

E.T.S. de Ingeniería Industrial,  
Informática y de Telecomunicación

Diseño de recubrimientos por electrospinning para la  
mejora de la resistencia a corrosión de superficies  
metálicas



Grado en Ingeniería  
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autor: David Yurrita Silanes

Directores: Dr. Pedro José Rivero Fuente y Dr. Carlos Berlanga Labari

Pamplona, junio 2018



## ABSTRACT

In this work, it is proposed novel coatings obtained by the electrospinning technique with the main aim to improve the corrosion protection of metallic substrates. This technique offer several advantages such as a high versatility, flexibility and easiness to fabricate nanostructured thin-films onto substrates with complex geometries. In this work, a wide range of deposition parameters are evaluated such as applied voltage, collector distance and flow rate with the aim to optimize the effectiveness of the resultant nanocoatings. In order to improve the corrosion protection, metal oxide corrosion inhibitors (mostly TiO<sub>2</sub>) have been successfully incorporated into the polymeric solution. The surface morphology has been determined by using atomic force microscopy (AFM), optic microscopy and water contact angle. Finally, the corrosion resistance of the nanocoatings has been determined by using both potentiodynamic polarization tests and pitting corrosion tests.

### Keywords

- Nanotechnology
- Corrosion
- Hidrophobicity
- Coating
- Electrospinning
- Polyacrilic acid (PAA)
- Beta – cyclodextrin ( $\beta$  – CD)
- Corrosion inhibitor
- Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)

### Acknowledgements

To my Advisors of the Final Degree Project for making it possible and to my family for the support received during the course of the engineering degree.

## RESUMEN

En este trabajo se proponen nuevos recubrimientos, obtenidos mediante la técnica de electrospinning, con el objetivo de mejorar la resistencia a corrosión de superficies metálicas. Esta técnica es una forma versátil, flexible y sencilla de fabricar recubrimientos a partir de una disolución polimérica sobre sustratos que pueden tener tanto superficies con geometría simple como compleja. Se evaluarán varios parámetros del proceso como el voltaje, distancia de deposición y caudal volumétrico de la disolución con el fin de obtener un resultado óptimo. Con el fin de mejorar la resistencia a corrosión de las muestras, se añadirá un inhibidor de corrosión, óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), a la disolución de la que se obtendrán las fibras. Para la caracterización de recubrimientos se utilizarán técnicas de microscopía (óptica, AFM), medición del ángulo de contacto, ensayos potencio-dinámicos de corrosión y de picaduras

### Palabras clave

- Nanotecnología
- Corrosión
- Hidrofobicidad
- Recubrimiento
- Electrospinning
- Ácido poliacrílico (PAA)
- Beta – ciclodextrina ( $\beta$  – CD)
- Inhibidor de corrosión
- Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

### Agradecimientos

A mis directores del Trabajo Fin de Grado por hacerlo posible y a mi familia por el apoyo recibido durante el curso de la carrera.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1:INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
1.1. Propuesta del Trabajo Fin de Grado (TFG).....	2
1.2. Objetivo.....	2
1.3. Descripción del trabajo. ....	3
<b>CAPÍTULO 2:CONTEXTO TECNOLÓGICO .....</b>	<b>4</b>
<b>2.CONTEXTO TECNOLÓGICO.....</b>	<b>5</b>
2.1. Corrosión.....	5
2.2. Técnica de electrospinning.....	8
2.2.1. Parámetros.....	10
<b>CAPÍTULO 3:METODOLOGÍA UTILIZADA .....</b>	<b>16</b>
<b>3.METODOLOGÍA UTILIZADA.....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 4:PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
<b>4.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>19</b>
4.1. Equipos utilizados.....	19
4.2. Materiales utilizados. ....	22
4.3. FASE 1. Investigación bibliográfica. ....	24
4.3.1. Óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	24
4.3.2. Ácido poliacrílico (PAA). ....	24
4.3.3. Beta-ciclodextrina (β-CD). ....	25
4.3.4. Tratamiento con perfluorodecyltriethoxysilane (PFAS).....	25
4.4. FASE 2. Optimización de los parámetros de ensayo. ....	26
4.4.1. Peso molecular del PAA.....	26
4.4.2. Voltaje aplicado.....	27
4.4.3. Flujo de la disolución.....	27
4.4.4. Distancia capilar colector. ....	28
4.5. FASE 3. Realización de los recubrimientos.....	28
4.5.1. Preparación de las disoluciones de trabajo. ....	28
4.5.2. Preparación de la superficie del aluminio.....	30
4.5.3. Deposición de fibras.....	30
4.5.4. Tratamiento térmico. ....	31
4.5.5. Tratamiento con perfluorodecyltriethoxysilane (PFAS).....	32

4.6. FASE 4. Caracterización de los recubrimientos.....	33
4.6.1. Resistencia al agua.....	33
4.6.2. Ángulo de contacto.....	35
4.6.3. Microscopía.....	35
4.6.4. Ensayos de corrosión.....	35
<b>CAPÍTULO 5:ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
<b>5.ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>39</b>
5.1. Microscopía.....	39
5.2. Hidrofobicidad.....	45
5.3. Resultados del ensayo de corrosión por picadura.....	47
5.4. Resultados del ensayo de corrosión general (TAFEL) .....	49
<b>CAPÍTULO 6:CONCLUSIONES .....</b>	<b>51</b>
<b>6.CONCLUSIONES .....</b>	<b>52</b>
<b>CAPÍTULO 7:LÍNEAS FUTURAS Y CONTRIBUCIONES .....</b>	<b>53</b>
7.1. LÍNEAS FUTURAS .....	54
7.2. CONTRIBUCIONES .....	55
<b>CAPÍTULO 8:REFERENCIAS.....</b>	<b>57</b>
<b>8. REFERENCIAS .....</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO:CÁLCULOS DE CORROSIÓN .....</b>	<b>62</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema general del proceso.....	2
<b>Figura 2.</b> Célula de corrosión en la que se produce la corrosión electroquímica o húmeda .....	5
<b>Figura 3.</b> Distintas variantes del proceso de corrosión .....	5
<b>Figura 4.</b> Variantes en la forma de progresión de la picadura .....	6
<b>Figura 5.</b> Pérdidas económicas debido a la corrosión en EE.UU, 1998 .....	7
<b>Figura 6.</b> Pérdidas en función del tipo de empresa en EE.UU . .....	8
<b>Figura 7.</b> Configuración típica de un proceso de electrospinning con un colector rotatorio .....	9
<b>Figura 8.</b> a) Inestabilidad que se produce durante el viaje de la fibra hasta el sustrato. b) Cono de Taylor en el cual se aprecia el "jet" de fibra expulsado . .....	10
<b>Figura 9.</b> Variación del cono de Taylor sobre la gota en suspensión en función del voltaje aplicado . .....	12
<b>Figura 10.</b> Colector plano . .....	13
<b>Figura 11.</b> Colector rotativo . .....	14
<b>Figura 12.</b> Polvos de óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	24
<b>Figura 13.</b> Composición química del PAA .....	24
<b>Figura 14.</b> Composición química de la β-CD .....	25
<b>Figura 15.</b> Esquema del proceso PFAS . .....	25
<b>Figura 16.</b> Composición química del 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane .....	26
<b>Figura 17.</b> Imagen extraída de [10] en la que se demuestra el crosslink de las fibras tras añadir β-CD.....	29
<b>Figura 18.</b> Sustrato de aluminio en el que se puede apreciar la diferencia superficial de una zona tratada con NaOH y otra que no lo ha sido.....	30
<b>Figura 19.</b> Recubrimiento de PAA sobre sustrato de aluminio 6061.....	31
<b>Figura 20.</b> Recubrimiento de PAA + β-CD sobre sustrato de aluminio 6061.....	31
<b>Figura 21.</b> Recubrimiento de PAA + β-CD + TiO <sub>2</sub> sobre sustrato de aluminio 6061.....	31
<b>Figura 22.</b> Fibras sobre porta de vidrio sin tratar. Se puede apreciar como las fibras están sueltas. ....	32
<b>Figura 23.</b> Ejemplo de tratamiento PFAS sobre probeta de vidrio. Izquierda: Sin tratamiento. Derecha: Con tratamiento.....	32
<b>Figura 24.</b> Destrucción de fibras de PAA sin tratar al aplicar gotas de agua. ....	33
<b>Figura 25.</b> Daño en recubrimiento de PAA tras la inmersión. Izquierda: No inmersión. Derecha: Inmersión.....	34
<b>Figura 26.</b> Izquierda: Probeta sin sumergir. Derecha: Probeta tras 24 h de inmersión en H <sub>2</sub> O ultrapura.....	34
<b>Figura 27.</b> Izquierda: Electrodo de referencia con una solución de KCl en su interior. Derecha: Hilo de platino utilizado como electrodo auxiliar. ....	36
<b>Figura 28.</b> Montaje de los 3 electrodos. ....	36
<b>Figura 29.</b> Muestra A. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.....	40
<b>Figura 30.</b> AFM superficial en 3D muestra A. Izquierda: 90 μm. Derecha: 30 μm.....	40
<b>Figura 31.</b> Muestra A'. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.....	41
<b>Figura 32.</b> AFM superficial en 3D muestra A' de 90 μm. ....	41
<b>Figura 33.</b> Muestra B. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.....	42

<b>Figura 34.</b> AFM superficial en 3D muestra B. Izquierda: 90 $\mu\text{m}$ . Derecha: 30 $\mu\text{m}$ .....	42
<b>Figura 35.</b> Muestra C. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM. ....	43
<b>Figura 36.</b> AFM superficial en 3D muestra C. Izquierda: 90 $\mu\text{m}$ . Centro: 30 $\mu\text{m}$ . Derecha: 10 $\mu\text{m}$ . .....	43
<b>Figura 37.</b> Muestra D. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.....	44
<b>Figura 38.</b> AFM superficial en 3D muestra D. Izquierda: 90 $\mu\text{m}$ . Centro: 30 $\mu\text{m}$ . Derecha: 10 $\mu\text{m}$ . .....	44
<b>Figura 39.</b> Densidad de corriente [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ] vs Potencial [mV] de la muestra BASE.....	47
<b>Figura 40.</b> Densidad de corriente [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ] vs Potencial [mV]. Comparativa entre muestra BASE, B, C y D. ....	48
<b>Figura 41.</b> LOG10(i) vs Potencial [mV]. Comparativa de las curvas TAFEL de las muestras BASE, B, C y D. ....	49
<b>Figura 42.</b> Aceptación del trabajo en el CNMAT 2018.....	56

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Resumen de la influencia de diferentes parámetros en el electrospinning. ....	15
<b>Tabla 2.</b> Equipamiento utilizado en la realización de los recubrimientos. ....	21
<b>Tabla 3.</b> Materiales empleados en la fabricación de los recubrimientos. ....	23
<b>Tabla 4.</b> Parámetros elegidos para realizar el electrospinning.....	28
<b>Tabla 5.</b> Asignación alfabética de las muestras. ....	39
<b>Tabla 6.</b> Ángulos de contacto en las diferentes muestras. ....	46
<b>Tabla 7.</b> Parámetros con los que se produjo la picadura sobre las diferentes muestras. ....	48
<b>Tabla 8.</b> Comportamiento frente a corrosión general de las diferentes muestras. Curvas TAFEL. .....	50
<b>Tabla 9.</b> Comportamiento frente a corrosión general de las diferentes muestras. Método de la resistencia de polarización.....	50
<b>Tabla 10.</b> Cálculos de corrosión muestra BASE.....	63
<b>Tabla 11.</b> Cálculos de corrosión muestra B.....	64
<b>Tabla 12.</b> Cálculos de corrosión muestra C.....	65
<b>Tabla 13.</b> Cálculos de corrosión muestra D.....	66

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

## 1.INTRODUCCIÓN

### 1.1. Propuesta del Trabajo Fin de Grado (TFG).

Este trabajo fue propuesto por el Dr. Pedro Jose Rivero Fuente al alumno David Yurrita Silanes en el Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales. Tras la propuesta se comenzó a realizar este TFG en enero de 2018.

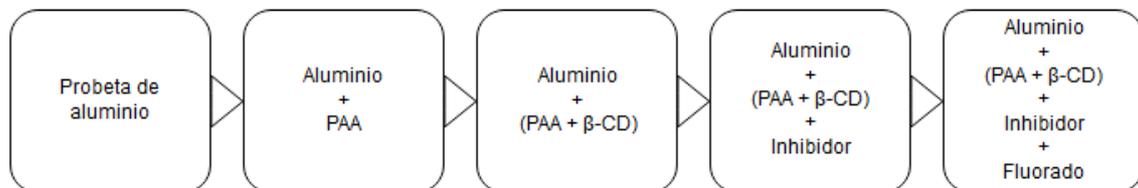
### 1.2. Objetivo.

El fin de este trabajo es el diseño de recubrimientos nanoestructurados mediante la técnica del electrospinning para la mejora de la resistencia a corrosión de superficies metálicas. Las probetas metálicas a estudiar son una aleación de aluminio 6061.

El primer objetivo es el de emplear el electrospinning como proceso de generación de los recubrimientos, ya que es una técnica que apenas era conocida hasta hace poco. Al ser un proceso en desarrollo hay poca información sobre él, a diferencia de otros más comunes para realizar recubrimientos como podría ser la técnica de Sol-Gel.

