

2016

E3: Informe final de evaluación de resultados

PROYECTO NANOGEL: OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS MULTIFUNCIONALES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE TECNOLOGÍA SOL-GEL CON ENCAPSULACIÓN INORGÁNICA.

Nº Expediente: IMAMCC/2016/1

Programa: **Plan de Actividades No Económicas correspondiente a la Línea Nominativa. Actividad de I+D nº 3**

Breve descripción Entregable:

Informe con las caracterizaciones de cada sustrato recubierto y su evaluación respecto a las propiedades esperadas.



1. Objetivos.....	3
2. Descripción.....	3
3. Resultados.....	7
4. Conclusiones.....	30

1. **Objetivos**

El objetivo principal es la caracterización y evaluación de los prototipos obtenidos para la selección de los mejores recubrimientos.

2. **Descripción**

El trabajo consiste en tres tipos de caracterizaciones:

a. Físico-química

Caracterización/ Evaluación de los recubrimientos antes de su aplicación

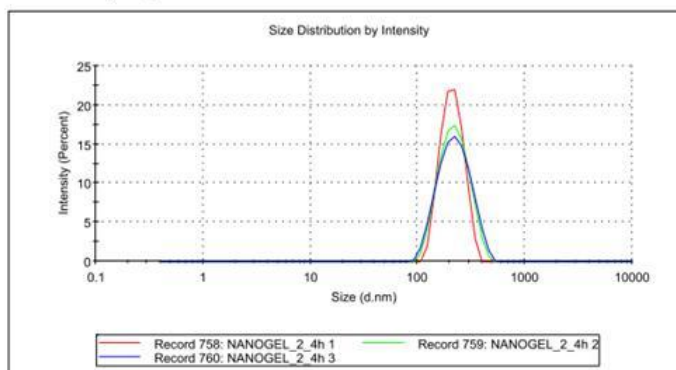
Para determinar si el Sol-Gel formulado es adecuado o no para el proyecto se evalúan los siguientes aspectos:

- Aspecto visual: los productos sol-gel resultantes deben ser líquidos, homogéneos, transparentes, sin precipitados, turbidez o doubles fases. Se analizarán visualmente durante la reacción y tras el curado natural del sol-gel sobre el sustrato o el vaso de reacción.
- Tiempo de reacción: se considera el tiempo que transcurre desde que se adiciona el último reactivo hasta que la muestra presenta un aspecto transparente, sin doubles fases, sin precipitados y sin turbidez.
- Tamaño de partícula: se determina mediante la técnica DLS (dynamic light scattering). Se analiza formulación por formulación, en principio se busca un solo pico que evoluciona con el tiempo aumentando el tamaño de su población. Para las disoluciones concentradas la evolución es diferente a las diluidas valorándose en cada caso un aspecto diferente. En cualquier caso poblaciones por encima de 300 nm en el sol se suelen descartar así como múltiples poblaciones con distintos tamaños ya que ello puede ser indicativo de posibles calvas en el recubrimiento final.

La Figura 1-a muestra el análisis DLS de un sol-gel tras 4 horas desde su preparación. Se puede observar una única población con un tamaño de partícula promedio de unos 230 nm. La Figura 1-b muestra el mismo sol-gel después tras 24 h desde su preparación. En este caso se observan dos poblaciones, una con un tamaño de unas 5 μm (aunque sólo corresponde al 1.2 % de la población) y otra población con un tamaño de unos 290 nm (mayoritaria con el 98.8 %). Tras 2 días, el tamaño de las nanopartículas aumenta hasta 1385 nm, siendo por tanto inservible al ser el tamaño mayor de 300 nm. Se puede observar el aumento del tamaño de las nanopartículas del sol-gel con el tiempo debido a las reacciones de condensación del sol-gel que dan lugar al crecimiento de las nanopartículas.

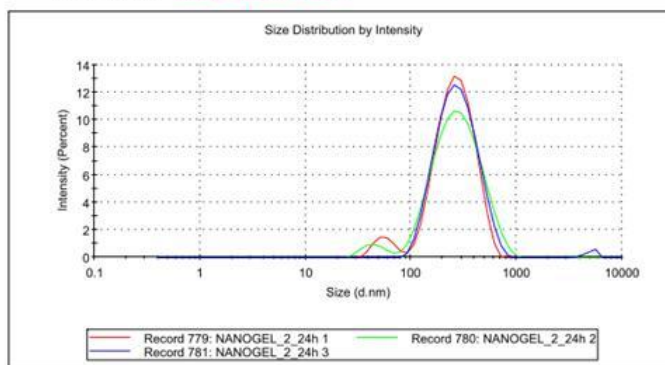
a)

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 190,3	Peak 1: 229,7	100,0	77,09
Pdl: 0,201	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,946	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



b)

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 199,8	Peak 1: 289,6	98,8	125,5
Pdl: 0,415	Peak 2: 5024	1,2	595,3
Intercept: 0,918	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



c)

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 1046	Peak 1: 1385	100,0	490,1
Pdl: 0,286	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,935	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			

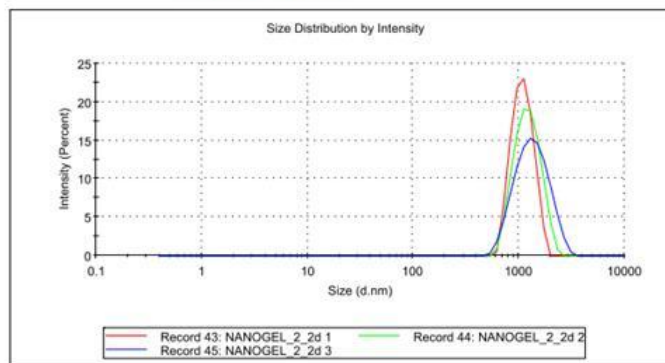


Figura 1. Detalle del análisis y evolución de partícula de una de las formulaciones desarrolladas en el proyecto NANOGEL con buena evolución, a) A las 4 horas de formular, b) tras 24 horas desde la formulación, c) tras 48 horas desde la formulación.

- Estabilidad térmica: se determina la estabilidad térmica de los recubrimientos de manera general para establecer su compatibilidad con procesos térmicos en tratamientos posteriores obteniendo la temperatura de transición vítrea así como la temperatura de degradación de cada recubrimiento. Se realiza mediante ensayo DSC (calorimetría de barrido diferencial). En la figura 2 se observa la diferencia entre una formulación sin Ce^{3+} y otra con Ce^{3+} (que es empleado como producto anticorrosivo). En la formulación sin Ce^{3+} se observan los diferentes procesos a una mayor temperatura, probablemente a que la muestra se encuentra más reticulada que cuando está presente el Ce^{3+} .

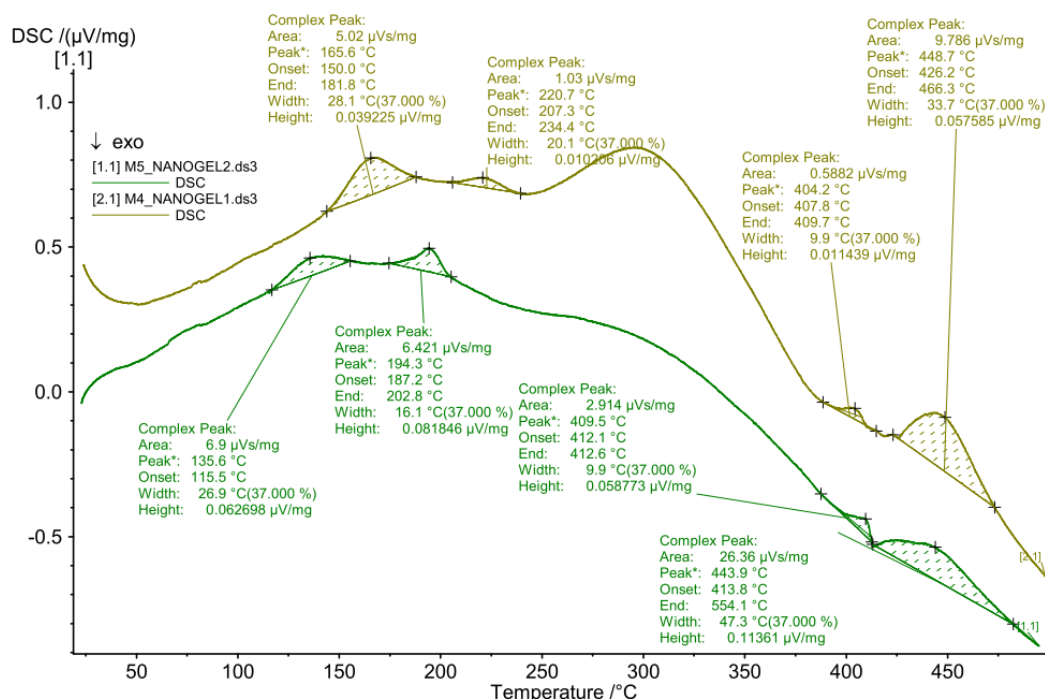


Figura 2. Resultado del ensayo de dos de las formulaciones desarrolladas en el proyecto NANOCEL, una sin Cerio (muestra NANOCEL 1) y otra con Cerio (muestra Nanogel 2).

- Caracterización química mediante FTIR: Mediante esta técnica se analizan los diferentes enlaces y grupos funcionales de las muestras. En el caso de la tecnología sol-gel se emplea sobre todo para seguir la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación de los organosilanos.

b. Microscopia Electrónica y de fuerzas atómicas

Caracterización con análisis AFM, SEM-EDX para la caracterización de los recubrimientos y distribución de encapsulaciones.

- La técnica de microscopía electrónica se emplea para analizar la morfología de los diferentes recubrimientos. Para ello se emplea un haz de electrones acelerado a un

potencial de varios kV. Cuando los electrones rebotan en la muestra los detectores captan los electrones y forman la imagen. En este proyecto se ha empleado la técnica de FESEM (microscopía electrónica de barrido de efecto campo) debido a que el haz de electrones se encuentra más focalizado y por ello es posible obtener una mayor resolución que con los microscopios electrónicos convencionales. Ello permite llegar fácilmente a una magnificación cercana a los 300000 aumentos.

- En el microscopio electrónico se encuentra integrada la técnica de EDX (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X). Esta técnica emplea el voltaje de aceleración de los electrones para producir la emisión de Rayos-X que es característica de cada elemento. De esta manera se puede conocer la composición química de las muestras analizadas.
- La técnica de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) emplea una punta nanométrica (varios nm) para realizar un mapeado de la superficie de la muestra a analizar. Se obtiene una representación 2-D y 3-D de la superficie de la muestra.

c. Evaluación electroquímica

Mediante técnicas electroquímicas se ha evaluado la resistencia a la corrosión, haciendo un seguimiento de las impedancias electroquímicas y curvas de polarización.

