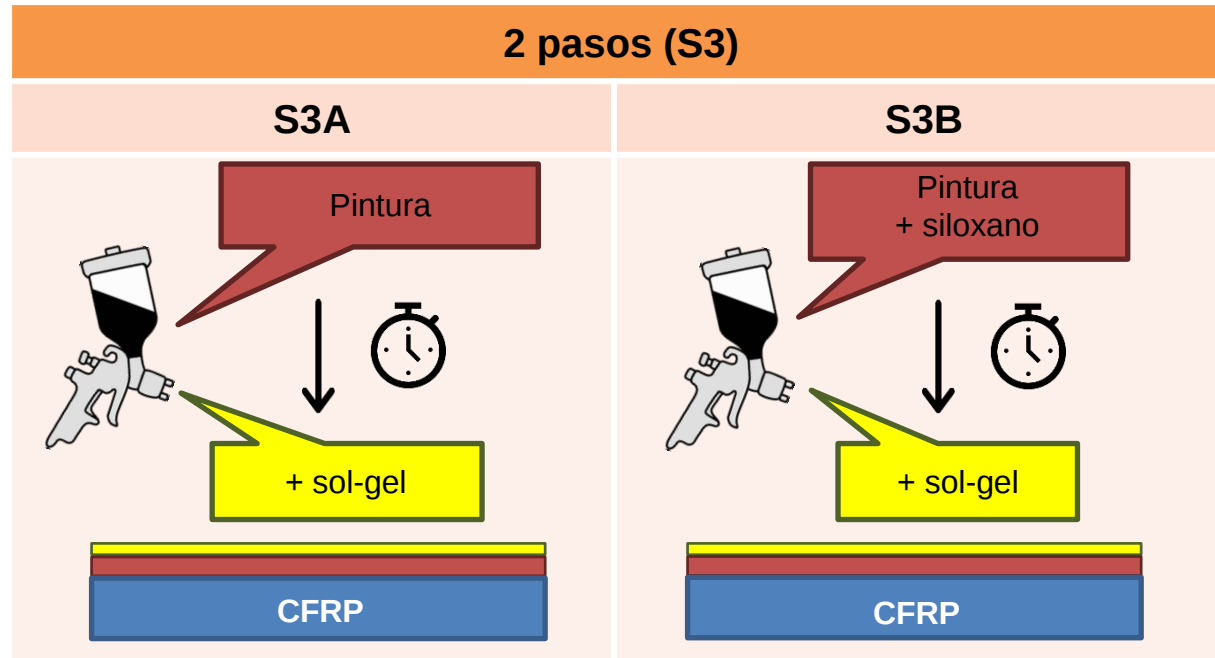
\*\* 1<sup>er</sup> ensayo, ≈ 380 kPa en el 4<sup>o</sup> ensayo



Estrategia 2

## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 2 – rugosidad + hidrofobicidad

27



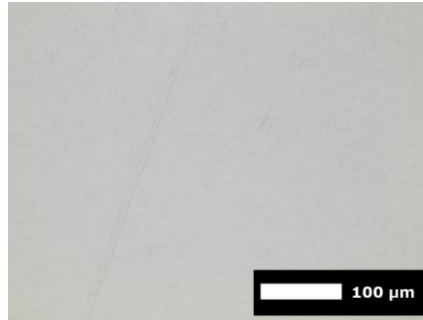
## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 2 – rugosidad + hidrofobicidad