El segundo objetivo es el estudio de la influencia de los recubrimientos poliméricos, fabricados con una disolución de ácido poliacrílico (PAA), en la resistencia a la corrosión del sustrato en función de los elementos que contenga la disolución empleada y la determinación del ángulo de contacto de estos.

Las diferentes muestras que se analizan en el estudio se representan en el siguiente esquema.



**Figura 1.** Esquema general del proceso.

### **1.3. Descripción del trabajo.**

El trabajo realizado se divide en 8 capítulos más un anexo.

**CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN:** Se exponen los objetivos del trabajo y una breve descripción de este.

**CAPÍTULO 2 CONTEXTO TECNOLÓGICO:** También conocido como “Estado del arte” describe los problemas generados debido a la corrosión y realiza una explicación de la técnica del electrospinning.

**CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA UTILIZADA:** En él se hace un breve resumen del proceso experimental llevado a cabo.

**CAPÍTULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:** Se explican todas las fases llevadas a cabo durante la realización de este estudio. Tanto de la investigación bibliográfica, realización de recubrimientos y su caracterización.

**CAPÍTULO 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS:** En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos mediante los diferentes ensayos para caracterizar los recubrimientos.

**CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES:** Se exponen las conclusiones finales obtenidas tras la realización del estudio.

**CAPÍTULO 7 LÍNEAS FUTURAS Y CONTRIBUCIONES:** En este capítulo se propone una futura línea de estudio en este trabajo y se aporta la prueba de las contribuciones realizadas al Congreso Nacional de Materiales 2018 (CNMAT 2018).

**CAPÍTULO 8 REFERENCIAS:** En él se encuentran todos los artículos científicos, páginas web y trabajos fin de estudios consultados.

**ANEXO:** Se proporcionan los cálculos de resistencia a corrosión general realizados con el software “Nova 2.1”.

## CAPÍTULO 2: CONTEXTO TECNOLÓGICO

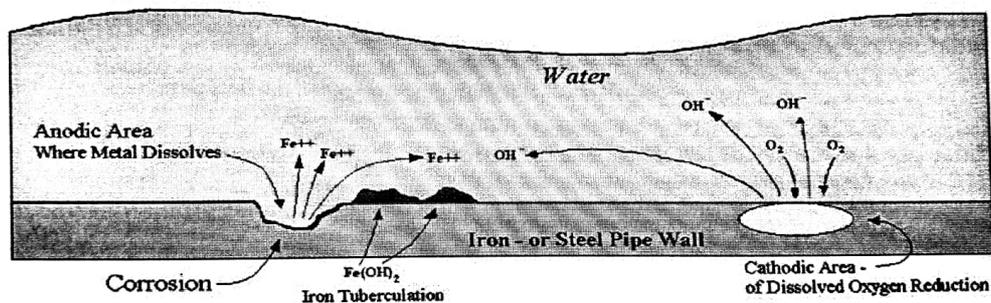
## 2.CONTEXTO TECNOLÓGICO

### 2.1. Corrosión.

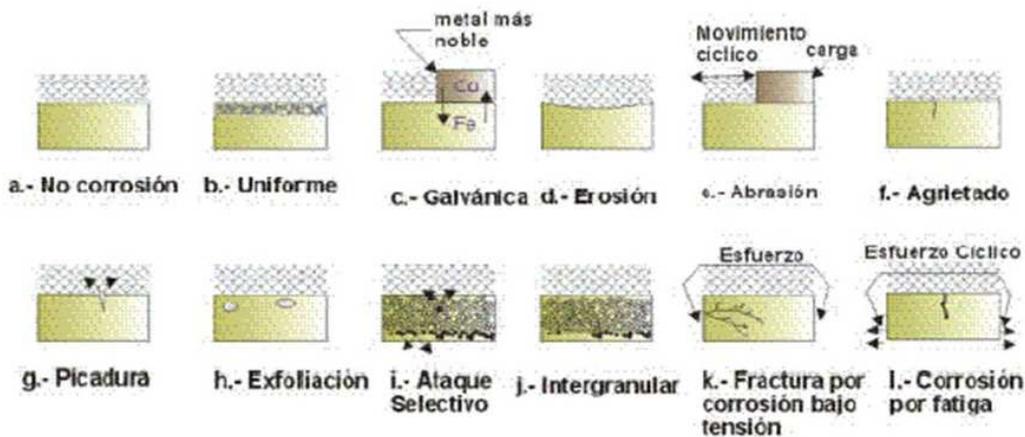
La corrosión se puede definir como una reacción química que provoca el deterioro del material metálico al que afecta. Es un problema con gran presencia el día de hoy al que se le conoce coloquialmente como “el cáncer de los metales”.

Existen diferentes tipos de corrosión y en general todos están basados en la corrosión electroquímica. Este fenómeno sucede cuando un material metálico está en contacto con un medio electrolítico como puede ser el agua o un ambiente húmedo. Los materiales no son perfectos, por lo que en ellos existirán zonas con diferente potencial de corrosión. Esto hará junto con el medio electrolítico que se forme una célula de corrosión en la que las zonas catódicas quitarán iones a las anódicas [1].

**The Corrosion Cell :**



**Figura 2.** Célula de corrosión en la que se produce la corrosión electroquímica o húmeda [1].

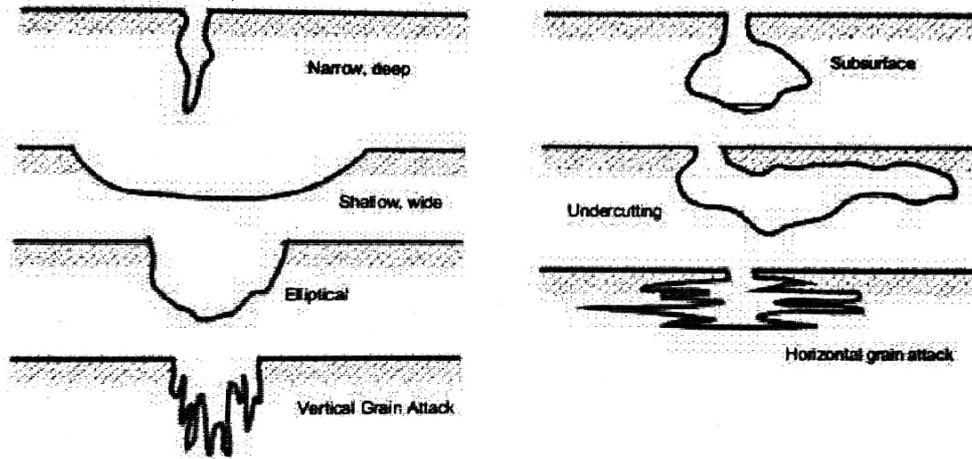


**Figura 3.** Distintas variantes del proceso de corrosión [1].

Dentro de las diferentes variantes del proceso, la corrosión por picaduras tiene especial interés cuando se trabaja con aluminio, ya que es un material muy propenso a sufrirlas.

Es un tipo de corrosión que produce un ataque localizado sobre una superficie, y como su nombre indica, provoca picaduras que no suelen superar más de 1 o 2 mm<sup>2</sup>.

Al ser un área afectada tan pequeña la velocidad de corrosión suele ser elevada, haciendo que la picadura progrese velozmente pudiendo llegar a perforar completamente el material [1].



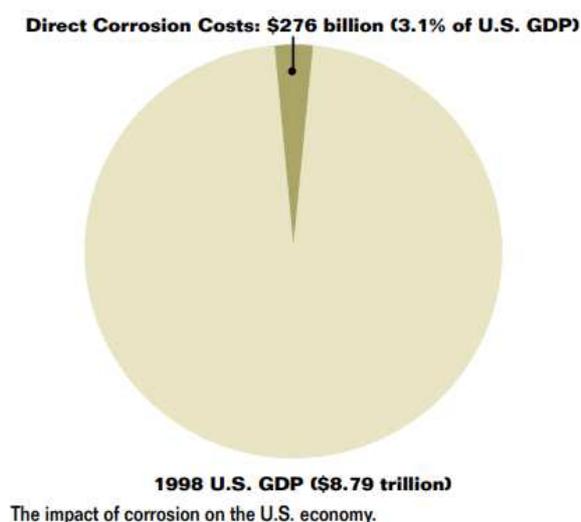
**Figura 4.** Variantes en la forma de progresión de la picadura [1].

La problemática de este efecto reside en las pérdidas económicas que genera y el riesgo que muchas veces supone para la seguridad ya sea de estructuras, elementos o trabajadores. Las principales pérdidas económicas debido a la corrosión se pueden clasificar como:

- ❖ Pérdidas directas: Aquellas relacionadas con la sustitución o reparación de elementos que han sido dañados por la corrosión [1].
- ❖ Pérdidas por interrupciones de la producción: Parada de líneas de producción por problemas que hayan podido surgir en la maquinaria debido a la corrosión [1].
- ❖ Pérdidas de producto: Por ejemplo, pérdida de combustible en el depósito de un barco debido a perforaciones generadas por la corrosión [1].
- ❖ Pérdidas por contaminación de productos: Contaminación de aguas debida a la corrosión que haya podido sufrir la tubería contaminación de alimentos en envases metálicos [1].

- ❖ Pérdidas de rendimiento: los productos de la corrosión pueden llegar a obstruir conductos o elementos produciendo un peor funcionamiento o reducción de su eficacia como pueden ser aletas de intercambio de calor o tuberías de transporte de líquidos [1].
- ❖ Pérdidas por sobredimensionado: Los productos y maquinarias tienden a sobredimensionarse para aumentar su vida útil frente a este efecto [1].
- ❖ Pérdidas por accidentes derivados de la corrosión: Pérdidas que pueden llegar a la rotura de equipos es incluso a la pérdida de una vida humana por un accidente derivado de un elemento corroído, como podría ser explosión de una tubería de gas debido a perforaciones que hayan podido surgir [1].

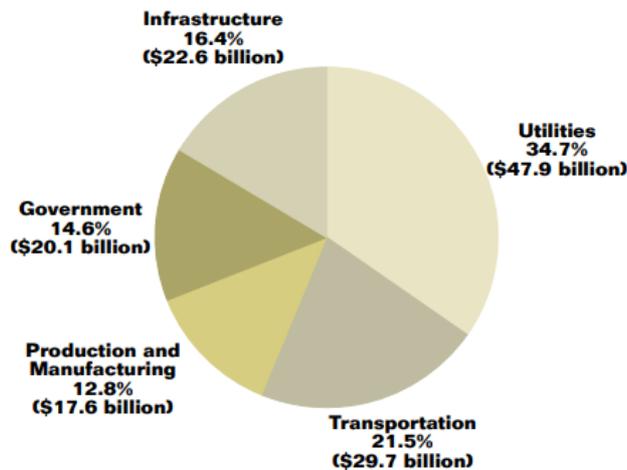
Un estudio realizado por NACE INTERNATIONAL en Estados Unidos en 2002 demostró el gran impacto que este fenómeno tiene sobre la economía de un país [2].



**Figura 5.** Pérdidas económicas debido a la corrosión en EE.UU, 1998 [2].

Los costes generados por este efecto ascendieron al 3,1% del GDP (PIB) de Estados Unidos en el año 1998, con un total de 276.000.000.000\$ perdidos. Dentro de estas pérdidas totales también se establecieron cuáles eran las que afectaban a la industria y en cuales campos se generaban [2].

## COST OF CORROSION IN INDUSTRY CATEGORIES (\$137.9 BILLION)



Percentage and dollar contribution to the total cost of corrosion for the five sector categories analyzed.

**Figura 6.** Pérdidas en función del tipo de empresa en EE.UU [2].

### 2.2. Técnica de electrospinning.

Hace más de 100 años que se conocía la posibilidad de formar fibras sintéticas mediante el uso de fuerzas electrostáticas. En 1934, Formhals presentó una patente en la que diseñó una máquina capaz de utilizar estas fuerzas y generar las dichas fibras.

El electrospinning es una técnica que utiliza la aplicación de un alto voltaje de corriente continua para generar nanofibras a partir de una disolución polimérica. Con las fibras generadas se formará un recubrimiento sobre el sustrato. Estos recubrimientos tienen diversidad de usos entre ellos el aumento de resistencia a corrosión de materiales metálicos [3-8]. Para poder llevar a cabo este proceso se necesitan los siguientes componentes [9-14]:

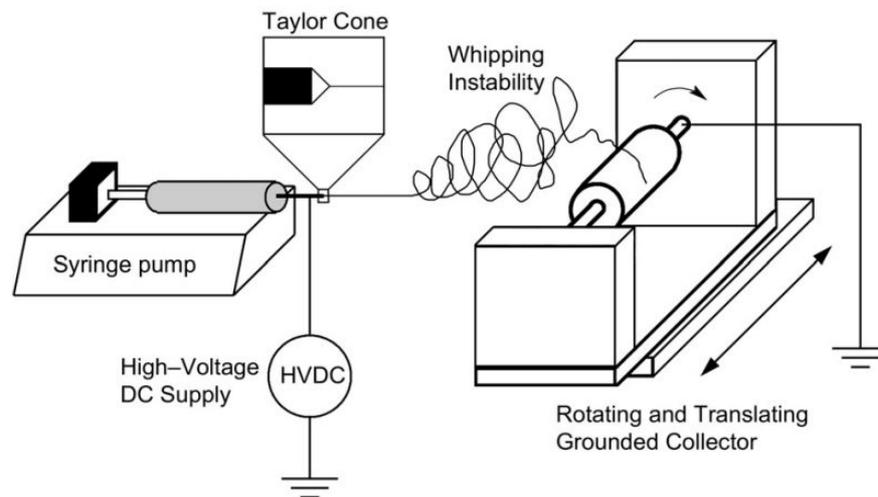
- Disolución del polímero deseado.
- Una jeringuilla.
- Una aguja capilar metálica.
- Fuente de alta tensión de corriente continua.
- Bomba para la jeringuilla.
- Un colector.