- Las curvas de polarización son curvas potenciodinámicas que se obtienen a distintos tiempos de inmersión en un amplio barrido de potenciales para caracterizar perfectamente los recubrimientos desde su estado catódico (protegido) hasta su estado anódico (oxidación) y su respuesta en medios altamente agresivos en NaCl (3,5%). Al hacer el estudio a diferentes tiempos de exposición se puede ver cómo responde el recubrimiento tras una agresión externa tras un periodo de tiempo en medio corrosivo. Los valores obtenidos se relacionan directamente con la velocidad de corrosión de la muestra (a través de la i_{corr}), de su carácter más o menos noble (E_{corr}) o su capacidad de pasivarse (E_{pit}). Otros parámetros como la resistencia a la polarización (teniendo en cuenta las pendientes de Tafel) también pueden ser útiles en la evaluación global de la resistencia a la corrosión.
- Espectroscopía de impedancia electroquímica a distintos tiempos de inmersión en un amplio espectro de frecuencias para caracterizar el sistema metal + recubrimiento en procesos de corrosión de corta duración, frecuencias altas (interacción con el medio agresivo) hasta frecuencias bajas o procesos de corrosión de larga duración para evaluar la respuesta del sistema de protección del recubrimiento. El medio agresivo es el NaCl al 3,5%. Al hacer el estudio a diferentes tiempos se puede estudiar de forma comparativa qué recubrimiento tiene un mejor comportamiento en un medio agresivo. Los valores obtenidos se relacionan directamente con la resistencia a la corrosión del sistema en un medio y siempre se refieren al tiempo y al medio en el que se ha realizado el ensayo.

3. Resultados

3.1. Sistema sol-gel. Caracterización físico-química

El sistema sol-gel es común a los cuatro sustratos ensayados: Acero inoxidable (314 y 316), acero galvanizado y aluminio 2024. La caracterización físico-química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización físico-química del sol-gel empleado en el proyecto NANOGE.

Parámetro	Valor
Viscosidad	< 10 cps
Turbidez	< 10 NTU
pH	3
Tiempo de reacción	30 min
Tamaño de partícula (sol) tras 2 horas	230 nm (con Ce^{3+})
	197 nm (sin Ce^{3+})
DSC (primer pico)	165.6 °C (con Ce^{3+})
	135.6 °C (sin Ce^{3+})

La Figura 3 muestra el aspecto visual de los sol-gel obtenidos. El vado de la izquierda contiene el sol-gel sin ningún tipo de aditivo anticorrosivo (SGA). El vaso central contiene el sol-gel con Ce^{3+} como anticorrosivo (en forma de $Ce(NO_3)_3$). El vaso de la derecha contiene el sol-gel aditivado con Ce encapsulado. Se puede observar que tanto el sol-gel sin aditivar como el sol-gel con el Ce^{3+} son transparentes. Cuando se añaden las microcápsulas, el sol-gel se vuelve anaranjado debido al color de las microcápsulas.



Figura 3. Aspecto visual de los sol-gel preparados. SGA (izquierda), SGA+Ce³⁺ (centro), SGA+ Ce³⁺ encapsulado (derecha).

La Figura 4 muestra los espectros FTIR del sol-gel preparado sin Ce³⁺ y el sol-gel aditivado con Ce³⁺. La evolución de la reacción de hidrólisis se puede observar a partir del pico a 3350-3400 cm⁻¹, que corresponde a los grupos hidroxilo (OH). En la reacción de hidrólisis tiene lugar la formación de estos grupos a partir de la hidrólisis de los grupos funcionales del organosilano. En la fase de condensación tiene lugar la formación de grupos Si-O-Si, por lo que aparece una banda sobre 1050-1100 cm⁻¹ que corresponde a estos enlaces.

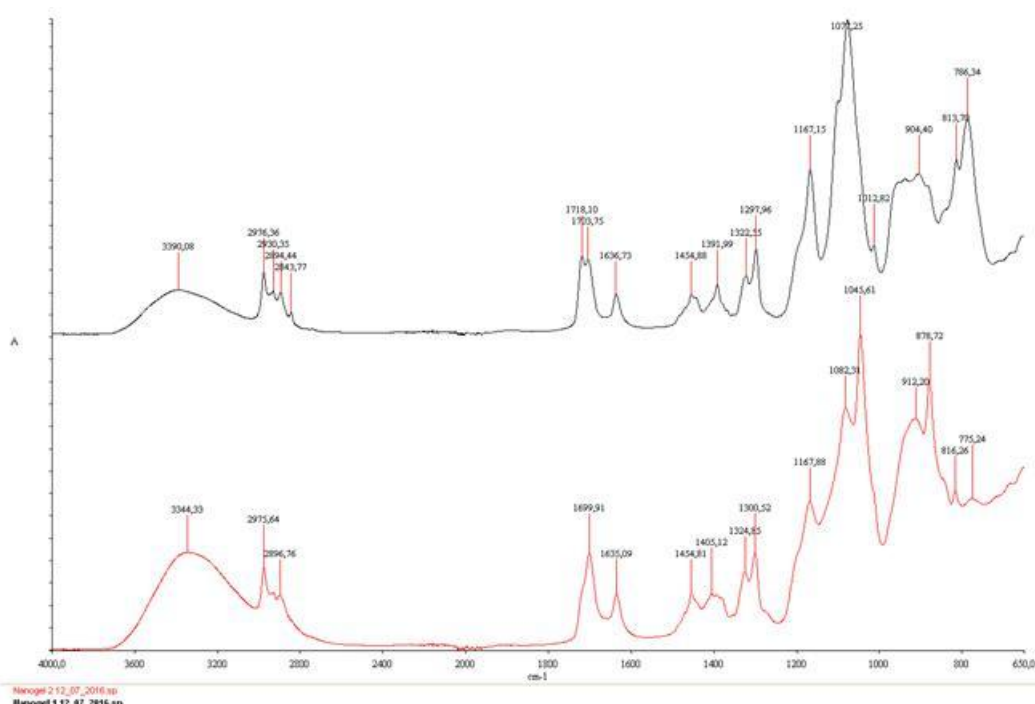


Figura 4. Espectros FTIR del sol-gel SGA (negro) y el sol-gel + Ce³⁺ (rojo).

3.2. Caracterización por microscopía electrónica y de fuerzas atómicas.

3.2.1. Caracterización mediante microscopía electrónica de los recubrimientos obtenidos mediante sputtering.

Los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de sputtering se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM). La Figura 5 (derecha) muestra el sustrato de acero inoxidable empleado en el estudio. En la parte central de la figura se muestra el sustrato recubierto con una capa de 8YSZ. Finalmente en la parte derecha se muestra el depósito de nitruro de titanio (TiNi) sobre acero inoxidable. La Figura 5 muestra una chapa de acero inoxidable recubierta con sol-gel. Se puede observar que los recubrimientos de YSZ y TiNi presentan una coloración.

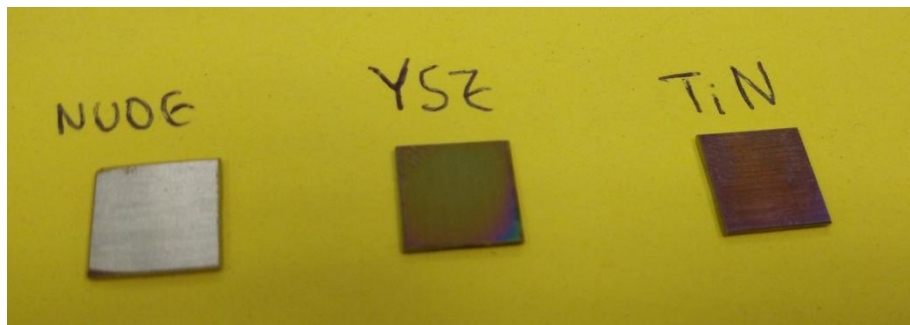


Figura 5. Fotografías del acero inoxidable sin recubrimiento (izquierda), acero inoxidable + recubrimiento de YSZ (centro), acero inoxidable + recubrimiento de TiNi (derecha).

Condiciones y preparación de las muestras recubiertas con TiNi para su caracterización

La oblea de silicio, empleada como control, se corta mediante una punta de diamante para observar la sección transversal mediante microscopía. Esta sección de la oblea se pega sobre una lámina de carbono que a su vez va adherida a una lámina de acero. La muestra se recubre con otra lámina de fibra de carbono para evitar movimientos en el interior del equipo. Una cinta de cobre adhesivo hará la función de puente electrónico.

Para la caracterización de la capa se emplearon tanto electrones secundarios como retrodispersados. Los secundarios se emplearon para la toma de imágenes de alta resolución mientras que los retrodispersados se emplearon para la confirmación de las dos fases. Se empleó un voltaje de aceleración de 1 kV.

Condiciones y preparación de las muestras recubiertas con 8YSZ para su caracterización

La oblea de silicio, empleada como control, se corta mediante una punta de diamante para observar la sección transversal mediante microscopía. Esta sección de la oblea se pega sobre una lámina de carbono que a su vez va adherida a una lámina de acero. La muestra se recubre con otra lámina de fibra de carbono para evitar movimientos en el interior del equipo. En este caso se realiza un recubrimiento con platino para que la muestra sea conductora.

Para la caracterización de la capa se emplearon tanto electrones secundarios como retrodispersados. Los secundarios se emplearon para la toma de imágenes de alta resolución mientras que los retrodispersados se emplearon para la confirmación de las dos fases. Se empleó un voltaje de 2 kV.

La figura 5 muestra las micrografías del recubrimiento de TiNi obtenido sobre una oblea de silicio. La micrografía 5-a se obtuvo mediante electrones secundarios y se calculó el espesor de la capa en la misma micrografía. El espesor obtenido fue de alrededor de unos 46 nm. La micrografía 5-b se obtuvo a partir de electrones retrodispersados para poder observar mejor el contraste entre los elementos de diferente peso atómico. El espesor medido en este caso fue de alrededor de 45 nm.