28

### Morfología de la superficie

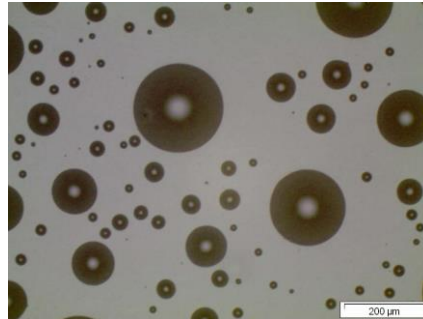
Pintura comercial

$R_a = 0,02 \mu\text{m}$



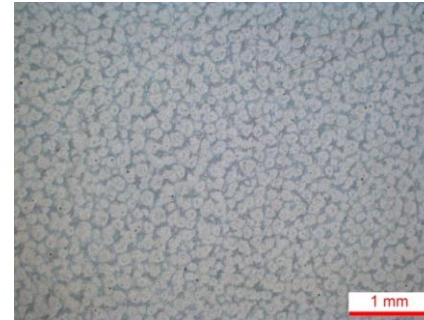
Pintura + sol-gel

$R_a = 1-7 \mu\text{m}$



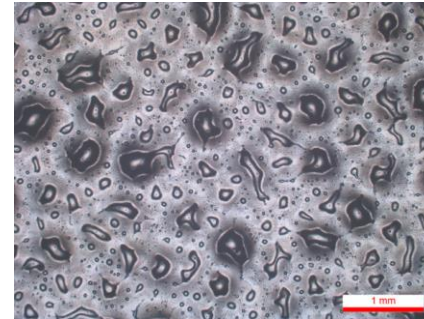
Pintura + PDMS

$R_a = 0,03 \mu\text{m}$



Pintura + PDMS + sol-gel

$R_a = 1-7 \mu\text{m}$



## Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 2 – rugosidad + hidrofobicidad

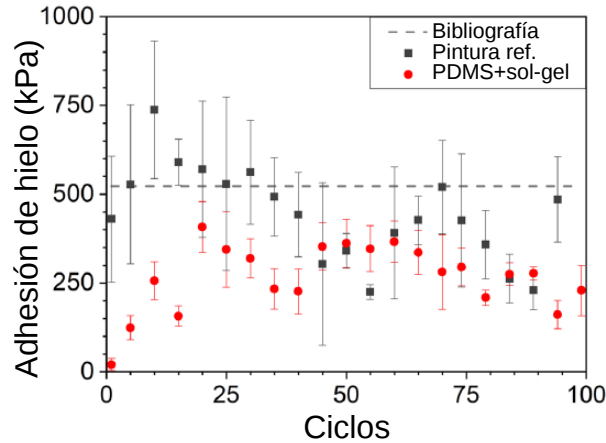
29

| Muestra                  |         | WCA [°] | $\tau_{hielo}$ [kPa] | $\Delta\tau_{hielo}$ |
|--------------------------|---------|---------|----------------------|----------------------|
| Pintura comercial        |         | 78      | 576 ± 166            | --                   |
| Pintura                  | 4.5     | 81      | 349 ± 88             | ↓ 39%                |
|                          | 4.6     | 89      | 367 ± 126            | ↓ 36%                |
|                          |         |         |                      | ↓ 3%                 |
| Pintura + PDMS           |         |         |                      | ↓ 4%                 |
| Pintura + PDMS + sol-gel | P10     | 85      | 220 ± 108            | ↓ 62%                |
|                          | P5/4.8  | 84      | 113 ± 57             | ↓↓ 80%               |
|                          | P10/4.1 | 83      | 135 ± 52             | ↓↓ 76%               |
|                          | P10/4.2 | 84      | ≈ 60                 | ↓↓ ≈ 90%             |

Formulaciones hidrofílicas con comportamiento anti-hielo  
(necesario modificar la pintura con siloxano)

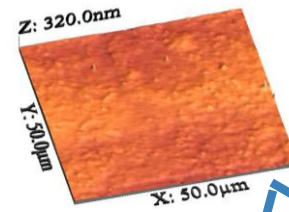
# Desarrollo de un recubrimiento hielofóbico: Estrategia 2 – rugosidad + hidrofobicidad

30

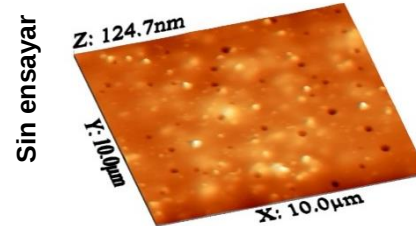


## Pintura

a) P0p  
Ra = 8.1 nm Rz = 17.3 nm



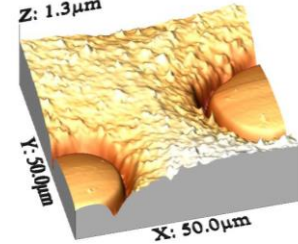
a) Ra = 7.8 nm ; Sk = 0.39



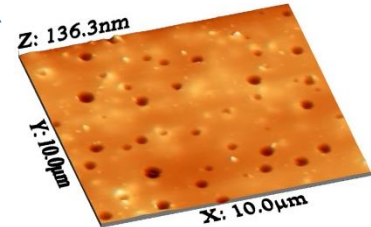
Sin ensayar

## Pintura + PDMS + sol-gel

b) P5p/T23\_4h/SG4.9  
Ra<sub>P5p</sub> = 19.6 nm Rz<sub>P5p</sub> = 32.4 nm  
Ra<sub>SG</sub> = 8.0 nm Rz<sub>SG</sub> = 14.6 nm