Las ventajas de este proceso para obtener recubrimientos frente a otros son el bajo gasto de material que supone, la capacidad de obtener fibras con gran diversidad de polímeros y materiales, alta relación área/volumen y un bajo coste del equipo de trabajo [9-14].

El proceso de electrospinning se desarrolla del siguiente modo:

Con una jeringuilla se toma el volumen necesario de la disolución polimérica, se coloca la aguja capilar metálica en su extremo y se monta sobre la bomba. En el colector se coloca el sustrato sobre el que se quiere trabajar. La aguja y el colector se separan a la distancia deseada con la que realizar el proceso [9-14].

Se empuja manualmente la jeringuilla con la finalidad de conseguir una gota en el extremo de la aguja sin que esta llegue a desprenderse. Se conecta el electrodo positivo de la fuente de alta tensión de corriente continua a la aguja y el electrodo negativo se conecta al colector [9-14].



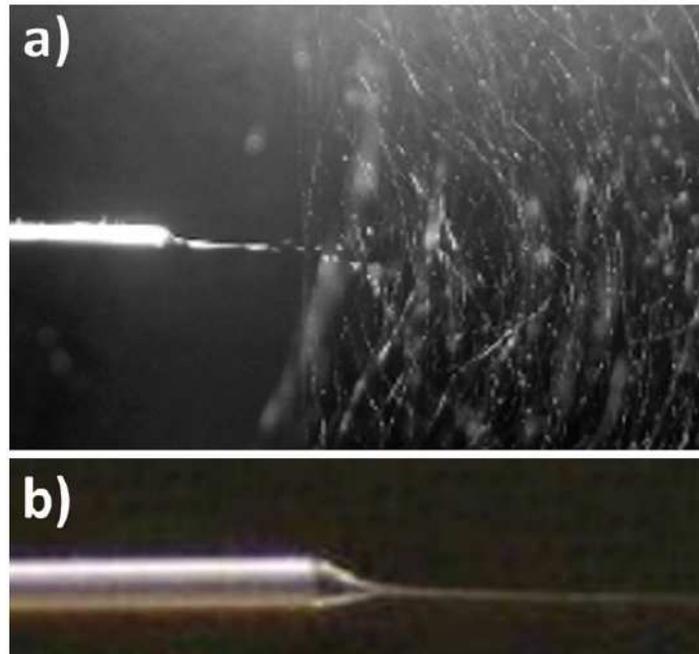
**Figura 7.** Configuración típica de un proceso de electrospinning con un colector rotatorio [9].

Una vez realizado el montaje se puede proceder a la realización del experimento.

Se aplica una elevada tensión en corriente continua, entre 5 kV y 25 kV en función del polímero, sobre la aguja capilar. Al aplicar el alto voltaje se crea un fuerte campo eléctrico, el cual provoca la interacción entre las cargas existentes en la disolución y las fuerzas de atracción que aparecen entre la disolución y el colector [9-14].

A medida que se incrementa la fuerza del campo eléctrico, llegará un punto en el que las fuerzas se equilibren con la tensión superficial de la disolución. Esto dará lugar a la aparición del cono de Taylor [9-14].

Si a partir de este punto de equilibrio se continúa aumentando el voltaje un “jet” (chorro) de fibra será expulsado desde la punta del cono hasta el colector. En el camino recorrido hasta el colector se produce una inestabilidad, lo que provoca que la fibra se flexione. Esto aumenta el tiempo que tarda la fibra en llegar al colector, lo que favorece la evaporación del disolvente y provoca que las fibras sufran mayores estiramientos, reduciendo así su diámetro [9-14].



**Figura 8.** a) Inestabilidad que se produce durante el viaje de la fibra hasta el sustrato. b) Cono de Taylor en el cual se aprecia el "jet" de fibra expulsado [10].

Esta inestabilidad es producida por las interacciones repulsivas que aparecen entre las cargas de la disolución polimérica [9-14].

Las fibras se depositan sobre el sustrato una vez ha acabado su trayecto, dando lugar al recubrimiento nanoestructurado. Por último, se establece en la bomba el flujo deseado de la disolución. Este caudal repone el material que ha sido expulsado de la gota en suspensión, lo que permite llevar a cabo un proceso continuo [9-14].

### 2.2.1. Parámetros.

A pesar de la relativa sencillez de uso de esta técnica, existen diversos parámetros, tanto de la disolución polimérica como del proceso, que afectan directamente a la formación de fibras.

#### ❖ **Concentración de la solución.**

La concentración del polímero determina si se puede llegar a producir fibras o no con la disolución. La solución debe contener la suficiente cantidad de polímero para que se produzcan los enlaces, sin embargo, la disolución no puede ser ni muy diluida ni muy concentrada.

La concentración influye directamente en la viscosidad y la tensión superficial de la disolución, parámetros de alta importancia en el proceso.

Si la disolución está muy diluida las fibras se romperán en pequeñas gotas, antes de llegar al sustrato, debido a la baja tensión superficial, por lo que no se podrá crear un recubrimiento sobre la superficie. Sin embargo, si la concentración es muy elevada las fibras no podrán llegar a formarse debido a la alta viscosidad que presentará la disolución [9-14].

En estudios anteriores se ha llegado a la conclusión de que la viscosidad que permite llevar a cabo el proceso de electrospinning debe estar comprendida entre los 800 cP (centipoises) y 4000 cP (centipoises), lo que equivale a 0,8 Pa·s y 4 Pa·s. También se concluyó que estando en el rango óptimo, a mayor viscosidad, mayor es el rango de las fibras generadas [9-14].

#### ❖ **Volatilidad del solvente.**

La volatilidad del disolvente determinará si se pueden llegar a formar o no las fibras e influirá en la porosidad que puedan llegar a tener.

El solvente tiene que poder evaporarse en el trayecto entre la aguja y el colector, por lo que es necesario utilizar solventes que sean volátiles. Una volatilidad alta facilitará dicha evaporación, pero generará una mayor porosidad sobre la superficie de la fibra [9-14].

#### ❖ **Conductividad de la solución.**

A pesar de no tener tanta influencia como otros parámetros, la conductividad de la solución influye sobre el diámetro de las fibras obtenidas, pudiendo llegar a variar en 1 o 2 órdenes de magnitud.

Una solución con alta conductividad tendrá mayor capacidad para transportar las cargas eléctricas. La fibra generada con soluciones de alta conductividad tiende a sufrir mayores tensiones, lo que provoca unos mayores estiramientos y por ello una reducción de su diámetro. Sin embargo, un valor elevado de este parámetro hace que la solución se vuelva inestable frente a fuertes campos eléctricos, lo que dará lugar a una alta variación de los diámetros producidos [9-14].

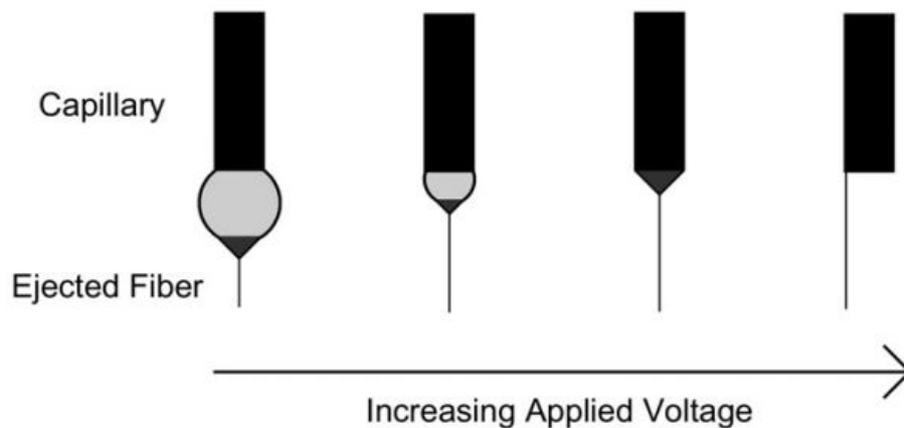
#### ❖ **Voltaje aplicado.**

El voltaje aplicado en la punta de la aguja es uno de los parámetros con mayor importancia sobre el proceso.

Dependiendo del campo eléctrico, el diámetro de las fibras que se generen puede variar desde varios micrómetros hasta unos pocos nanómetros. Esto es debido a que la fuerza eléctrica es mayor y provoca que las fibras sufran un mayor estiramiento, lo que reducirá su sección. Si el voltaje es inferior al óptimo dará lugar a defectos en las fibras y no llegará a formarse el cono de Taylor en la gota [9-14].

Para valores pequeños de potencial eléctrico el cono de Taylor se forma en la punta de la gota que sobresale de la aguja. Cuando el valor aumenta, el volumen de la gota disminuye hasta permanecer solamente el cono de Taylor sobre la salida de la aguja. Un voltaje excesivo provoca inestabilidad, lo que produce una expulsión de material descontrolada y hará que el cono de Taylor que se había generado retroceda hacia el interior de la aguja y desaparezca [9-14].

El tiempo de deposición desde la aguja hasta el sustrato es menor cuanto mayor es el potencial eléctrico, lo que puede dar lugar a que el disolvente no se haya evaporado por completo y las fibras lleguen húmedas, generando así defectos en el recubrimiento. El voltaje óptimo del proceso dependerá del tipo de polímero que se emplee para fabricar la disolución. Los valores típicos suelen variar de 5 kV a 25 kV [9-14].



**Figura 9.** Variación del cono de Taylor sobre la gota en suspensión en función del voltaje aplicado [9].

#### ❖ Distancia de deposición.

La distancia de deposición es la que existe entre la punta de la aguja y el sustrato. Afecta directamente al tamaño de las fibras generadas y a su deposición sobre el sustrato.

Durante el tiempo en el que las fibras viajan de la aguja hasta el sustrato se produce la evaporación del disolvente. La distancia que haya entre ambos debe permitir la evaporación completa para que la fibra llegue seca a la superficie, si no, puede dar lugar a defectos en el recubrimiento [9-14].

Una distancia excesiva puede llegar a provocar la rotura de la fibra antes de que esta llegue al sustrato [9-14].

El campo eléctrico generado aumenta conforme la distancia de separación es menor, lo que puede producir una expulsión de gotas de la punta de la aguja en lugar de las fibras deseadas.

A mayor distancia de deposición, menor será el diámetro de las fibras y mayor será el área sobre la que puedan depositarse [9-14].

#### ❖ **Velocidad de flujo de la disolución.**

El caudal de la disolución polimérica determina la cantidad de solución disponible para llevar a cabo el proceso de electrospinning.

Si el flujo tiene un valor excesivamente pequeño la gota de disolución formada en el extremo de la aguja no se podrá mantener, lo que dará lugar a la interrupción del proceso. Esto es debido a que la cantidad de material que es expulsado en forma de fibras es superior a la que se repone en la gota.

El diámetro de las fibras generadas y la porosidad del recubrimiento formado en el sustrato aumentan conforme lo hace el caudal, ya que la cantidad de material expulsado es mayor [9-14].

Una velocidad de flujo excesiva provocará que salga material despedido de la punta de la aguja en forma de gotas, interrumpiendo el cono de Taylor en cada expulsión. Cada vez que el cono se interrumpa, se interrumpirá la deposición de fibras. Para un correcto funcionamiento el cono de Taylor debe permanecer lo más estable posible con el objetivo de conseguir unas fibras lo más uniformes posible [9-14].

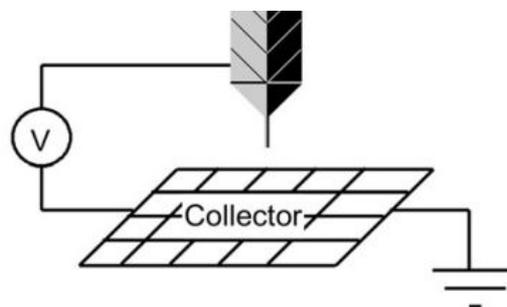
#### ❖ **Tipo de colector.**

El tipo de colector afecta a la forma en que las fibras se depositan sobre el sustrato. Es importante que esté correctamente conectado a tierra para que las fibras vuelen hacia él. De manera que se emplean dos tipos diferentes.

##### - Colector plano.

El utilizado en este trabajo.