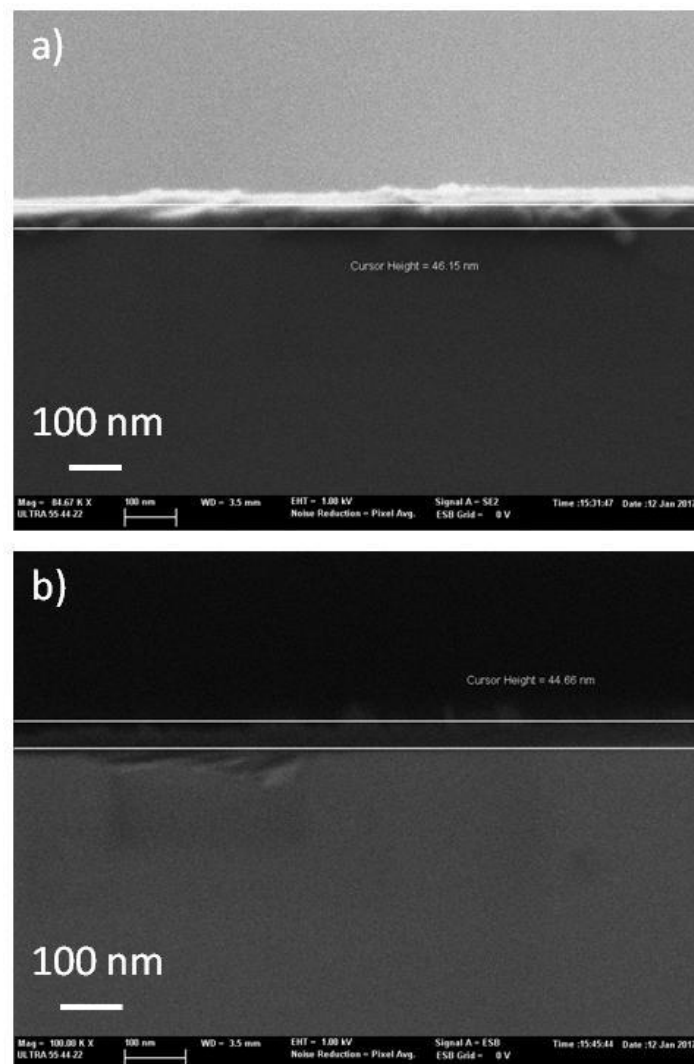


Figura 5. Micrografías FESEM del recubrimiento de TiNi. Obtenidas con un voltaje de aceleración de 1 kV. a) Micrografía obtenida mediante electrones secundarios. b) Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados.

La Figura 6 muestra las micrografías del recubrimiento de 8YSZ. Ambas micrografías fueron obtenidas mediante electrones secundarios. En la micrografía 6-a se midió el espesor del recubrimiento en dos puntos. Los valores obtenidos de espesor de recubrimiento fueron 60 nm y 67 nm. En la micrografía 6-b se realiza una estimación del espesor en toda la capa de YSZ. El valor medio obtenido fue de unos 65 nm.

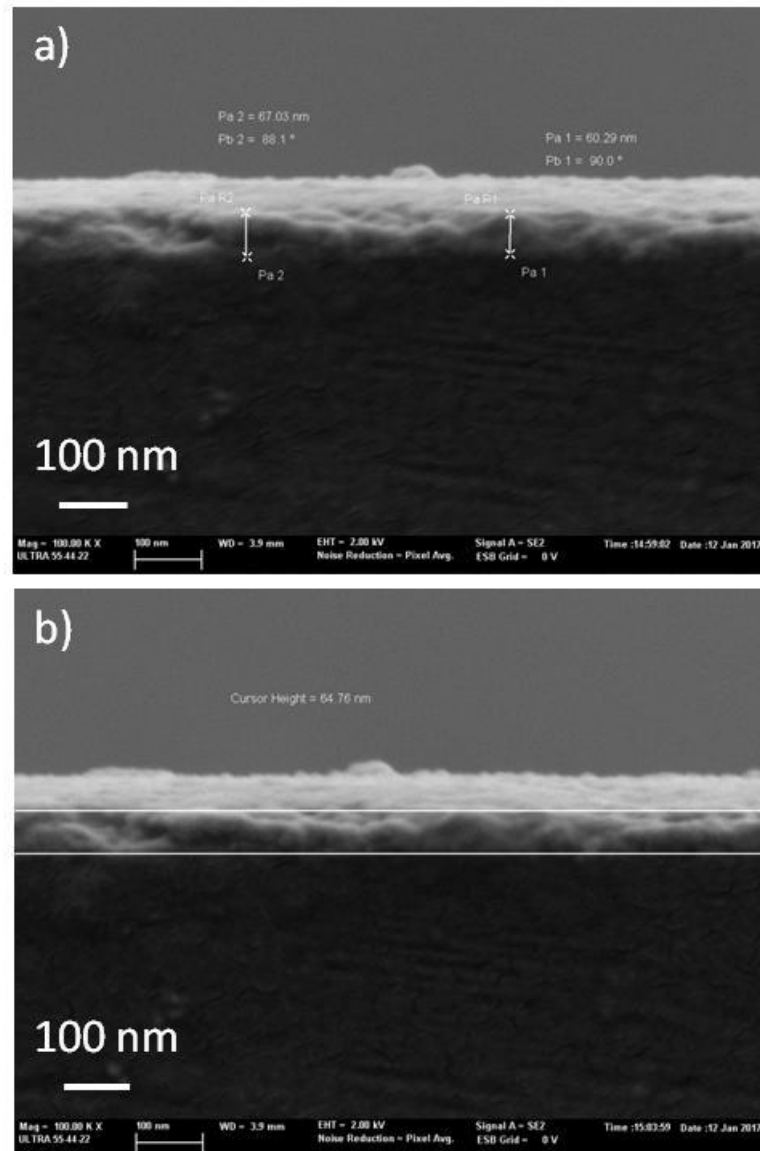


Figura 6. (a, b) Micrografías FESEM del recubrimiento de 8YSZ. Obtenidas con un voltaje de aceleración de 2 kV. Micrografías obtenidas mediante electrones secundarios.

3.2.2. Caracterización mediante microscopía electrónica de las superficies metálicas después de aplicar el tratamiento de electropulido.

La figura 7-a. muestra las microfotografías obtenidas para la pieza de acero inoxidable después de aplicar el tratamiento de pulido mecánico. Se pueden observar los surcos producidos por

las partículas abrasivas de SiC. En el cátodo, después de aplicar el electropulido, no se observan diferencias con respecto al electrodo pulido sólo mecánicamente (Fig. 7-b). Sin embargo, el cátodo presenta una estructura mucho más lisa en la que han desaparecido las rallas del pulido mecánico (Fig. 7-c,d). Esto indica que el tratamiento de electropulido ha sido efectivo y ha eliminado las rallas del electropulido. Sin embargo, la nanoestructura no puede observarse con un microscopio óptico, por ello se emplea la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para poder observar las celdillas que se generan después del tratamiento de electropulido.

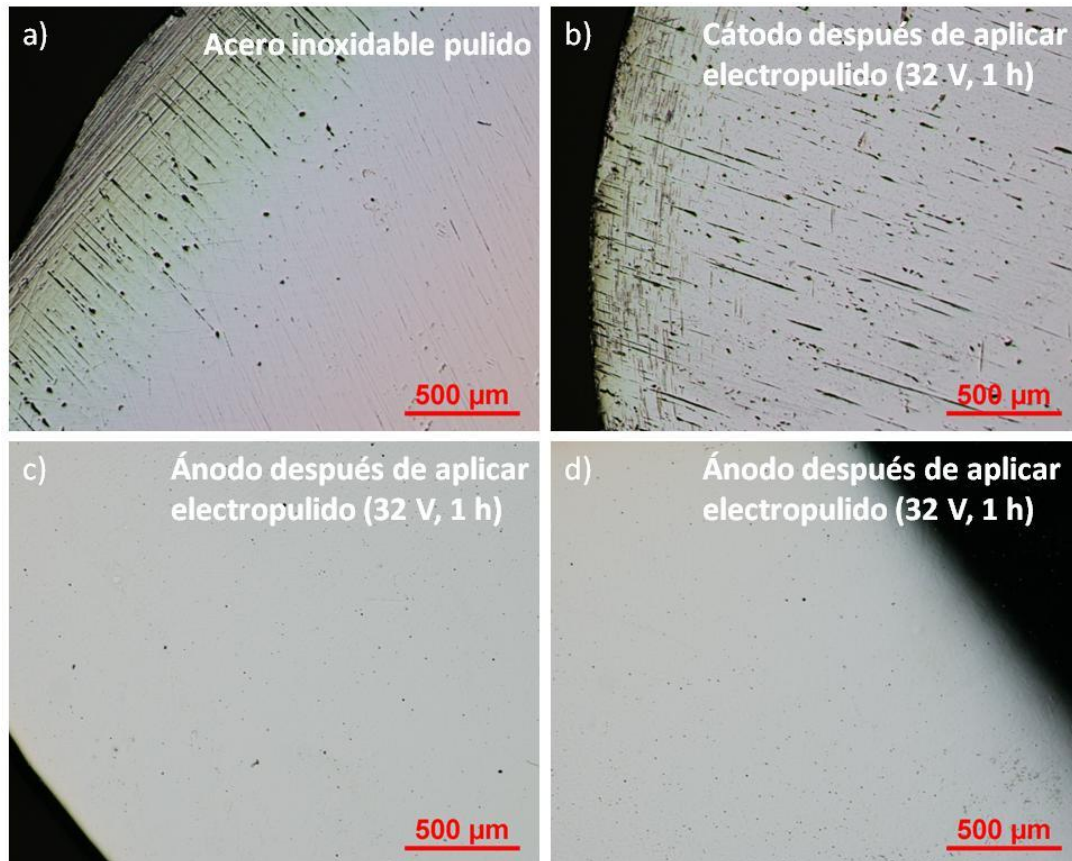


Fig. 7. Microfotografías de la pieza de acero inoxidable: a) Después de realizar pulido mecánico, b) Después de realizar electropulido a 32 V durante 1 hora (cátodo), c) y d) Después de realizar electropulido a 32 V durante 1 hora (ánodo).

Las Figuras 8-a,b muestran las micrografías de la pieza de acero inoxidable sobre la cual se ha aplicado un tratamiento de pulido mecánico. Como en el caso de la microscopía óptica se pueden observar los surcos producidos por las partículas abrasivas de SiC. Después de aplicar el tratamiento de electropulido, los surcos de electropulido desaparecen completamente. En su lugar se puede observar que se ha formado una estructura de panal de abeja con celdillas en forma de hexágono (Figuras 8-c,d). Este patrón se ha producido debido al electropulido, que elimina los óxidos menos nobles (óxidos de hierro). Sin embargo los óxidos de los aleantes (Cr, etc.) permanecen y se produce un cambio de estructura, formándose el patrón de celdillas

ricas en óxidos de cromo principalmente. La Fig. 8-d muestra el tamaño de una de las celdillas que es de alrededor de unos 45 nm.