b) Ra = 6.5 nm ; Sk = -0.97



100 ciclos

F. Carreño et al. *Materials Today Communications*, 25 (2020) 101616.

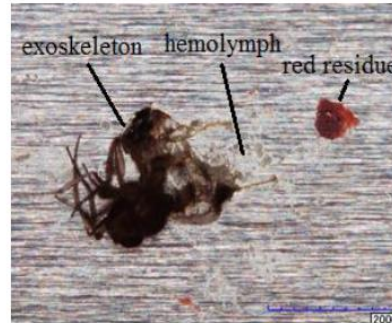
# 3.

## Recubrimientos anti-insectos

Residuos de insecto:

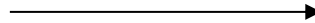
- Exoesqueleto
- Hemolinfa
- Residuo rojo

| Residue Type | Typical Color           | Typical Height ( $\mu\text{m}$ ) | Typical Area ( $\text{mm}^2$ ) | Residue Composition                                                   |
|--------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Exoskeleton  | Black/<br>Dark Brown    | ~1000                            | ~0.5                           | Insect exoskeleton, head and legs adhered to substrate with hemolymph |
| Hemolymph    | Yellow/<br>Clear Yellow | ~40                              | ~1.5                           | Hemolymph with arista (fur like structure)                            |
| Red Residue  | Red                     | ~50                              | ~0.2                           | Eyes and brain matter                                                 |



Ghokulla Krishnan et al. / Aerospace Sci. Technol. 69 (2017) 181-192

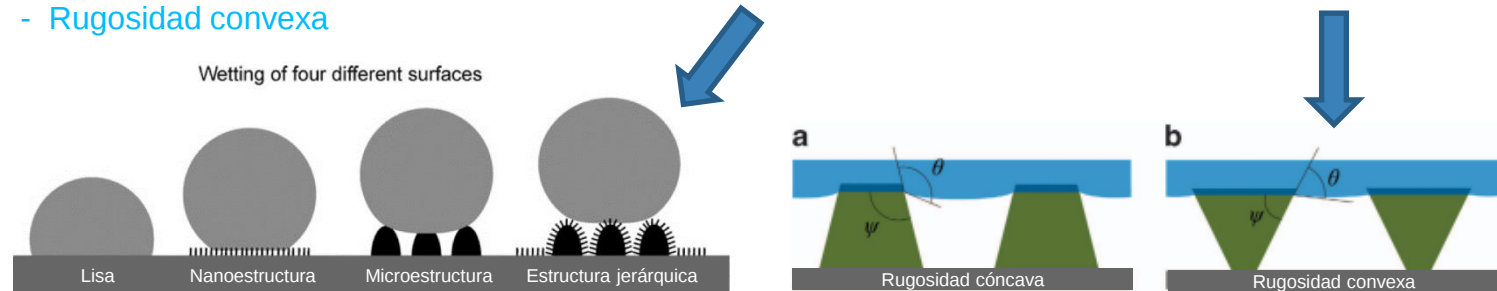
**Inicialmente**  
Superficies superhidrofóbicas  
( $CA_{H_2O} > 150^\circ$ )



**Actualidad**  
Superficies superomnifóbicas  
( $CA_{H_2O} > 150^\circ$   
 $CA_{C_6H_{14}} > 150^\circ$ )

## Requisitos de un recubrimiento omnifóbico

- Baja energía superficial
- Rugosidad jerárquica
- Rugosidad convexa



Enfoques para la obtención de superficies omnifóbicas:

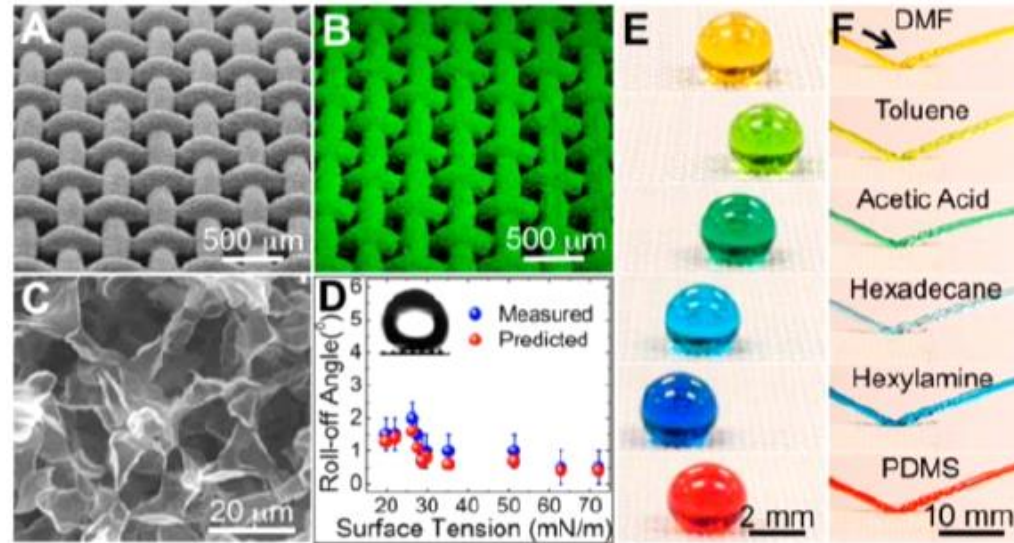
- Aditivos que disminuyan la tensión superficial
  - Productos comerciales: Capstone, Nusil, Teflon
  - Compuestos fluorados (organosilanos)
- Partículas de diferentes naturalezas, tamaños y geometrías, funcionalizadas y sin funcionalizar
  - Nanofilamentos de silicona
  - Nanopartículas: PMMA, POSS, sílice, montmorillonita, carbono...
  - Microesferas de vidrio
- Modificación física de la superficie
  - Abrasión
  - Litografía
  - Estampación térmica

La principal limitación es la durabilidad

# Recubrimientos anti-insectos

35

Tejido de PDMS + fluorodecyl POSS

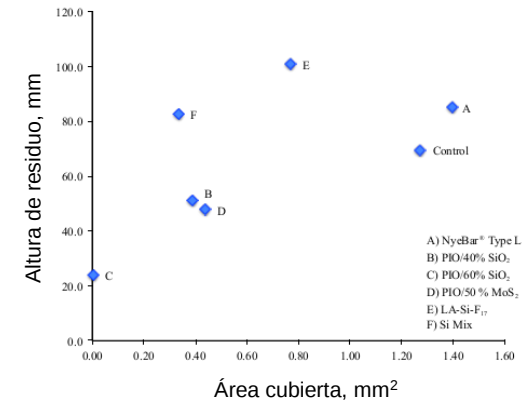
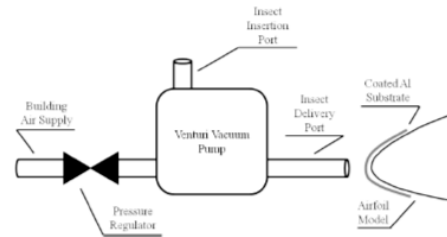


Pan et al. / J. Amer. Chem. Soc. 135 (2012) 578-581

# Recubrimientos anti-insectos

36

## Ensayos con insectos



Siochi et al. / NASA <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20130013855>

# 4.

## Resumen / conclusiones

- **Recubrimientos anti-hielo/hielofóbicos**
  - Comportamiento influenciado por la química de la superficie y la topografía
  - No existe correlación clara entre hidrofobicidad, rugosidad y comportamiento hielofóbico
  - Retraso en la formación de hielo vs. adhesión de hielo
- **Recubrimientos anti-insectos**
  - Requerimientos bien establecidos pero difíciles de alcanzar
- Mejora de la durabilidad → necesario conocer los mecanismos de degradación
- Inexistencia de métodos de ensayo normalizados
- FIDAMC / UCM: actualmente desarrollando recubrimientos anti-hielo / anti-insectos

- Comunidad de Madrid, Hubs de Innovación, proyecto TEMACON
- Beca UCM-2015-CT4/14
- Airbus D&S  **AIRBUS**  
DEFENCE & SPACE
- Airbus **AIRBUS**
- Vestas **Vestas**

**MUCHAS  
GRACIAS**