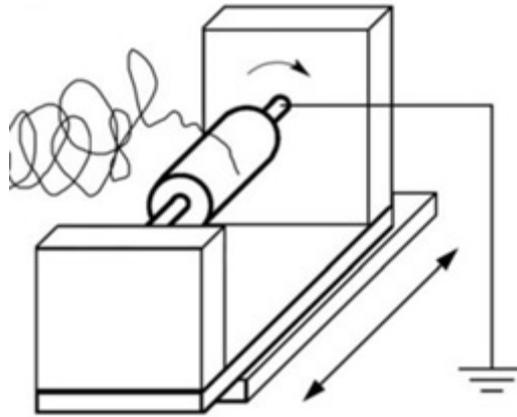
Un colector plano provoca que las fibras se depositen al azar sobre la superficie, creando así aleatoriedad en la dirección de las fibras [9-14].



**Figura 10.** Colector plano [9].

- Colector rotativo.

Un colector rotativo consiste generalmente de una fina lámina de sustrato colocada sobre un eje que rotará a elevadas velocidades de giro. El movimiento rotativo consigue una deposición de fibras unidireccional [9-14].



**Figura 11.** Colector rotativo [9].

❖ **Temperatura.**

La temperatura a la que se encuentre la disolución de trabajo afecta directamente al proceso. Afecta tanto a la viscosidad de la solución como al tiempo de evaporación del disolvente, dos parámetros de alta influencia en el proceso [9-14].

❖ **Humedad.**

La humedad del ambiente tiende a producir poros en las fibras que se obtengan [9-14].

❖ **Tabla resumen.**

Parámetro		Efecto
Concentración de la solución	↑	Aumenta el diámetro de las fibras (dentro del límite de viscosidad).
	↓	Las fibras se rompen en gotas antes de llegar al sustrato.
Volatilidad del disolvente	↑	Facilita la evaporación del disolvente, mayor porosidad en las fibras.
	↓	Dificulta la evaporación del disolvente, menor porosidad en las fibras.
Conductividad de la disolución	↑	Mayor estiramiento de las fibras, menor diámetro.
	↓	Menor estiramiento de las fibras, mayor diámetro.
Voltaje aplicado	↑	Menor grosor de fibras.
	↓	No se forma el cono de Taylor, no se producen fibras.
Distancia de deposición	↑	Las fibras pueden llegar a romperse en su vuelo al colector.
	↓	El solvente puede no evaporarse por completo, fibras húmedas en el sustrato.
Flujo de la disolución	↑	Fibras más gruesas.
	↓	El flujo de material que renueva la gota es menor que el que es expulsado.
Humedad	↑	Aumenta la porosidad en las fibras.

**Tabla 1.** Resumen de la influencia de diferentes parámetros en el electrospinning.

# CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA UTILIZADA

### 3.METODOLOGÍA UTILIZADA

Para realizar este trabajo se obtuvieron recubrimientos sobre dos tipos diferentes de sustratos:

- Portas de vidrio: sobre ellos se realizaron las pruebas iniciales de deposición de fibras para optimizar los parámetros del proceso y se hicieron las pruebas sobre los diferentes tratamientos utilizados en el estudio.
- Sustratos de aluminio 6061: Los recubrimientos obtenidos sobre las muestras de aluminio fueron los definitivos y los empleados al realizar los estudios de la resistencia a corrosión de las muestras.

En el procedimiento experimental se presentan los materiales y equipos que fueron utilizados y se divide en 4 fases principales.

FASE 1. Investigación bibliográfica: En esta fase se muestra la información obtenida de la técnica y de los materiales a utilizar.

FASE 2. Optimización de los parámetros del ensayo: Los parámetros del ensayo fueron optimizados mediante una serie de pruebas ensayo error para obtener unas condiciones óptimas.

FASE 3. Realización de los recubrimientos: En esta fase describe los recubrimientos creados, el método utilizado para preparar las disoluciones de trabajo y la deposición de las fibras sobre los sustratos.

FASE 4. Caracterización de los recubrimientos: Se describen las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar los recubrimientos obtenidos y poder analizar sus resultados posteriormente.

# CAPÍTULO 4: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 4.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación, se presenta el proceso experimental llevado a cabo para la realización de este trabajo.

##### 4.1. Equipos utilizados.

En la siguiente tabla se muestran los equipos utilizados en el desarrollo del trabajo:

Equipo	Aplicación	Imagen
Báscula de precisión	Medir con alta precisión la masa de los elementos a incorporar en la solución.	
Plato agitador calentador	Agitar la disolución para conseguir una mezcla homogénea.	
Agitadores magnéticos	Llevar a cabo la agitación en el plato agitador.	

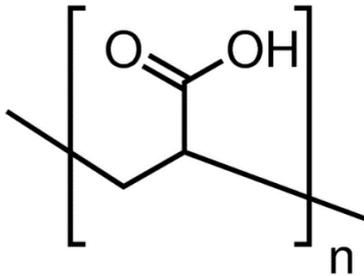
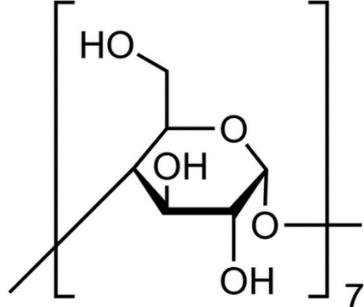
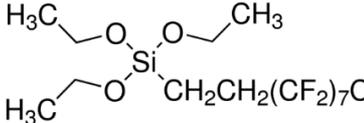
<p>Pipeta</p>	<p>Tomar el volumen de los compuestos líquidos utilizados con alta precisión. Pipeta: 100µl a 1000µl.</p>	
<p>Puntas</p>	<p>Poder tomar el volumen de material necesario con la pipeta. Puntas de 1ml.</p>	
<p>Máquina de electrospinning</p>	<p>Llevar a cabo todo el proceso de electrospinning y el control de sus parámetros.</p>	
<p>Horno</p>	<p>Realizar un tratamiento térmico para conseguir adherencia de las fibras al sustrato. Realizar el tratamiento de Hidrofobicidad.</p>	

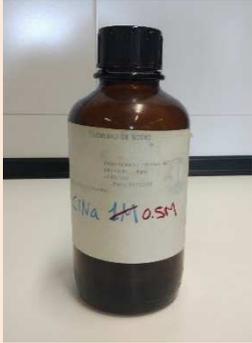
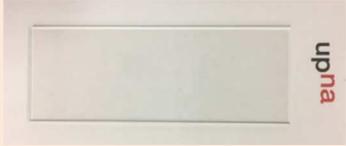
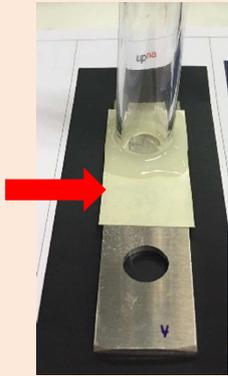
<p>Medidor de ángulo de contacto</p>	<p>Medir el ángulo de contacto del recubrimiento depositado sobre el sustrato.</p>	
<p>Microscopio óptico</p>	<p>Corroborar de manera rápida y sencilla que se han depositado correctamente las fibras.</p>	
<p>Microscopio de fuerza atómica (AFM)</p>	<p>Apreciar las diferencias entre los recubrimientos generados y determinar su rugosidad.</p>	
<p>Potenciómetros (Junto con el software Nova2.1 y VoltaMaster)</p>	<p>Caracterizar el comportamiento de los recubrimientos frente a la corrosión.</p>	

**Tabla 2.** Equipamiento utilizado en la realización de los recubrimientos.

#### 4.2. Materiales utilizados.

En la siguiente tabla se presentan los materiales utilizado para la realización de recubrimientos y su caracterización.

Nombre	Aplicación	Características	Imagen
Ácido poliacrílico (PAA)	Disolución polimérica de la cual se obtienen las nanofibras.	Mw = 100.000 Disolución 35% wt	
Beta – Ciclodextrina (β-CD)	Dotar de resistencia frente a el agua a las fibras.	98% de pureza	
Óxidos de titanio (TiO <sub>2</sub> )	Inhibidor de corrosión que busca mejorar la resistencia a corrosión de las muestras.	Disolución 1% en masa en H <sub>2</sub> O	
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane	Compuesto químico para realizar el proceso con el cual conseguir hidrofobicidad (PFAS).	97% de pureza	

<p>Hidróxido de sodio (NaOH)</p>	<p>Realizar un tratamiento previo sobre las muestras de aluminio para activar la superficie.</p>	<p>Disolución 1N</p>	
<p>Cloruro sódico (NaCl)</p>	<p>Disolución con la cual llevar a cabo los ensayos de corrosión sobre los sustratos.</p>	<p>Disolución NaCl en H<sub>2</sub>O 0,5M</p>	
<p>Portas de vidrio</p>	<p>Realizar pruebas iniciales con los diferentes parámetros</p>	<p>-</p>	
<p>Portas de aluminio</p>	<p>Deposición de los recubrimientos finales.</p>	<p>Aleación 6061</p>	
<p>Adhesivos</p>	<p>Mantener una superficie estanca en los ensayos de corrosión.</p>	<p>Diámetro del área de trabajo = 8 mm</p>	

**Tabla 3.** Materiales empleados en la fabricación de los recubrimientos.

### 4.3. FASE 1. Investigación bibliográfica.

Además de la investigación bibliográfica sobre la técnica de electrospinning ya expuesta en el capítulo “CONTEXTO TECNOLÓGICO”, se obtuvo información de los diversos materiales y tratamientos utilizados en el desarrollo del trabajo.

#### 4.3.1. Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), también conocido comúnmente como titania, es un mineral de color blanco y opaco que existe en diversas formas cristalinas, de las cuales las más importantes son el rutilo y anastasa. Suele ser empleado en aplicaciones farmacéuticas, pinturas y colorantes alimenticios entre otras. Tiene una elevada resistencia a la corrosión y es capaz de soportar temperaturas extremas [15,16].

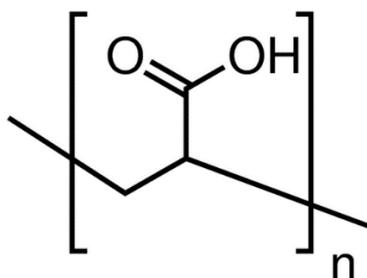


**Figura 12.** Polvos de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) [16].

En investigaciones anteriores se ha demostrado que la adición de óxido de titanio a los recubrimientos produce un aumento de la resistencia a corrosión de la muestra [17-24].

#### 4.3.2. Ácido poliacrílico (PAA).

El ácido poliacrílico (PAA) es un polímero higroscópico, frágil e incoloro por naturaleza y con una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) a casi 106 ° C. A temperaturas superiores a 200 a 250 ° C, pierde agua y se convierte en un anhídrido polimérico reticulado insoluble. La solubilidad del PAA seco en el agua aumenta con el aumento de las temperaturas. Las soluciones concentradas de PAA en agua son de naturaleza tixotrópica. Es un polímero que suele ser utilizado como agente espesante en adhesivos. En este caso el ácido poliacrílico (PAA) será el polímero de trabajo [25].



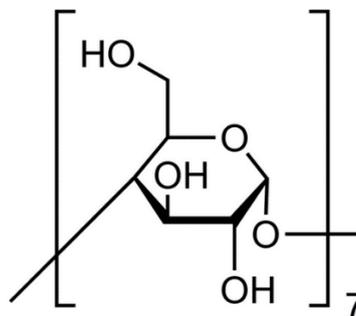
**Figura 13.** Composición química del PAA [25].

### 4.3.3. Beta-ciclodextrina ( $\beta$ -CD).

Las ciclodextrinas son unos oligosacáridos cíclicos que son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica para mejorar la solubilidad y velocidad de disolución de fármacos poco solubles [26-27]. Además, también tienen su uso en la industria de los polímeros ya que ayudan a producir unión en las cadenas.

Estudios anteriores han demostrado que el uso de  $\beta$ -CD produce un “cross-link” en los polímeros, es decir, ayuda a que las cadenas poliméricas se enlacen entre sí [10]. En el caso del ácido poliacrílico (PAA) esto provocará que las fibras generadas tengan resistencia al agua, característica importante para poder realizar ensayos de corrosión.

La adición de  $\beta$ -CD a la solución base es conseguir el cross-link de las cadenas poliméricas y dotar de resistencia al agua a las fibras obtenidas. Por otro lado. Los grupos OH presentes en la  $\beta$ -CD darán lugar a que el recubrimiento formado por las fibras tenga carácter hidrofílico, es decir, bajos ángulos de contacto.



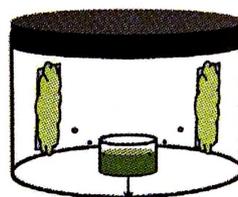
**Figura 14.** Composición química de la  $\beta$ -CD [28].

### 4.3.4. Tratamiento con perfluorodecyltriethoxysilane (PFAS).

El PFAS es un tratamiento de deposición química a partir de vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition) en el cual un compuesto químico es evaporado mediante la aplicación de temperatura en un horno y dicho vapor se deposita sobre el sustrato [29].