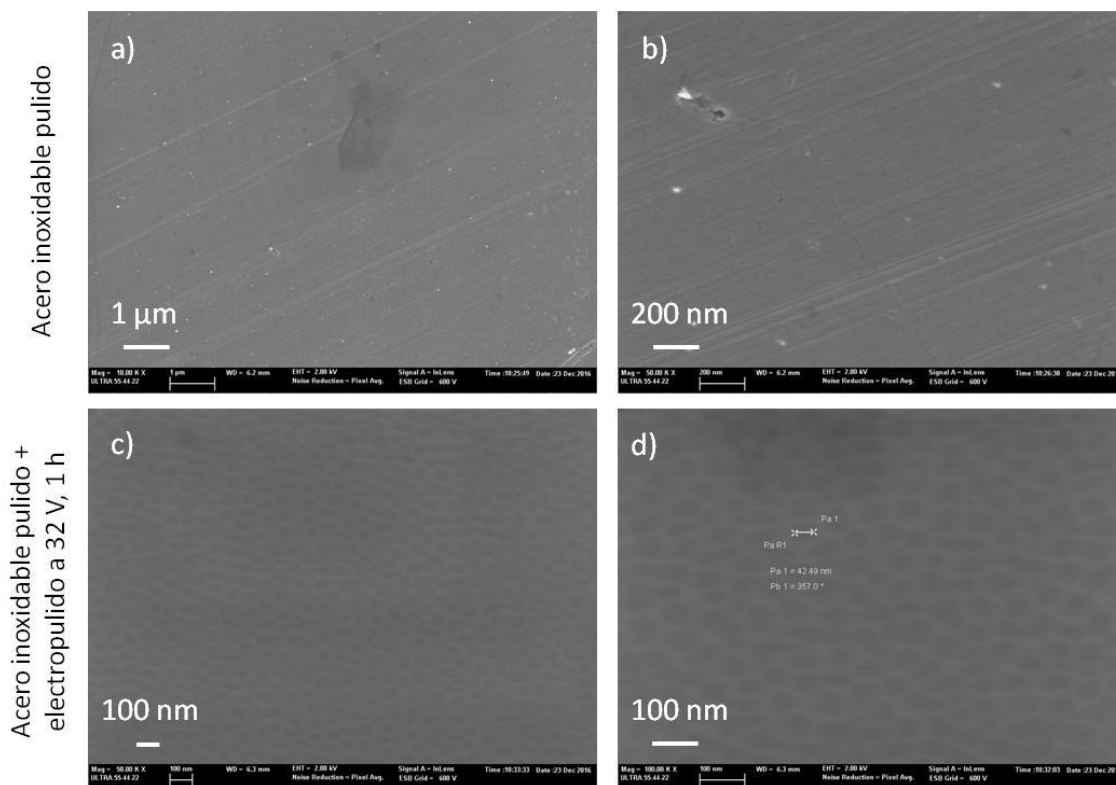


Figura 8. Micrografías FESEM de la pieza de acero inoxidable: (a, b) Después de aplicar el pulido mecánico, después de aplicar el pulido mecánico y aplicar el electropulido a 32 V durante 1 hora. Voltaje de aceleración empleado de 2 kV. Micrografías obtenidas con el detector InLens.

3.2.3. Caracterización mediante microscopía electrónica de las cápsulas.

Para obtener las mejores condiciones de síntesis de las microcápsulas se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido con tal de observar la morfología de las encapsulaciones obtenidas. Se variaron los diferentes parámetros de síntesis y se observó la morfología de las nanocápsulas.

Se investigaron las condiciones de síntesis tales como, en qué fase debe encontrarse el TEOS, la selección del catalizador, la relación molar entre agua y etanol ($R = [H_2O]/[EtOH]$) y la relación molar del surfactante en el sistema. Estos parámetros tienen efecto en el tamaño y morfología de la partícula. Así mismo, es importante definir el tiempo involucrado y la temperatura en el proceso de síntesis, ya que de ello depende la formación y las características de las partículas obtenidas. Para ello, se han de investigar las condiciones del proceso de síntesis que permite controlar el tamaño de poro y adaptar de esta forma la tecnología al tipo específico de molécula que se quiere encapsular. Para la todas las síntesis se utilizó temperatura ambiente y se dejó 12h en agitación para formar la capsula.

Dentro de la primera etapa de reacción en la cual se genera la emulsión W/O (agua/aceite), los parámetros que se va a estudiar son: en qué fase se debe encontrar el precursor de sílice

(TEOS), además en la fase acuosa la relación molar agua y etanol ($R=[H_2O]/[EtOH]$) y en la fase oleosa la relación molar del surfactante en el sistema.

➤ Precursor de sílice

En este apartado se analiza cual es la estrategia de síntesis más adecuada para formar la cápsula de sílice sobre la sal inorgánica de Cerio. El precursor de sílice seleccionado es el TEOS, que por su carácter apolar, no es soluble en la fase acuosa.

Las dos vías posibles son:

-Precursor de sílice en la fase aceite: la cápsula se genera cuando el precursor de sílice entra en contacto con el catalizador, la sílice precipita sobre la micela que contiene la sal inorgánica de Ce.

-Precursor de sílice en la fase acuosa: se hidroliza el TEOS para conseguir una molécula polar. En la fase acuosa se encuentra el precursor de sílice y la sal inorgánica de Cerio. La cápsula se forma gracias a la migración de dentro hacia fuera del TEOS hidrolizado, la sílice precipita una vez entra en contacto con el catalizador.

La Figura 9 muestra las micrografías de las microcápsulas obtenidas empleando ambos procedimientos. Las cápsulas formadas cuando se emplea fase acuosa (Fig. 9-B) es mucho mejor que cuando se emplea fase oleosa (Fig. 9-A)

Tabla 2. Ruta de síntesis según fase en la que se encuentra el TEOS.

Muestra	Precursor sílice (TEOS)	Morfología (SEM)
A	Fase Oleosa	No se forma
B	Fase Acuosa	Se forma

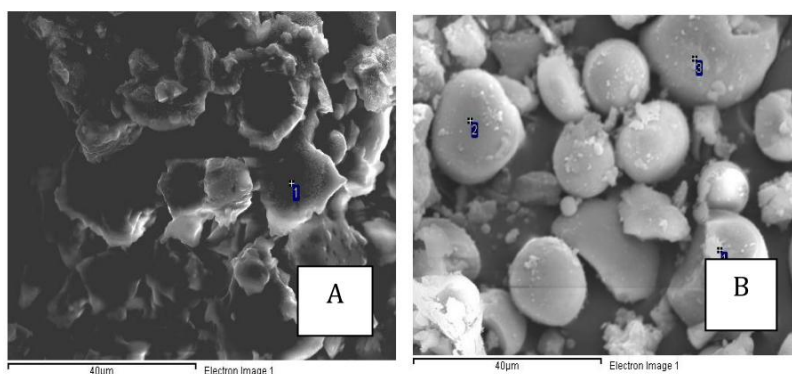


Figura 9. Cápsulas en función de la fase en la que se encuentra el TEOS.

➤ Relación molar agua/etanol

Dentro de la fase acuosa se encuentra, el agua, el etanol, el surfactante y la sal inorgánica que se quiere encapsular. La proporción agua/etanol está directamente relacionado con el tamaño de capsula. Por ello se mantiene constante todos los parámetros y sólo se modifica este. (Tabla 3). La Figura 10 muestra que la mejor proporción agua/etanol es 5/5 (peso en gramos). En el caso de emplear esta proporción se observa la formación completa de las microcápsulas (Fig. 10-D). En el caso de emplear una proporción 10/0 o 3/8 no se observan resultados satisfactorios (Fig. 10-C y 10-E).

Tabla 3. Morfología estudiada por SEM en función de la relación molar $[H_2O]/[EtOH]$

Muestra	Fase Acuosa			Morfología (SEM)
	H ₂ O (g)	EtOH (g)	Sal inorgánica Ce(g)	
C	10	0	3	Semi rotas
D	5	5	3	No rotas
E	3	8	3	Semi formadas

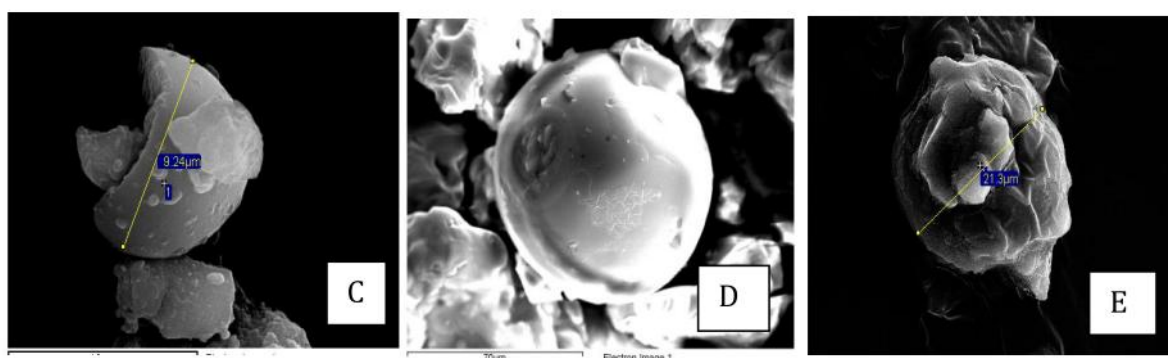


Figura 10. Capsulas con diferentes relaciones molares $[H_2O]/[EtOH]$.

➤ Relación molar del surfactante en el sistema

En primer lugar se selecciona un surfactante con balance hidrófilo lipófilo (HLB) en torno 4-6, ya que es el indicado para emulsiones W/O. En concreto, se utiliza el span 80 que tiene un HLB=4,6. El surfactante está íntimamente relacionado con la morfología y el tamaño de las capsulas. Se analizaron dos concentraciones, 2 y el 5 % respecto a la cantidad de fase oleosa. (Tabla 4). En la micrografías de la Figura 11 se puede observar que es mejor una cantidad de surfactante del 5 %, ya que con esta concentración se forman cápsulas con una distribución homogénea en el tamaño de las nanopartículas.

Tabla 4. Tamaño por SEM en función de la concentración span 80.

Muestra	Fase aceite		Tamaño (SEM)
	Aceite semillas (g)	Span 80 (g)	
B	50	2,5	Homogéneo
F	50	1	Heterogéneo

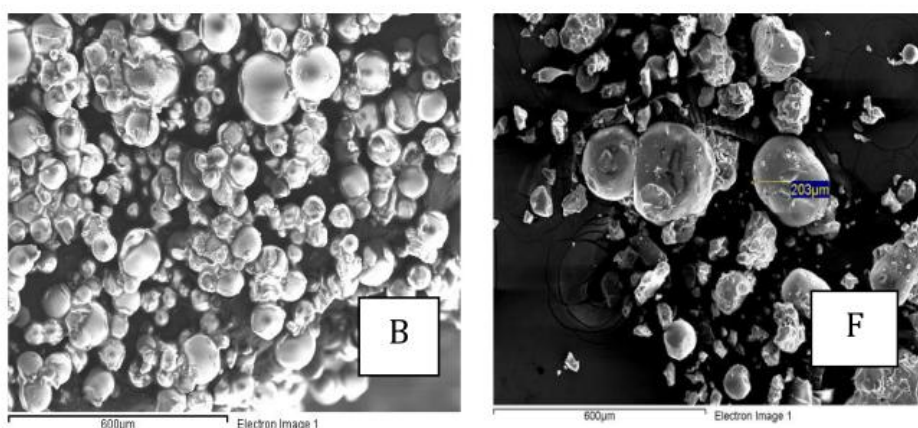


Figura 11. Diferente distribución de tamaño de partícula en función de la cantidad de surfactante.