## CVD - SILANIZATION

Superhydrophobic film

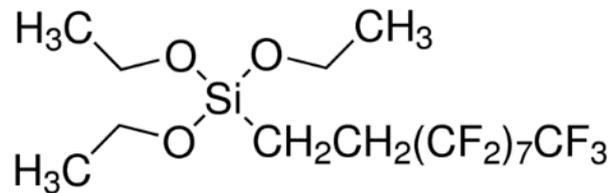


1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane

**Figura 15.** Esquema del proceso PFAS [29].

Los recubrimientos a base de PAA y  $\beta$ -CD tendrán tendencia hidrofílica debido a los grupos OH que contienen. Para conseguir recubrimientos con un carácter hidrofóbico

se empleará un tratamiento de PFAS sobre los sustratos. El objetivo de este tratamiento es mejorar la resistencia a corrosión al aumentar el ángulo de contacto sobre el sustrato como se ha conseguido en investigaciones anteriores [30-35]. El compuesto químico utilizado en este proceso es 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane. Compuesto que al contener flúor (F) en sus moléculas dotará de hidrofobicidad a los recubrimientos.



**Figura 16.** Composición química del 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane [36].

#### 4.4. FASE 2. Optimización de los parámetros de ensayo.

Para poder llevar a cabo esta fase se utilizó la disolución de PAA base obtenida de Sigma Aldrich, en la fase posterior se prepararon las soluciones de trabajo.

Se llevó a cabo una determinación de los parámetros óptimos con los cuales poder generar nanofibras de la manera más óptima posible. Los que se tuvieron en cuenta fueron:

- Peso molecular del PAA.
- Voltaje aplicado.
- Flujo de la disolución.
- Distancia aguja capilar-colector.

Como punto de partida se estableció una distancia entre aguja y colector de 20 cm, con el objetivo de poder modificar los otros parámetros.

##### 4.4.1. Peso molecular del PAA.

En los laboratorios de la Universidad Pública de Navarra había disponibles dos disoluciones de PAA con diferente peso molecular.

1. PAA con Mw = 15.000 y disolución 35% wt en H<sub>2</sub>O.

2. PAA con Mw = 100.000 y disolución 35% wt en H<sub>2</sub>O.

Las primeras pruebas se realizaron con la solución de Mw = 15.000 con la que los resultados obtenidos fueron fallidos. Debido al bajo peso molecular del PAA la solución era una mezcla con poca viscosidad por lo que el campo eléctrico producido provocaba una expulsión de material en forma de gotas y no se consiguió generar fibras. Esta disolución quedó descartada.

Se procedió a realizar ensayos con el PAA de Mw = 100.000 con el que los resultados fueron positivos y se consiguió generar y depositar fibras sobre el sustrato. Al tener

mayor peso molecular la viscosidad de la mezcla era superior a la del caso fallido. Se consiguió obtener fibras en el rango de los 15 kV y 19 kV, datos que luego se utilizaron para determinar el voltaje óptimo

#### **4.4.2. Voltaje aplicado.**

Tomando como base los resultados obtenidos en la elección del peso molecular del polímero se procedió al estudio de la influencia del voltaje en el proceso. Para ello se empujó manualmente la jeringuilla con objetivo de conseguir una gota en suspensión sobre la que poder ver los efectos de la variación de este parámetro.

Voltajes inferiores a los 12 kV no tenían impacto sobre la gota de la disolución.

En el rango de los 12,5 y 14,5 kV se observó visualmente como la gota sufría variaciones debidas al campo eléctrico, pero sin llegar a formar el cono de Taylor.

Situando la tensión entre 15 kV y 19 kV se formó el cono de Taylor sobre la gota en suspensión del cual era expulsado un “jet” (chorro) de fibra. Dentro de este rango, en la zona de los 15 y 16 kV se daba expulsión de material de forma lenta, mientras que en los valores superiores de 18 y 19 kV la fibra salía a mayor velocidad, pero también se producía expulsión de gotas.

Voltajes por encima de los 19-20 kV producían expulsión de material de forma descontrolada en forma de gotas.

Debido a esto el voltaje de trabajo fue establecido como 17 Kv

#### **4.4.3. Flujo de la disolución.**

Una vez establecido el voltaje se procedió a establecer el flujo de disolución polimérica con el que llevar a cabo el proceso.

Como punto inicial se tomó como referencia un flujo de 1,5 ml/h, utilizado en estudios anteriores [37]. Para este caudal se observó una expulsión incontrolada de material en forma de gotas por lo que se decidió reducirlo de manera gradual.

Reducido a un valor de 1ml/h, la expulsión de material en forma de gotas continuaba produciéndose, pero con menor frecuencia, por lo que se decidió reducir más el flujo. Al llegar a un valor de 500  $\mu$ l/h la relación entre material renovado y expulsado se mantenía estable al mayor parte del tiempo, con alguna expulsión de gota esporádica.

Con caudales inferiores a 500  $\mu$ l/h no se consiguió una renovación de material suficiente por lo que el proceso se interrumpía.

Por ello el flujo establecido fue de 500  $\mu$ l/h.

#### 4.4.4. Distancia capilar colector.

Una vez establecidos el resto de parámetros se ajustó la distancia entre capilar colector elegida inicialmente.

Distancias de valores inferiores a 15 cm provocaban un aumento de las fuerzas eléctricas entre la aguja y el sustrato por lo que el material tenía tendencia a expulsar gotas de manera constante sin dar tiempo a la formación de la fibra.

Con distancias superiores a 25 cm las nanofibras se generaban sin problemas. El inconveniente era que, al ser una distancia elevada entre capilar y sustrato, estas fibras se depositaban de manera más dispersa y muchas de ellas se quedaban a mitad de camino del colector. Esto producía un alto desperdicio de material, por lo que se decidió mantener los 20 cm de distancia establecidos inicialmente.

Peso molecular	Voltaje	Flujo	Distancia capilar colector
Mw =100.000	17 kV	500 µl/h	20 cm

**Tabla 4.** Parámetros elegidos para realizar el electrospinning.

#### 4.5. FASE 3. Realización de los recubrimientos.

La FASE 3 fue realizada sobre sustratos de vidrio antes de ejecutarla sobre las muestras definitivas de aluminio (excepto el tratamiento superficial), para asegurar una buena fabricación de recubrimientos sobre estas últimas.

Los recubrimientos realizados fueron:

- Aleación de aluminio 6061 + PAA + Tratamiento térmico.
- Aleación de aluminio 6061 + PAA +  $\beta$ -CD + Tratamiento térmico.
- Aleación de aluminio 6061 + PAA +  $\beta$ -CD + TiO<sub>2</sub> + Tratamiento térmico.
- Aleación de aluminio 6061 + PAA +  $\beta$ -CD + TiO<sub>2</sub> + Tratamiento térmico + PFAS.

##### 4.5.1. Preparación de las disoluciones de trabajo.

Además de la utilización de la disolución base de ácido poliacrílico se fabricaron dos soluciones adicionales para obtener diferentes recubrimientos.

##### ❖ PAA + $\beta$ -CD

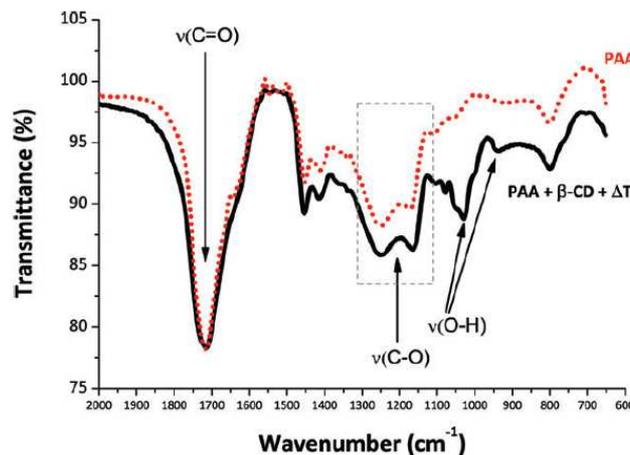
Para preparar esta disolución se tomó como base datos de estudios anteriores en los que se utilizaba una disolución base de PAA a la que se añadía  $\beta$ -CD [10]. Se decidió optar por una relación  $\frac{\beta\text{-CD}}{\text{Masa PAA}}$  de un 16% aproximadamente.

Se colocó un vaso de precipitados en la báscula de precisión y se añadieron los siguientes elementos.

- Masa disolución base (PAA Mw = 100.000 35% wt en H<sub>2</sub>O) = 10,672 g
- Masa de PAA en la disolución base = 0,35 · 10,672g = 3,735 g
- Masa de β-CD = 0,597 g
- Relación  $\frac{\beta\text{-CD}}{\text{Masa PAA}} = 15,98 \%$

Con el objetivo de conseguir una mezcla lo más homogénea posible, se dejó el vaso de precipitados en un agitador durante un periodo de 24 h a 300 rpm sin aplicación de temperatura. Esta disolución también se empleó como base para realizar la mezcla con los óxidos de titanio (TiO<sub>2</sub>)

En estudios anteriores ha sido demostrado mediante espectroscopia FTIR, que la adición de β-CD en la disolución de PAA produce el “cross-link” deseado en las fibras. Cita textual traducida: “El FTIR da evidencia de que se ha producido el cross-link en alguno grupos éster de la β-CD y que los grupos alcoholes no han reaccionado” [10].



**Figura 17.** Imagen extraída de [10] en la que se demuestra el crosslink de las fibras tras añadir β-CD.

#### ❖ PAA + β-CD + TiO<sub>2</sub>

Para realizar la adición del inhibidor se corrosión se empleó parte de la disolución de β-CD preparada anteriormente. Para realizar una mezcla con precisión se utilizó una pipeta de 100 μl – 1000 μl.

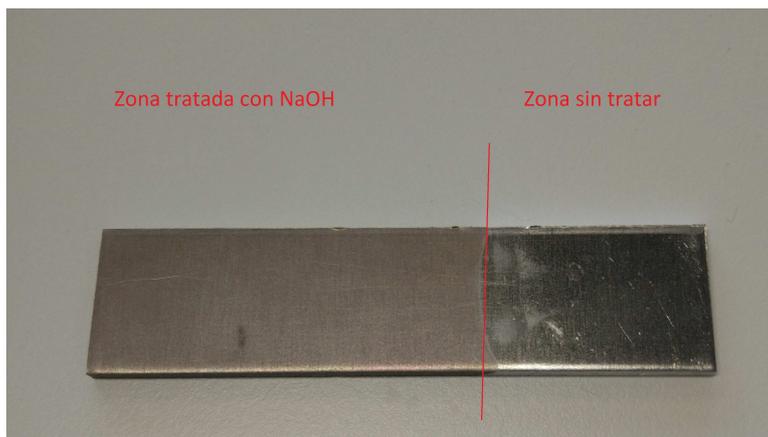
Se decidió optar por una relación  $\frac{\text{Disolución TiO}_2}{\text{Disolución } \beta\text{-CD}}$  de un 10%. La disolución de TiO<sub>2</sub> era muy acuosa, por lo que se añadió poco porcentaje en volumen para evitar una disminución significativa en la viscosidad de la mezcla final. La disolución que se preparó con la ayuda de la pipeta fue:

- 4 ml de la disolución de PAA + β-CD previamente preparada.
- 0,4 ml de la disolución de TiO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O.

Para obtener un resultado homogéneo se mantuvo agitando la mezcla durante 24 h a unas bajas velocidades de giro de 300 rpm y sin aplicación de calor.

#### 4.5.2. Preparación de la superficie del aluminio.

Con el fin de mejorar la adherencia de las fibras a los sustratos de aluminio se empleó un tratamiento de inmersión en hidróxido sódico (NaOH) para activar la superficie del aluminio. Para ello se sumergieron los sustratos en una disolución de NaOH con H<sub>2</sub>O 1N durante 10 minutos. El resultado del tratamiento se puede observar en la siguiente figura:



**Figura 18.** Sustrato de aluminio en el que se puede apreciar la diferencia superficial de una zona tratada con NaOH y otra que no lo ha sido.

#### 4.5.3. Deposición de fibras.

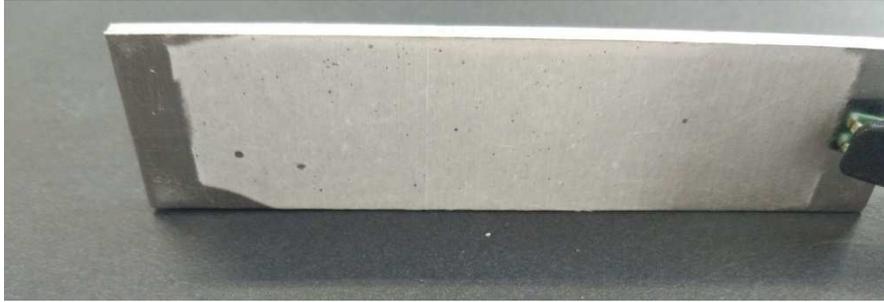
Todos los recubrimientos fueron realizados en las mismas condiciones de trabajo, mismos parámetros y mismo tiempo de deposición con el fin de garantizar una correcta comparación entre los diferentes casos.

Los parámetros que fueron utilizados para realizar la deposición de fibras sobre los sustratos ha sido expuesta en la FASE 2. Para realizar los recubrimientos se tomó 1 ml de la solución deseada y se estableció un tiempo de deposición de 2 h.

A continuación, se presentan algunas muestras de recubrimientos obtenidos pre-tratamiento térmico:



**Figura 19.** Recubrimiento de PAA sobre sustrato de aluminio 6061.



**Figura 20.** Recubrimiento de PAA +  $\beta$ -CD sobre sustrato de aluminio 6061.



**Figura 21.** Recubrimiento de PAA +  $\beta$ -CD +  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato de aluminio 6061.