En la segunda etapa de la reacción, es dónde se introduce el catalizador. Se investigó en qué medio se forma mejor la capsula, para ello se estudia los diferentes catalizadores.

➤ Catalizador

La hidrólisis y condensación del TEOS viene desencadenado por la adición del catalizador. Este catalizador puede ser un ácido o una base dependiendo de la ruta síntesis que se quiera seleccionar. Cuando se trabaja en medio básico se generan las nanopartículas de sílice depositándose sobre las micelas. Mientras que si trabajamos en medio ácido se formaran cadenas de siloxanos generándose un film de sílice sobre las micelas.

Se utilizó como catalizador ácido, el ácido clorhídrico 1M alcanzando un pH de 2, y como catalizador básico el amoniaco al 25% obteniendo un pH de 12. (Tabla 5). En las micrografías de la Figura 12 se puede observar que es mejor emplear NH₃ como catalizador (Fig. 12-B) ya que tiene lugar la formación completa de las cápsulas. En el caso de emplear HCl como catalizador no se observa la formación de la cápsula (Fig. 12-G).

Tabla 5. Influencia del catalizador en la morfología.

Muestra	Catalizador	Morfología (SEM)
G	HCl 1M	Film polimérico
B	NH3 25%	Cascara sílice

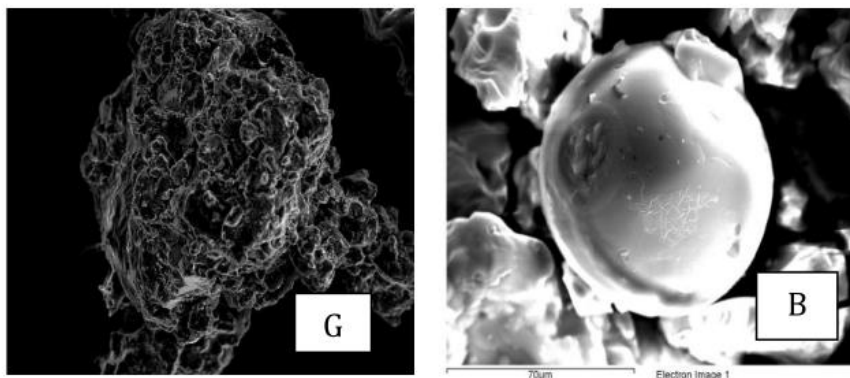


Figura 12. Cápsulas con diferente morfología según el tipo de catalizador.

Por último, en la tercera etapa de reacción, se extraen las cápsulas del sistema. Para ello, la técnica de separación utilizada fue la centrifugación, el programa que se utiliza es 3000 rpm durante 5 minutos. Esto se mantuvo constante para todas las reacciones. Una vez separada la fase aceite de las capsulas, se puede dejar las capsulas húmedas o secarlas para obtener un polvo. Un parámetro a estudiar es la temperatura de secado de las capsulas.

➤ Temperatura de secado de las cápsulas

Se estudió como la temperatura de secado afecta la estructura de las cápsulas. Para ello, se selecciona la muestra B y se seca a las siguientes temperaturas: 25, 40, 70°C, obteniendo diferentes resultados. (Tabla 6). Las micrografías de la Figura 13 muestran que el mejor secado se obtiene a temperatura ambiente (Fig. 13-B1). Si se emplea una temperatura de secado de 40° C empieza a producirse la rotura de las cápsulas (Fig. 13-B2). Si se incrementa más la temperatura hasta 70°C, puede observarse una rotura total de las cápsulas. Por tanto la temperatura de secado óptima para evitar la rotura de las cápsulas es de 25 °C.

Tabla 6. Morfología analizada por SEM según secado de cápsulas a diferentes temperaturas.

Muestra	Temperatura (°C)	Morfología (SEM)
B1	25	Esférica
B2	40	Esférica alguna rota
B3	70	Esféricas todas rotas

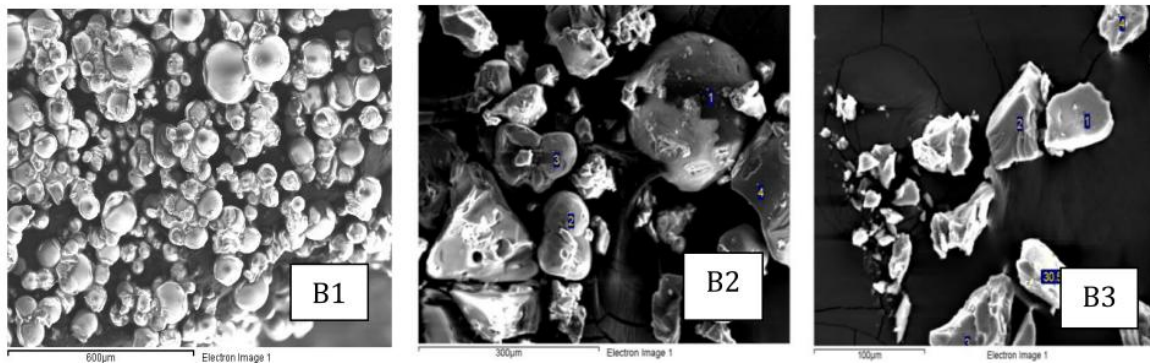


Figura 13. Cápsulas secadas a diferentes temperaturas, B1: 25°C, B2: 40 °C, B3: 70°C.

3.2.4. Caracterización mediante microscopía de fuerzas atómicas

La técnica de microscopía electrónica de fuerzas atómicas se empleó para observar con mayor detalla la topografía de las superficies de mayor interés. La Figura 14-a y 14-b muestran la representación 2-D y 3-D de la superficie del acero al cual se ha aplicado el tratamiento de electropulido. Se puede observar el mismo patrón de celdillas de óxidos de cromo que se observaba mediante FESEM (Figura 8-c,d). Las figuras 8-c,d muestran la superficie del acero sobre la que se ha depositado una capa de Nitruro de Titanio (TiN) mediante sputtering. Se puede observar un tamaño de grano muy pequeño del depósito de TiN.

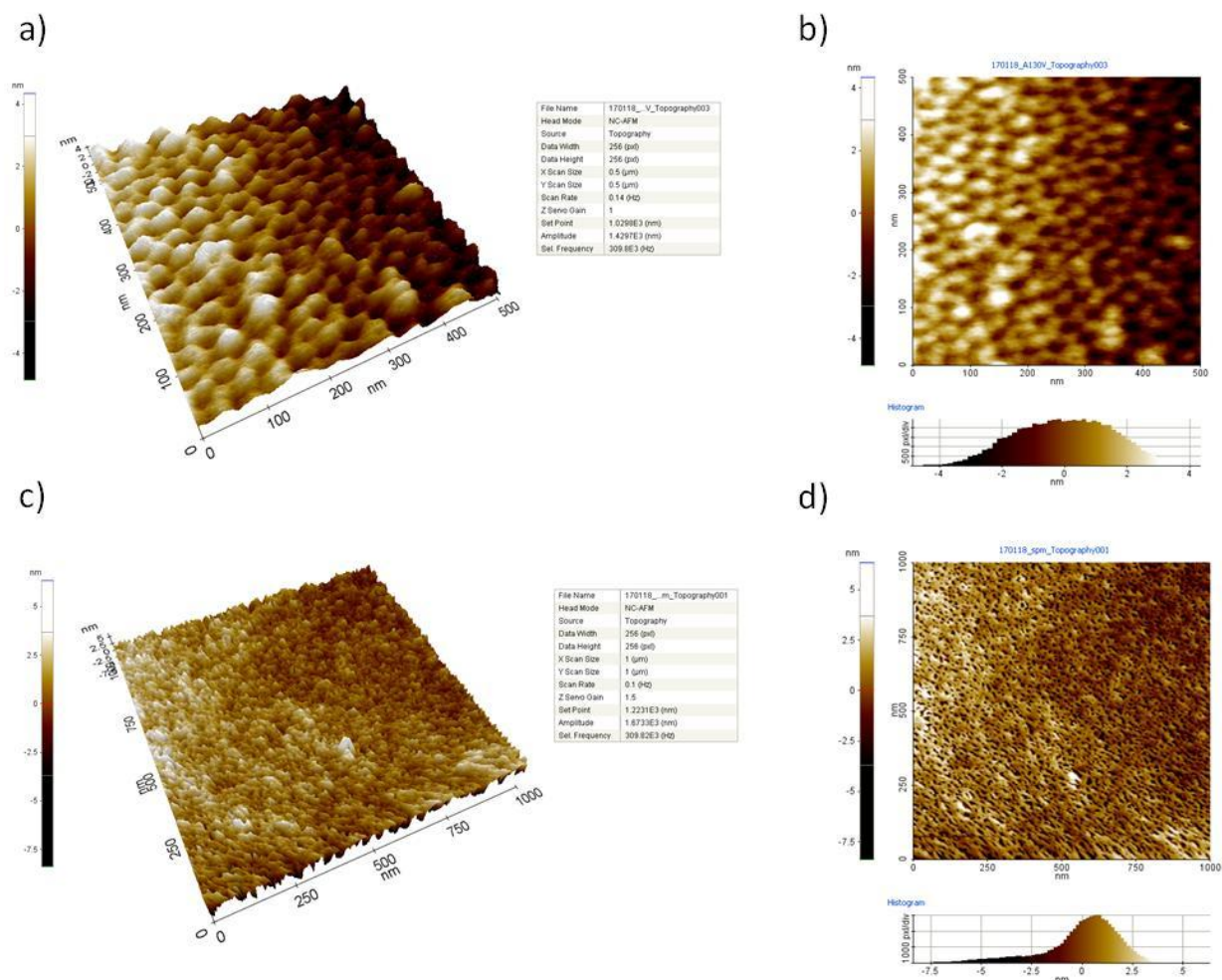


Figura 14. Representación 2-D (a) y 3-D (b) de la superficie de acero tratada mediante electropulido. Representación 2-D (a) y 3-D (b) de la superficie del depósito de Nitruro de Titanio (TiN) obtenido mediante sputtering sobre acero inoxidable.

3.3. Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica se utiliza para determinar la resistencia a la corrosión de los distintos recubrimientos ensayados, para ello se utilizan curvas de impedancia electroquímica y curvas de polarización. A continuación se muestran los resultados de EIS y curvas de polarización obtenidos para cada uno de los sustratos estudiado (acero inoxidable 304 y 316, acero galvanizado y Aluminio 2024).

3.3.1. Acero inoxidable 316

3.3.1.1. EIS

La Figura 15 muestra el diagrama de Bode (módulo de la impedancia frente a la frecuencia) para los recubrimientos aplicados sobre el acero inoxidable 316. Se puede observar como la mejor respuesta en impedancia se obtiene con un tratamiento superficial convencional y la aplicación del sol-gel. La tabla 7 muestra los valores del módulo de impedancia a 0.01 Hz (donde se obtiene la mayor resistencia).