#### 4.5.4. Tratamiento térmico.

Las fibras depositadas por los sustratos presentaban una adherencia pobre, pudiéndolas retirar manualmente sin ningún tipo de esfuerzo.

La solución a esto fue la aplicación de un tratamiento térmico mediante el cual estas fibras se uniesen entre ellas y se adhiriesen al sustrato, formando así el recubrimiento nanoestructurado.

Se tomó como base tratamientos térmicos realizados anteriormente en otros proyectos en los que el polímero de trabajo era el PAA [10]. El tratamiento térmico realizado a cada muestra fue:

- Tiempo del tratamiento = 40 minutos.
- Temperatura = 180 °C



**Figura 22.** *Fibras sobre porta de vidrio sin tratar. Se puede apreciar como las fibras están sueltas.*

#### **4.5.5. Tratamiento con perfluorodecyltriethoxysilane (PFAS).**

El proceso PFAS tiene como objetivo crear una superficie hidrofóbica para poder estudiar el efecto del ángulo de contacto en la resistencia a corrosión. Se aplicó solamente a las probetas de aluminio 6061 con un recubrimiento de PAA +  $\beta$ -CD + TiO<sub>2</sub> + tratamiento térmico para comparar su comportamiento con diferentes ángulos de contacto.

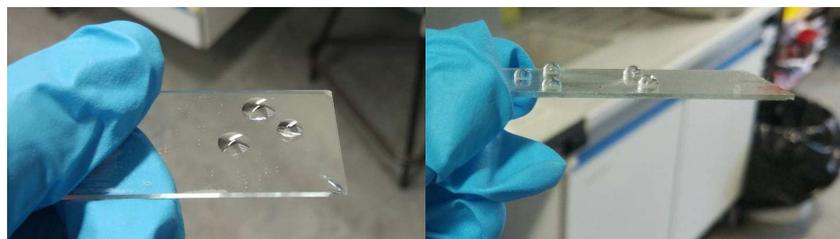
Antes de proceder a su aplicación sobre el material metálico se llevaron a cabo pruebas con portas de vidrio para establecer las condiciones en las que debía realizarse el tratamiento.

Los parámetros utilizados fueron:

- Tiempo de tratamiento de 18 h en horno
- Temperatura de horno de 120 °C.

Se realizó a temperaturas bajas para evitar un posible daño en los recubrimientos.

En la siguiente imagen se muestra un ejemplo de una probeta de vidrio antes y tras un tratamiento PFAS:



**Figura 23.** *Ejemplo de tratamiento PFAS sobre probeta de vidrio. Izquierda: Sin tratamiento. Derecha: Con tratamiento.*

## 4.6. FASE 4. Caracterización de los recubrimientos.

### 4.6.1. Resistencia al agua.

El procedimiento de caracterización de resistencia al agua se realizó de manera sencilla y visual con el empleo de H<sub>2</sub>O ultra pura. Para caracterizar la resistencia al agua de las muestras se les sometió dos ensayos, aplicación de una gota sobre la superficie y un proceso de inmersión con un tiempo controlado.

#### ❖ Fibras de PAA sin tratar térmicamente.

Como prueba inicial se tomó un porta de vidrio sobre el cual se habían depositado las nanofibras sin la aplicación de tratamiento térmico. Con ayuda de una pipeta se depositaron dos gotas de HO ultrapura sobre las fibras y se esperó al secado natural de estas.

El resultado fue una destrucción total de las fibras en la zona de estudio, por lo que no fue necesario realizar un proceso de inmersión para corroborar que las fibras sin tratar no tenían resistencia al agua.



**Figura 24.** Destrucción de fibras de PAA sin tratar al aplicar gotas de agua.

Como se puede apreciar en la imagen hay dos zonas circulares diferenciadas en las cuales se aplicó una gota de agua y las fibras desaparecieron por completo.

#### ❖ Recubrimientos PAA + tratamiento térmico.

Se comenzó por la aplicación de dos gotas de agua en puntos diferentes del recubrimiento, las cuales secaron de manera natural. Al secarse el recubrimiento se mantuvo intacto.

Una vez corroborado que el recubrimiento no desapareció con las gotas de agua se dio paso al proceso de inmersión, para ello se introdujo el porta de vidrio del apartado anterior en un vaso de precipitados con H<sub>2</sub>O ultrapura.

Tras 1 h de inmersión se retiró la muestra del vaso de precipitados y se dejó secar naturalmente. Una vez el agua se evaporó de la superficie se pudo comprobar como la parte del recubrimiento sumergida había desaparecido parcialmente.



**Figura 25.** Daño en recubrimiento de PAA tras la inmersión. Izquierda: No inmersión. Derecha: Inmersión.

En la figura se parecía como la zona de la derecha, que ha sido la sumergida en agua, sufre un clareamiento y deterioro de las fibras. Aunque la apreciación visual sea dificultosa, en el capítulo “ANÁLISIS DE RESULTADOS” se muestra el daño que han sufrido las fibras.

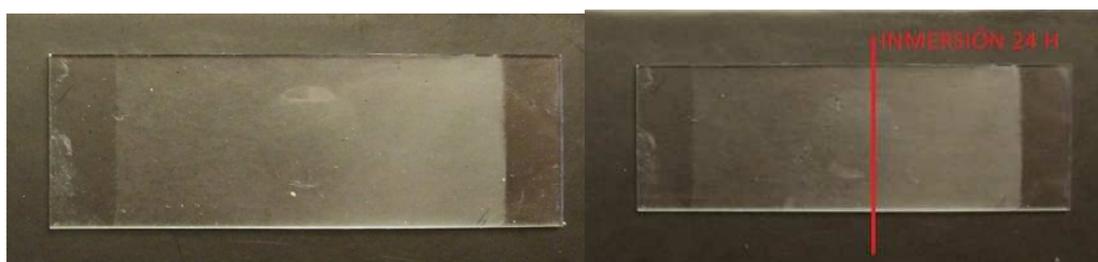
#### ❖ Recubrimiento PAA + $\beta$ -CD + tratamiento térmico.

La adición de  $\beta$ -CD tenía el objetivo de aumentar la resistencia al agua de los recubrimientos generados. Para corroborarlo se realizó el ensayo para las disoluciones que incluían  $\beta$ -CD.

El paso inicial fue igual que los anteriormente realizados, se depositaron dos gotas de agua en posiciones diferentes del recubrimiento y se esperó al secado natural. El recubrimiento se mantuvo intacto.

Tras observar que el recubrimiento resistía las gotas se llevó a cabo el ensayo de inmersión. Se introdujo el sustrato en un vaso de precipitados con H<sub>2</sub>O ultrapura y se sumergió durante 1 h. Al retirar el porta y evaporarse de manera natural el agua, se pudo comprobar como el recubrimiento había resistido la inmersión.

Se decidió realizar otra inmersión con un tiempo de 24 h para corroborar la resistencia. Tras las 24 h se retiró el porta de vidrio del vaso y se dejó secar naturalmente. Una vez el agua se evaporó se observó como el recubrimiento no se había deteriorado.



**Figura 26.** Izquierda: Probeta sin sumergir. Derecha: Probeta tras 24 h de inmersión en H<sub>2</sub>O ultrapura.

Se puede observar como tras 24 h de inmersión el recubrimiento se mantiene intacto sobre la muestra.

#### **4.6.2. Ángulo de contacto.**

Para llevar a cabo la determinación del ángulo de contacto sobre los sustratos se depositaron gotas de H<sub>2</sub>O ultrapura sobre tres puntos diferentes de la muestra, con el objetivo de realizar un promedio de los valores obtenidos y conseguir un resultado más fiable.

Tras la deposición se procedió a realizar la medida del ángulo de contacto con el equipo junto con el software “CAM 100”.

Los resultados de las medidas del ángulo de contacto se proporcionan y explican en el capítulo “ANÁLISIS DE RESULTADOS”.

#### **4.6.3. Microscopía.**

Gracias a la colaboración con la Asociación para la Industria Navarra (AIN) se pudo llevar a cabo técnicas de microscopía AFM sobre las muestras.

Mediante el microscopio óptico se puede realizar una comprobación sencilla de la deposición de las fibras sobre los sustratos. Con la microscopía de fuerza atómica (AFM) se pudo obtener la rugosidad de los recubrimientos, así como también observar la diferencia entre las disoluciones empleadas y corroborar nuevamente su correcta deposición.

Los resultados obtenidos con la microscopía se proporcionan y explican en el capítulo “ANÁLISIS DE RESULTADOS”.

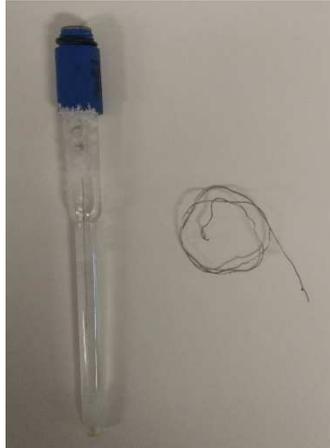
#### **4.6.4. Ensayos de corrosión.**

Con el fin de determinar la resistencia a corrosión que ofrecen los recubrimientos depositados sobre los sustratos, se sometieron a los ensayos de corrosión por picaduras y ensayo TAFEL, ensayos ampliamente utilizados en este tipo de investigaciones [38-45]. Debido a la pobre resistencia al agua que mostraron previamente algunos recubrimientos, las muestras que se caracterizaron fueron:

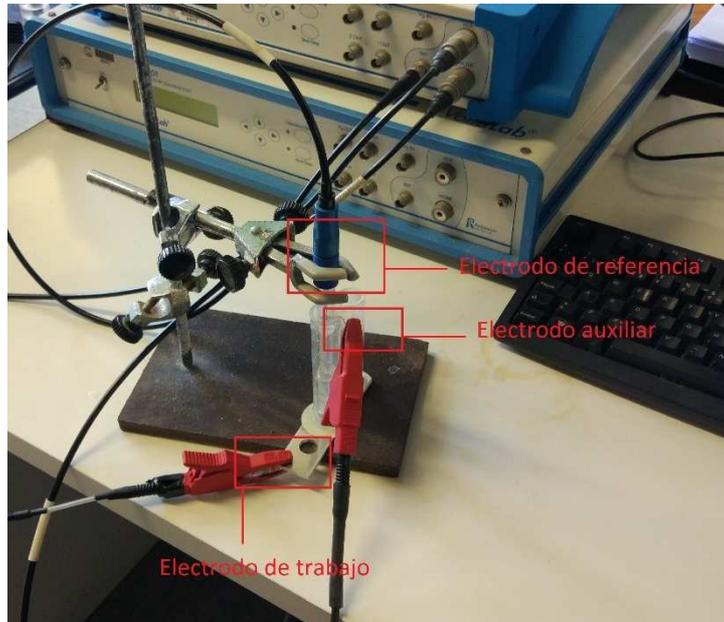
- Aleación de aluminio 6061.
- Aleación de aluminio 6061 + PAA +  $\beta$ -CD + Tratamiento térmico.
- Aleación de aluminio 6061 + PAA +  $\beta$ -CD + TiO<sub>2</sub> + Tratamiento térmico.
- Aleación de aluminio 6061 + PAA +  $\beta$ -CD + TiO<sub>2</sub> + Tratamiento térmico + PFAS.

Para realizar ambos ensayos de corrosión se utilizaron equipos potencio-dinámicos y se empleó el método de los 3 electrodos en el cual el material a analizar es el electrodo de trabajo, un hilo de platino es el electrodo auxiliar y en el electrodo de referencia hay una solución de KCl.

Ambos ensayos se realizaron sobre el mismo sustrato (para cada muestra estudiada), pero en zona diferentes.



**Figura 27.** Izquierda: Electrodo de referencia con una solución de KCl en su interior. Derecha: Hilo de platino utilizado como electrodo auxiliar.



**Figura 28.** Montaje de los 3 electrodos.

#### ❖ Ensayo de picadura.

El ensayo de picadura es un proceso que determina el comportamiento de la muestra frente a corrosión por picadura. Es un procedimiento destructivo por lo que el área donde se realice quedará inservible para otros ensayos.

Fue realizado con el software “Volta Master 4” y los parámetros que se establecieron fueron los siguientes:

- Estabilización del potencial de circuito abierto (OCP) de 20 minutos con mediciones cada 0,6 segundos.
- Área de trabajo ( $\varnothing = 8 \text{ mm}$ ) de  $0,5 \text{ mm}^2$
- Solución de NaCl 0,5M.
- Potencial de inicio de -10 mV.
- Escanear puntos cada 0,16 mV.
- Detener el ensayo si el potencial es menor de -900mV o si la corriente es menor que  $-2 \mu\text{A}$ .
- Vuelta del ciclo a los 2,5 mA.

#### ❖ Ensayo TAFEL.

El ensayo de TAFEL es un proceso con el cual se puede estudiar el comportamiento de la muestra frente a corrosión general. Es un proceso no destructivo y se llevó a cabo en el mismo sustrato que el de picadura, pero en una zona diferente. Fue realizado con el software “Nova 2.1” y los parámetros utilizados fueron los siguientes:

- Estabilización del potencial de circuito abierto (OCP) de 20 minutos.
- Área de trabajo ( $\varnothing = 8 \text{ mm}$ ) de  $0,5 \text{ mm}^2$
- Solución de NaCl 0,5M.
- Realización del ensayo desde OCP - 150 mV hasta OCP + 150 mV.
- Escaneo cada 0,0015 V/s.
- Step de 0,0025 V.

A partir de los datos y resultados obtenidos en el TAFEL se realizaron nuevamente los cálculos por el método de la resistencia de polarización, para así poder comparar ambos valores.

Los resultados de los ensayos de corrosión se proporcionan y son explicados en el capítulo “ANÁLISIS DE RESULTADOS”.

# CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE RESULTADOS

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se presentan y analizan los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas en los sustratos. Para una identificación sencilla de cada muestra en este apartado, se va a dotar a los diferentes recubrimientos de una asignación alfabética que es la siguiente:

Muestra	Asignación
Al 6061 sin recubrir	BASE
Al 6061 + PAA + tratamiento térmico	A
Al 6061 + PAA + tratamiento térmico + daño por inmersión en agua	A'
Al 6061 + PAA + $\beta$ -CD + tratamiento térmico	B
Al 6061 + PAA + $\beta$ -CD + TiO <sub>2</sub> + tratamiento térmico	C
Al 6061 + PAA + $\beta$ -CD + TiO <sub>2</sub> + tratamiento térmico + PFAS	D

**Tabla 5.** Asignación alfabética de las muestras.

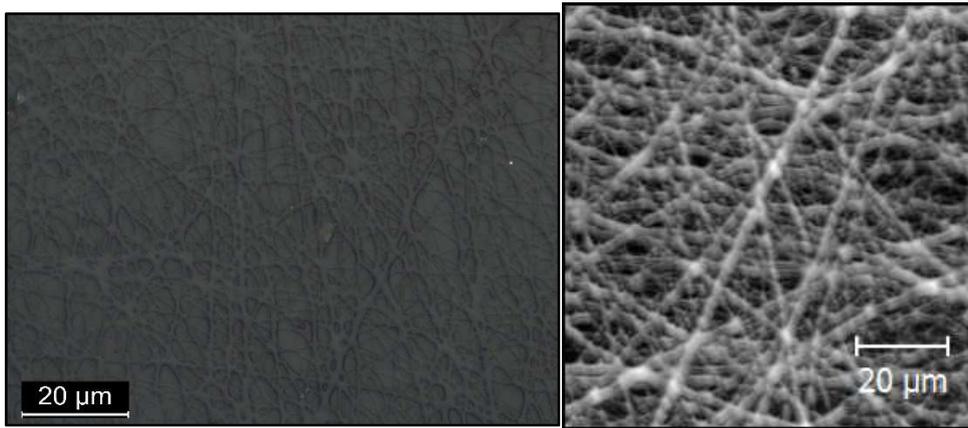
### 5.1. Microscopía

Mediante las imágenes obtenidas con el microscopio óptico se puede realizar una comprobación sencilla de que las fibras han sido depositadas sobre el sustrato.

Con el microscopio de fuerza atómica se puede observar en detalle la superficie de los recubrimientos generados y su topografía superficial.

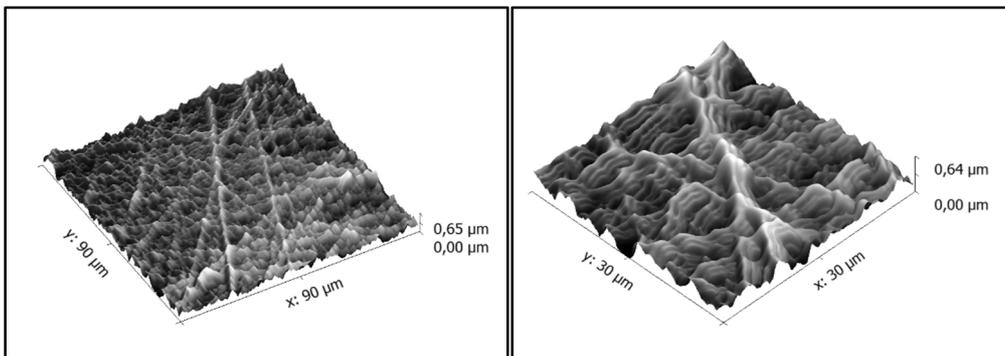
A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las diferentes muestras tras la utilización de técnicas de microscopía. Se comienzan a presentar los resultados en la siguiente cara para facilitar la comparación de imágenes.

❖ Muestra A:



**Figura 29.** Muestra A. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.

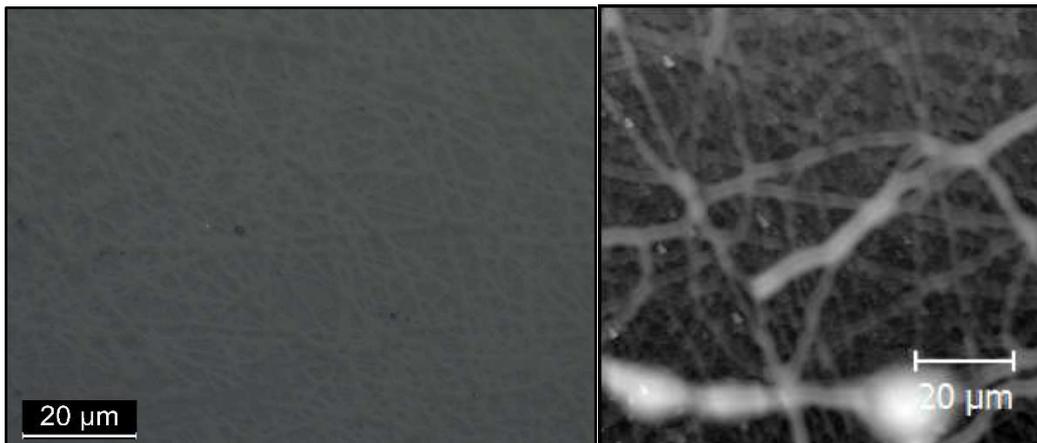
Las fibras de la muestra A se han depositado correctamente sobre el sustrato. Sin embargo, al no contener  $\beta$ -CD, el recubrimiento no presenta una alta densidad de fibras.



**Figura 30.** AFM superficial en 3D muestra A. Izquierda: 90 µm. Derecha: 30 µm.

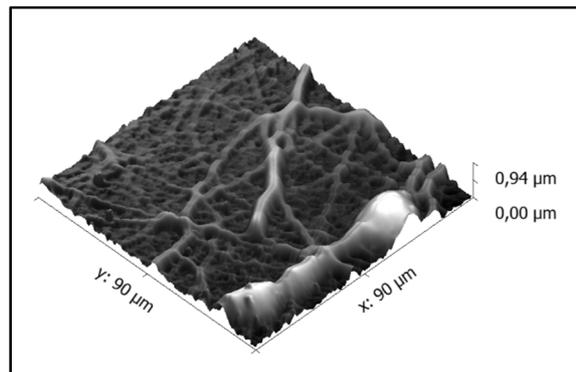
Tras la realización de las imágenes superficiales con el AFM se ratifica de nuevo la baja densidad de fibras del recubrimiento.

❖ Muestra A':



**Figura 31.** Muestra A'. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.

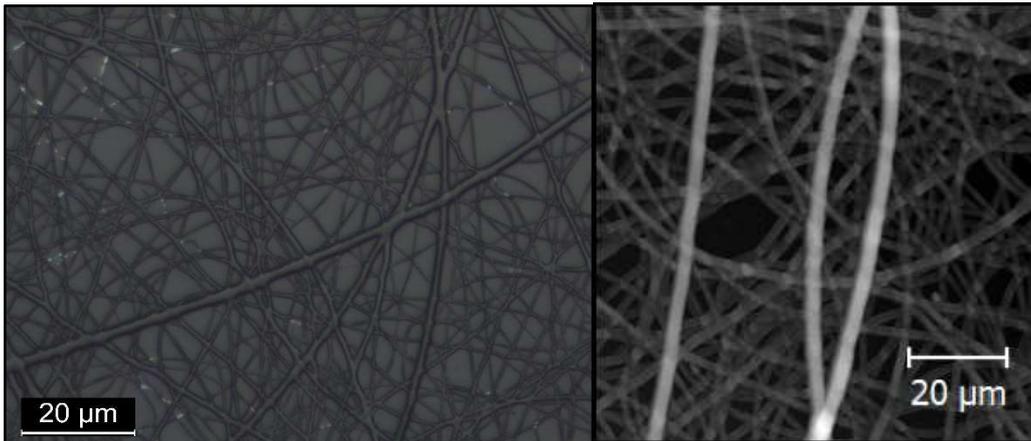
Se puede apreciar la diferencia en la densidad de fibras entre la muestra mojada A' y la muestra seca A. La muestra A' presenta una desaparición y destrucción parcial del recubrimiento.



**Figura 32.** AFM superficial en 3D muestra A' de 90 µm.

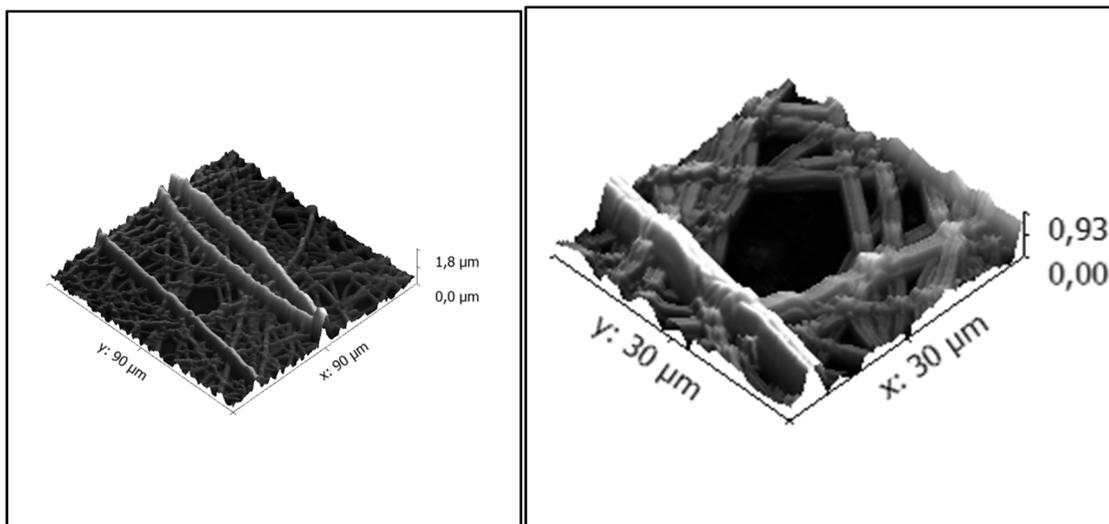
Con el AFM superficial se puede comprobar nuevamente el daño sufrido por las fibras una vez han sido inmersas en agua. Esto ratifica los resultados obtenidos visualmente en el procedimiento experimental.

❖ Muestra B:



**Figura 33.** Muestra B. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.

Las fibras han sido depositadas correctamente. Se puede observar como al añadir  $\beta$ -CD se consigue una mejorad el enlace de las fibras entre la muestra A y la B. Esto provoca un mejor recubrimiento con mayor densidad.

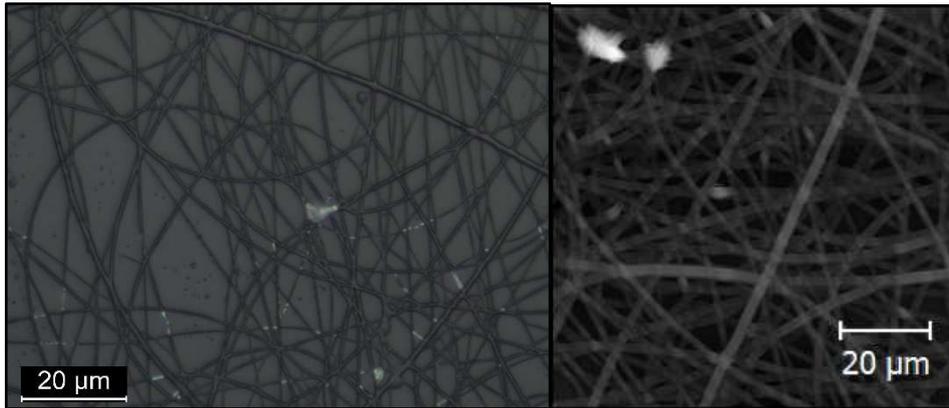


**Figura 34.** AFM superficial en 3D muestra B. Izquierda: 90 µm. Derecha: 30 µm.

Con el AFM superficial se ratifica de nuevo la mayor densidad obtenida al añadir  $\beta$ -CD.