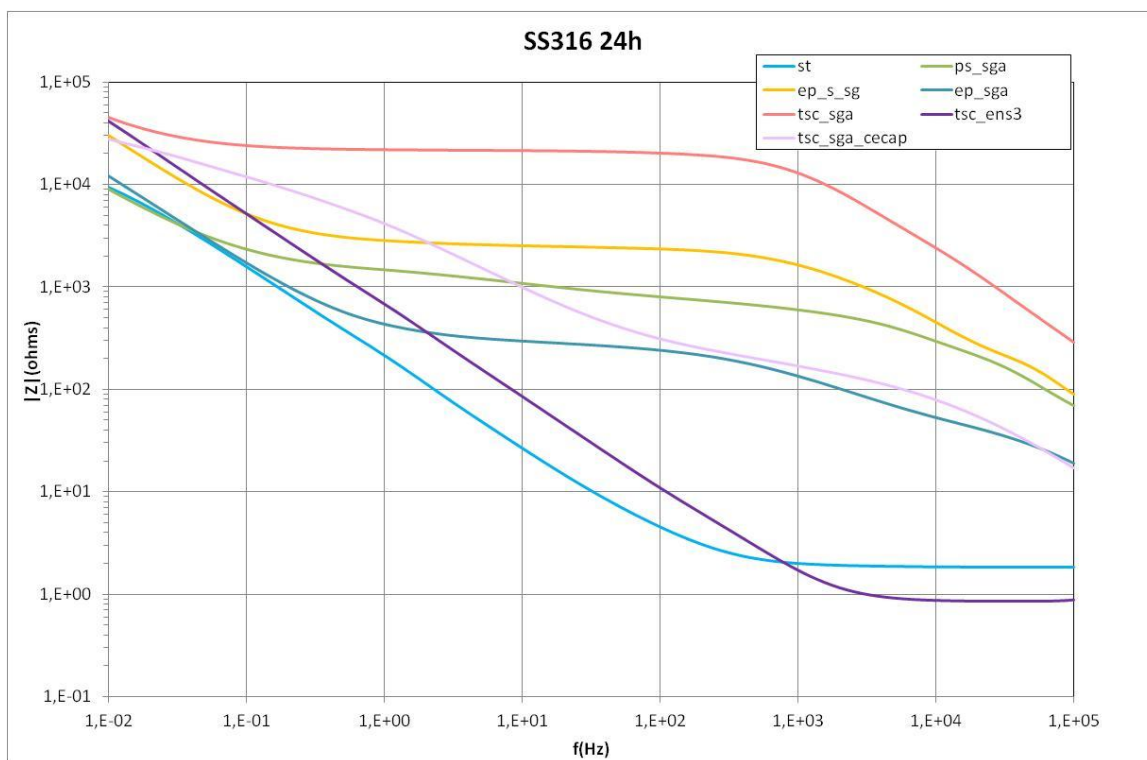


Figura 15. Representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable 316.

Tabla 7. Valores del módulo de impedancia a 10 mHz obtenidos para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable 316.

Sustrato SS 316	Horas	IZI (Ω) (a 10 mHz)
SS_st	24	9,33E+03
	96	9,46E+03
SS_tsc_sga	24	4,56E+04
	96	3,41E+04
SS_tsc_sga_cecap	24	2,74E+04
	96	3,16E+04
SS_tsc_ens3	24	4,13E+04
	96	3,69E+04
SS_ps_sga	24	8,93E+03
	96	1,11E+04
SS_ep_sga	24	1,21E+04
	96	1,43E+04
SS_ep_ps_sg	24	3,05E+04
	96	3,44E+04

3.3.1.2. Curvas de polarización

La Figura 16 muestra las curvas de polarización obtenidas para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre el sustrato de acero inoxidable 316. La Tabla 8 muestra los parámetros más importantes del ajuste realizado, mostrando los valores de Ecorr (potencial de corrosión), icor (intensidad de corrosión), ocp (potencial a circuito abierto) y Epit (potencial de picadura). Como en el caso de la impedancia, los mejores resultados se obtienen para el acero inoxidable 316 con un tratamiento convencional y el sol-gel. El sustrato recubierto con el sol-gel y las cápsulas de Cerio presenta también unos resultados muy buenos. Respecto al sustrato sin tratar se consigue disminuir la intensidad de corrosión un orden de magnitud. Además, el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más positivos (nobles) que el sustrato sin tratar.

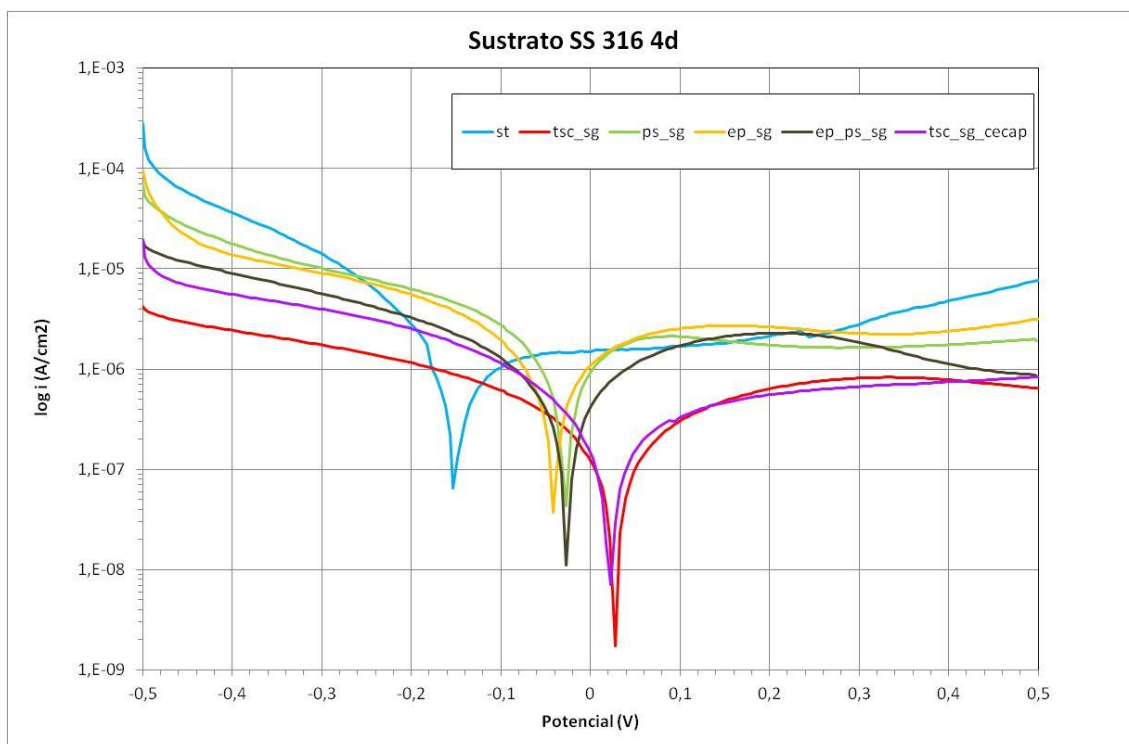


Figura 16. Representación de las curvas de polarización para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable 304.

Tabla 8. Valores de I_{corr} , E_{corr} , OCP y E_{pit} para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable 316.

Nombre	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	OCP (V)	E_{pit} (V)
SS_st	5,11E-07	-1,54E-01	2,90E-01	0,25
SS_tsc_sg	1,75E-07	1,69E-02	2,94E-01	> 1
SS_ps_sg	8,65E-07	-3,37E-02	7,80E-01	> 0,5
SS_ep_sg	8,64E-07	-5,20E-02	2,64E-01	0,398
SS_ep_ps_sg	5,06E-07	-3,13E-02	2,63E-01	> 0,5
SS_tsc_sg_cecap	2,26E-07	3,32E-03	3,18E-01	0,95

3.3.2. Acero inoxidable 304

En el caso de los recubrimientos cerámicos (YSZ y TiNi) sobre el acero inoxidable 304 se puede observar la mejor respuesta (Figura 17). Aunque los valores a 0.01 Hz son prácticamente iguales para el acero recubierto con el sol-gel SGA y con el sol-gel SGA + TiNi o sol-gel SGA + YSZ, a frecuencias altas e intermedias los recubrimientos de TiNi e YSZ aportan una mayor resistencia. Con otro sol-gel (ENS3) se obtuvo peor respuesta que con el sol-gel SGA. La tabla 9 muestra los valores del módulo de impedancia a 0.01 Hz (donde se obtiene la mayor resistencia).

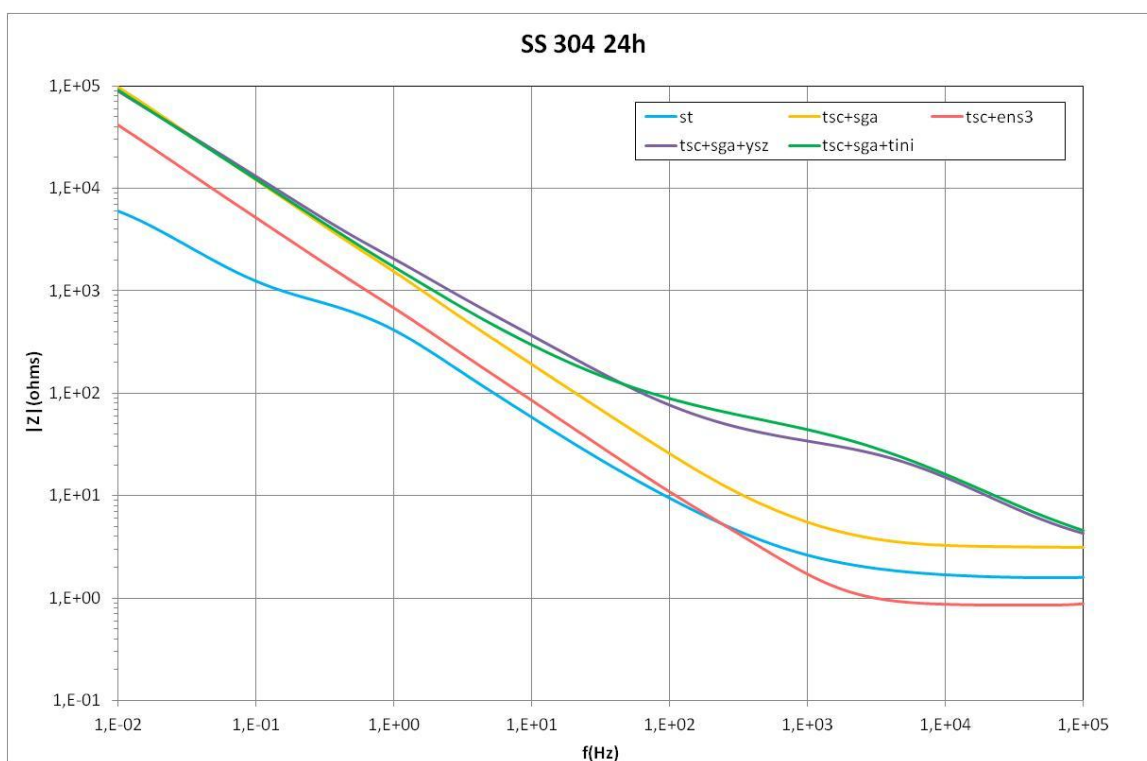


Figura 17. Representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable 304.

Tabla 9. Valores del módulo de impedancia a 10 mHz obtenidos para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable 304.

Sustrato SS304	Horas	IZI (Ω) (a 10 mHz)
ss304_st	2	4,18E+03
	24	6,03E+03
ss304_st_sga	2	8,75E+04
	24	9,68E+04
ss304_ens3	2	4,67E+04
	24	4,13E+04

3.3.3. Acero galvanizado

3.3.3.1. EIS

La Figura 18 muestra el diagrama de Bode (módulo de la impedancia frente a la frecuencia) para los recubrimientos aplicados sobre el acero galvanizado. Se puede observar como la mejor respuesta en impedancia se obtiene con la superficie sin tratar y la aplicación del sol-gel. La tabla 10 muestra los valores del módulo de impedancia a 0.01 Hz (donde se obtiene la mayor resistencia).

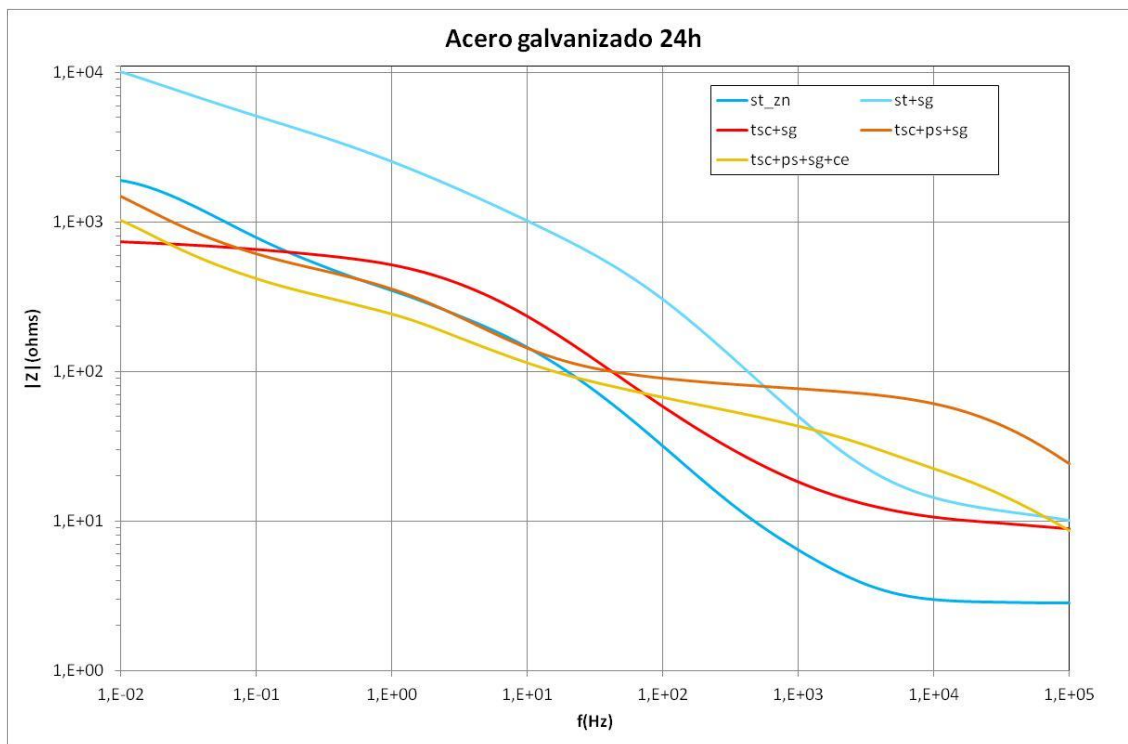


Figura 18. Representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero galvanizado.

Tabla 10. Valores del módulo de impedancia a 10 mHz obtenidos para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero galvanizado.

Sustrato: Acero galvanizado	Horas	IZI (Ω) (a 10 mHz)
Zn_st	24	1,89E+03
	96	7,04E+02
Zn_tsc_sg	24	7,41E+02
	96	4,81E+03
Zn_sg	24	1,02E+04
	96	5,33E+03
Zn_tsc_ps_sg	24	1,49E+03
	96	2,46E+03
Zn_tsc_ps_sg_ce	24	1,03E+03
	96	1,74E+03

3.3.3.2. Curvas de polarización

La Figura 19 muestra las curvas de polarización obtenidas para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre el sustrato de acero galvanizado. La Tabla 11 muestra los parámetros más importantes del ajuste realizado, mostrando los valores de E_{corr} (potencial de corrosión), i_{corr} (intensidad de corrosión) y o_{cp} (potencial a circuito abierto). En este caso los menores valores de i_{cor} se obtienen para la muestra tratada con plasma y recubierta con sol-gel.

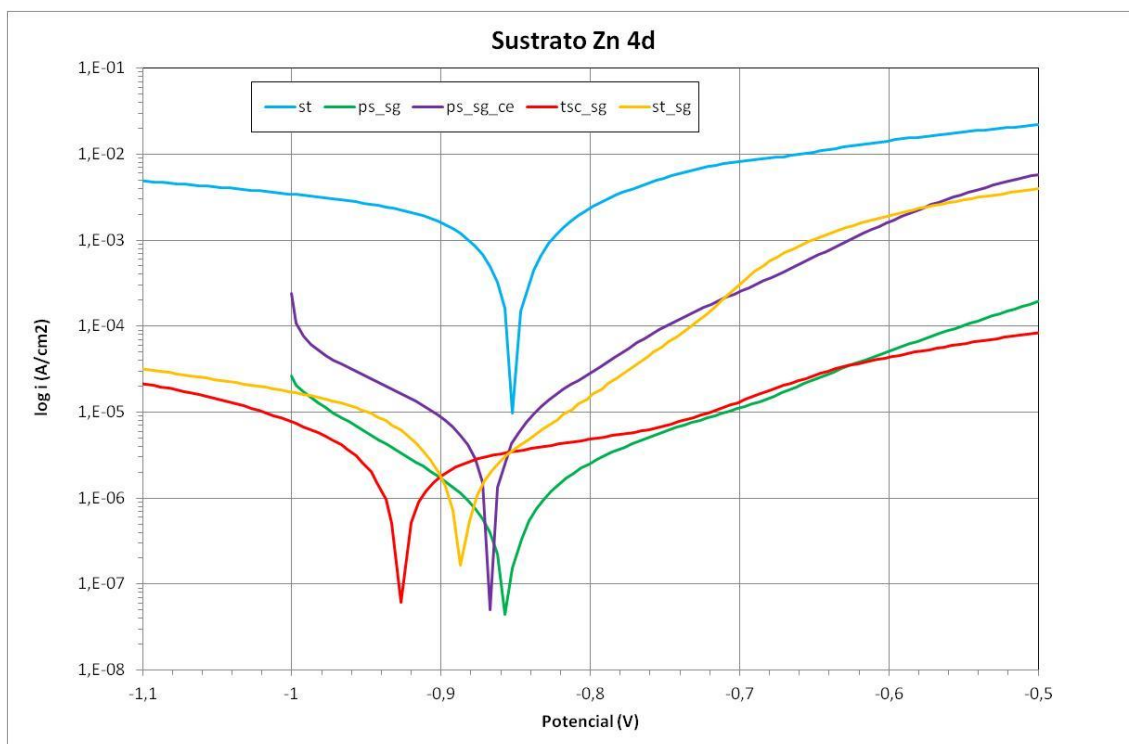


Figura 19. Representación de las curvas de polarización para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero galvanizado.

Tabla 11. Valores de I_{corr} , E_{corr} y OCP para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre acero galvanizado 304.

Sustrato: Acero galvanizado	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	OCP (V)
Zn_st	1,10E-03	-8,58E-01	-8,20E-01
Zn_st_sg	2,08E-06	-8,73E-01	-8,10E-01
Zn_tsc_sg	1,56E-06	-9,33E-01	-7,68E-01
Zn_tsc_ps_sg	6,72E-07	-8,63E-01	-8,00E-01
Zn_tsc_ps_sg_ce	4,24E-06	-8,72E-01	-8,04E-01

3.3.4. Aluminio

3.3.4.1. EIS

La Figura 20 muestra el diagrama de Bode (módulo de la impedancia frente a la frecuencia) para los recubrimientos aplicados sobre el aluminio 2024. Se puede observar como la mejor respuesta en impedancia se obtiene con un tratamiento mediante plasma y el recubrimiento con sol-gel. La tabla 12 muestra los valores del módulo de impedancia a 0.01 Hz (donde se obtiene la mayor resistencia).

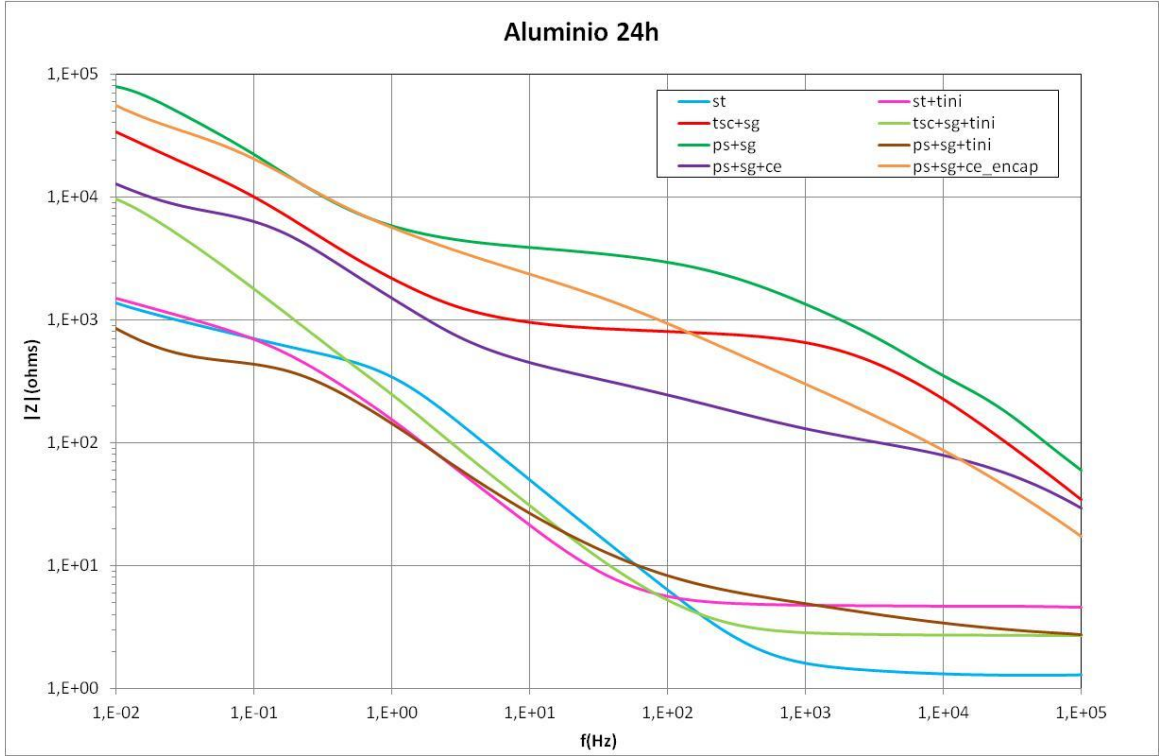


Figura 20. Representación del módulo de la impedancia frente a la frecuencia para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre aluminio 2024.

Tabla 12. Valores del módulo de impedancia a 10 mHz obtenidos para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre aluminio 2024.

Sustrato Aluminio 2024	Horas	IZI (Ω) (a 10 mHz)
2024_st	24	1,38E+03
	96	1,37E+03
2024_st_pvd	24	1,49E+03
	96	-
2024_tsc_sg	24	3,37E+04
	96	2,95E+04
2024_tsc_sg_pvd	24	1,17E+03
	96	-

2024_plasma_sg	24	7,91E+04
	96	8,54E+04
2024_plasma_sg_pvd	24	8,49E+02
	96	-
2024_plasma_sg_ce	24	1,27E+04
	96	1,34E+04
2024_plasma_sg_ceencap	24	5,52E+04
	96	5,74E+04

3.3.4.2. Curvas de polarización

La Figura 21 muestra las curvas de polarización obtenidas para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre el sustrato de aluminio 2024. La Tabla 13 muestra los parámetros más importantes del ajuste realizado, mostrando los valores de E_{corr} (potencial de corrosión), i_{corr} (intensidad de corrosión), E_{ocp} (potencial a circuito abierto) y E_{pit} (potencial de picadura). En este caso los menores valores de i_{corr} se obtienen para la muestra tratada con plasma y recubierta con sol-gel y microcápsulas de Cerio. El mayor E_{corr} se obtiene también para esta muestra. Las microcápsulas que contienen Cerio mejoran por tanto el comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento sol-gel.

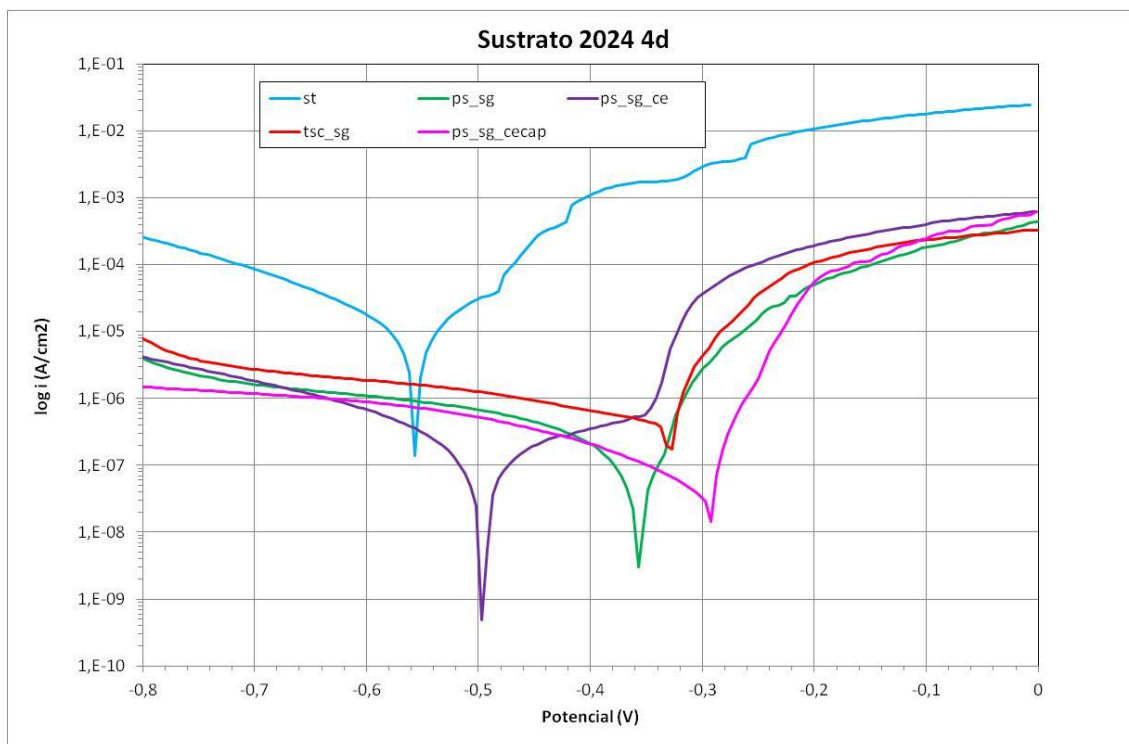


Figura 21. Representación de las curvas de polarización para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre aluminio 2024.

Tabla 13. Valores de I_{corr} , E_{corr} , OCP y Epit para los diferentes recubrimientos obtenidos sobre aluminio 2024.

<i>Sustrato AA2024</i>	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	OCP (V)	Epit (V)
2024_st	7,78E-06	-5,41E-01	-0,53	-0,482
2024_tsc_sg	3,80E-07	-3,32E-01	-0,365	-
2024_ps_sg	1,46E-07	-3,56E-01	-0,38	-
2024_ps_sg_ce	1,08E-07	-5,06E-01	-0,439	-0,352
2024_ps_sg_cecap	8,16E-08	-2,96E-01	-0,383	-

La Figura 22 muestra como ejemplo las probetas de aluminio recubiertas con sol-gel, sol-gel + Cerio, sol-gel + microcápsulas de Cerio después de estar en contacto durante 5 días con una disolución 3.5 % de NaCl y de realizar los ensayos de impedancia.

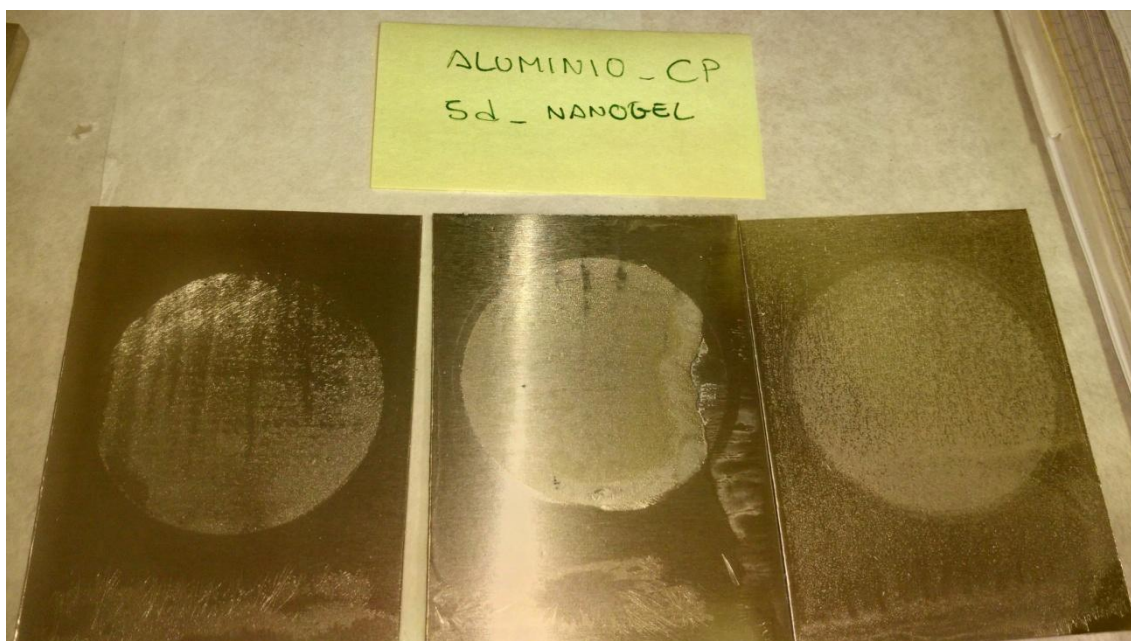


Figura 22. Probetas de aluminio 2024 recubiertas con sol-gel (izquierda), sol-gel + Cerio (centro), sol-gel + cápsulas de Cerio (derecha).

4. Conclusiones

La técnica de sputtering permite obtener capas uniformes sobre sustratos recubiertos con sol-gel, con un espesor de capa que puede ir desde los 50 nm a las micras, dependiendo de los parámetros de operación. La gran ventaja del uso de técnicas de sputtering es la homogeneidad de la capa y la disminución de problemas relacionados con la adherencia. Permitiendo la obtención de capas delgadas sobre diversos tipos de sustratos.

Por otro lado, gracias a la técnica de FESEM se han podido observar espesores y estructuras superficiales con espesores y tamaños en el entorno nanométrico (por debajo de 50 nm), que de otra forma no habrían podido ser observados (como la nanoestructura creada mediante el tratamiento de electropulido del acero). La técnica de microscopía de fuerzas atómicas se ha empleado para obtener una mayor resolución de las nanoestructuras y su representación en 2-D y 3-D.

Por lo que respecta la síntesis de las nanocápsulas, una vez estudiado los parámetros anteriores, la síntesis más apropiada para las sales inorgánicas de cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ es la que se encuentra el TEOS en la fase acuosa. La precipitación de sílice se lleva a cabo con un catalizador básico. Dentro de la fase acuosa, se puede decir que la relación molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{EtOH}]$ 1:1 es la óptima. Por otra parte, la concentración más adecuada de tensioactivo en el sistema es de un 5%. Cuando las capsulas ya se encuentran sintetizadas, se pueden dejar húmedas o se pueden secar a temperatura ambiente. Cuando se secan a temperaturas a partir de 40°C las capsulas se rompen debido a que la sal inorgánica pierde su agua interna.

Las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización han permitido evaluar electroquímicamente los recubrimientos frente a su resistencia frente a la corrosión en agua de mar (3.5 % NaCl).

Con la aplicación del sol-gel se consigue aumentar la resistencia del metal a la corrosión. El sol-gel actúa de barrera física e impide el paso del agua y de agentes corrosivos como el oxígeno, cloruros, gua, etc. Las microcápsulas desarrolladas en el presente proyecto han conseguido disminuir la densidad de corriente de corrosión en algunos casos como en el del aluminio 2024. En el caso del acero inoxidable 316 se mantiene igual que sólo con el sol-gel. Los recubrimientos de 8YSZ y Nitruro de Titanio han aumentado la impedancia de los recubrimientos respecto a los que contenían sólo sol-gel. Por tanto se mejora también la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.