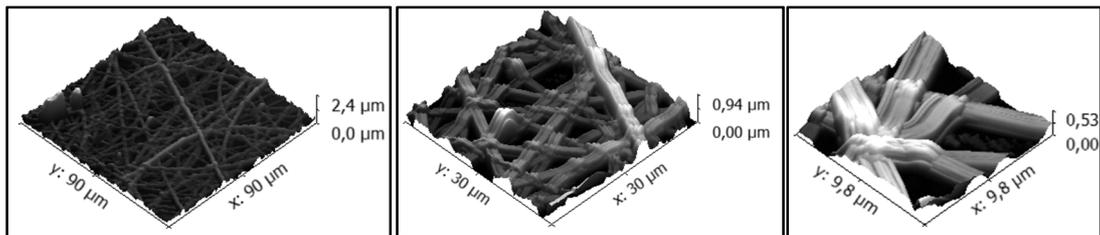
Se puede comporbar como al utilizar un colector plano las fibras están depositadas con direcciones aleatorias.

❖ **Muestra C:**



**Figura 35.** Muestra C. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.

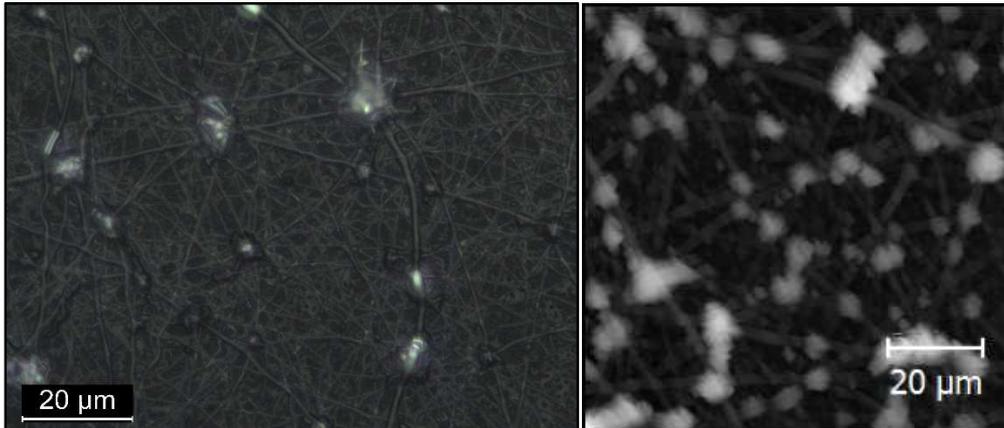
Tras la adición del inhibidor de corrosión en la muestra C, las fibras se han depositado correctamente y han formado un recubrimiento con una densidad similar al de la muestra B. En la imagen obtenida con el microscopio óptico se pueden observar zonas clareadas que pueden ser zonas de unión de fibras generadas por la  $\beta$ -CD.



**Figura 36.** AFM superficial en 3D muestra C. Izquierda: 90 µm. Centro: 30 µm. Derecha: 10 µm.

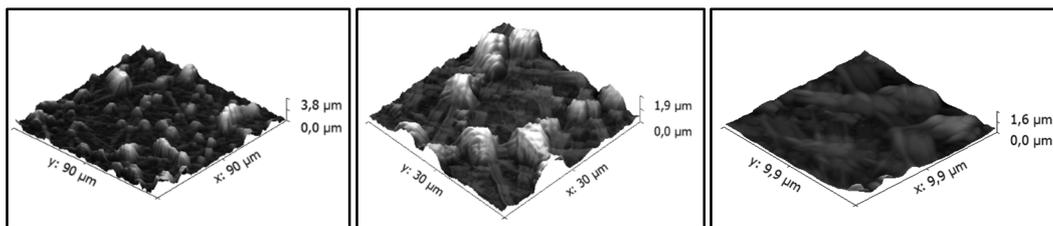
Mediante las imágenes superficiales se puede observar como aparecen pequeños puntos o bultos que pueden ser las inclusiones de los óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Sin embargo, necesitaría ser confirmado mediante una microscopía de barrido de electrones (SEM).

❖ Muestra D:



**Figura 37.** Muestra D. Izquierda: microscopio óptico. Derecha: AFM.

De nuevo se ha conseguido una correcta deposición de fibras para la muestra D. Además, este recubrimiento es el que mayor diferencia presenta con el resto, ya que ha sido sometido al tratamiento PFAS.



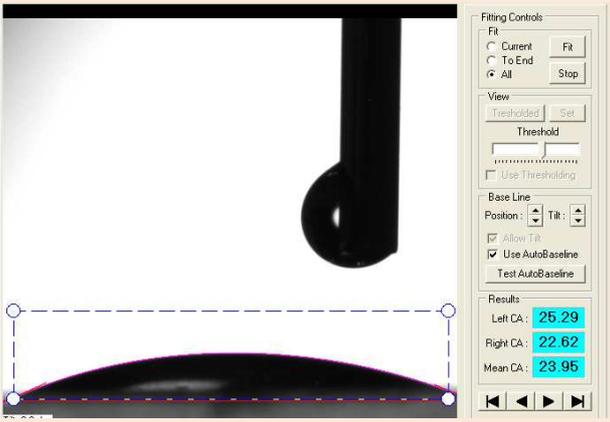
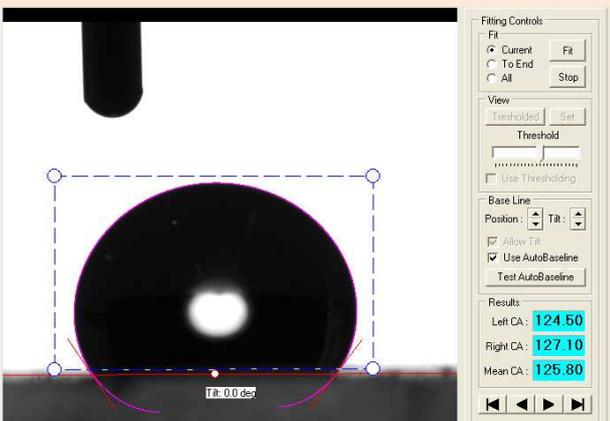
**Figura 38.** AFM superficial en 3D muestra D. Izquierda: 90 µm. Centro: 30 µm. Derecha: 10 µm.

Las imágenes de la superficie obtenidas con el AFM muestran una mayor rugosidad comparada con el resto de las muestras. Este fenómeno es el que causa la hidrofobicidad en la muestra.

## 5.2. Hidrofobicidad

Los resultados obtenidos mediante el equipo medidor de ángulo de contacto se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	Imagen	Ángulo de contacto
BASE		Medida 1 = 71,98 ° Medida 2 = 53,80 ° Medida 3 = 62,61 °  Promedio = 62,80 °
A		Medida 1 = 54,52 ° Medida 2 = 58,84 ° Medida 3 = 51,46 °  Promedio = 54,94 °
B		Medida 1 = 28,71 ° Medida 2 = 16,41 ° Medida 3 = 25,37 °  Promedio = 23,50 °

C		<p>Medida 1 = 23,95 ° Medida 2 = 21,77 ° Medida 3 = 17,23 °</p> <p>Promedio = <b>20,98 °</b></p>
D		<p>Medida 1 = 125,80 ° Medida 2 = 121,51 ° Medida 3 = 118,45 °</p> <p>Promedio = <b>121,92 °</b></p>

**Tabla 6.** Ángulos de contacto en las diferentes muestras.

La muestra BASE presenta un ángulo de contacto promedio de 62,80 °, un valor común para el aluminio. Las muestras A, B, y C presentan un ángulo de contacto inferior a la muestra sin recubrir, esto es debido a:

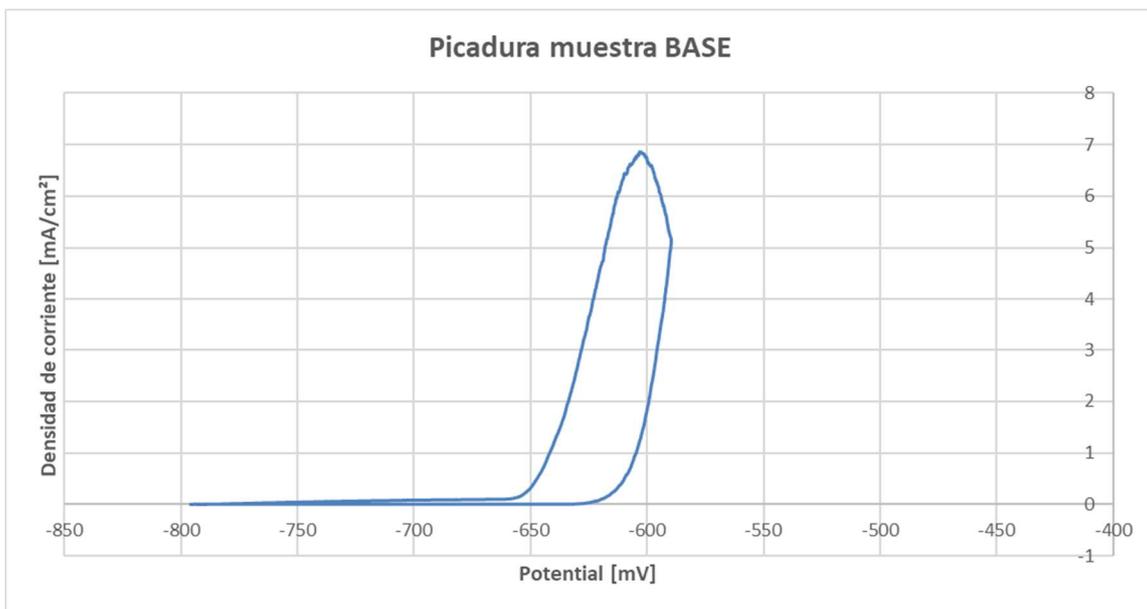
- Muestra A: Tras la adición de PAA en ángulo de contacto se ha reducido, esto es debido a que es un polímero que tiene capacidad de absorber agua, lo cual aumenta la mojabilidad.
- Muestras B y C: Al añadir  $\beta$ -CD al polímero se ha producido una disminución mayor del ángulo de contacto que en el caso de la muestra A. El efecto del PAA junto con los grupos OH que contiene la  $\beta$ -CD dan como resultado una superficie hidrofílica. La adición del inhibidor de corrosión en la muestra C no tiene efecto en el ángulo de contacto, ya que su valor y el de la muestra B son similares.

La muestra D presenta un ángulo de contacto elevado de 121,92 °. Esto corrobora que el tratamiento PFAS que fue realizado tiene la capacidad de obtener una superficie hidrofóbica a partir de una que no lo era.

### 5.3. Resultados del ensayo de corrosión por picadura

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante los ensayos de corrosión por picaduras sobre las diferentes muestras. Han sido realizados para las muestras BASE, B, C y D, siendo excluida la A por no tener resistencia al agua (corroborado con la caracterización microscópica).

La realización del ensayo sobre la muestra sin recubrir tiene como objetivo poder realizar la comparación entre el material base y los diferentes recubrimientos. La corrosión por picadura comenzará a aparecer sobre la muestra cuando aparezca el primer pico de intensidad, es decir, cuando la curva comience a levantarse.

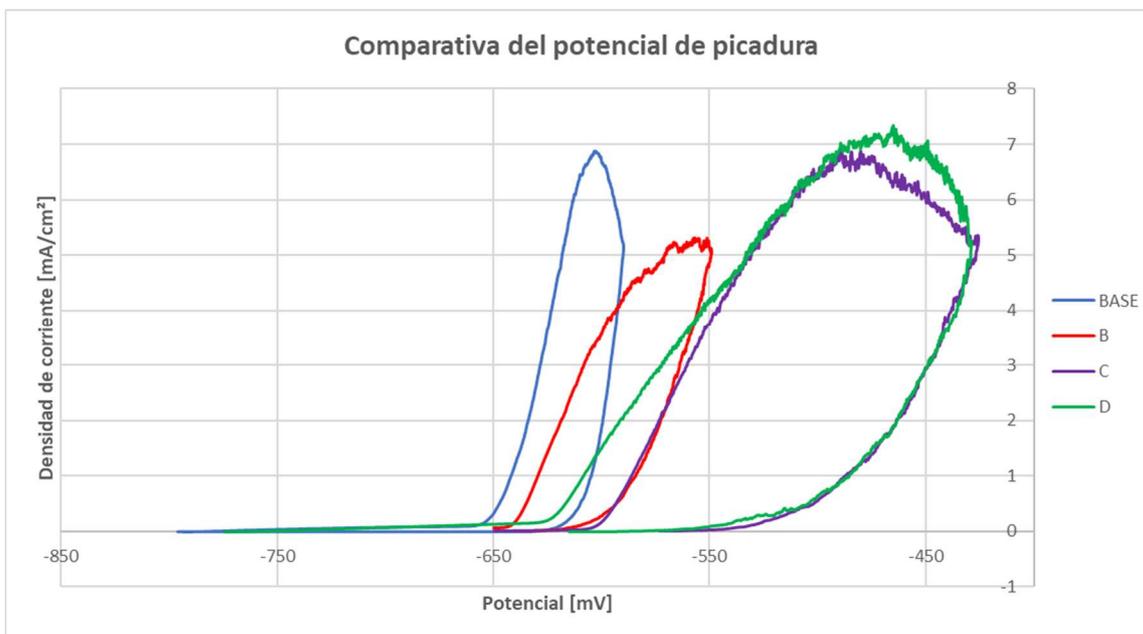


**Figura 39.** Densidad de corriente [mA/cm<sup>2</sup>] vs Potencial [mV] de la muestra BASE.

El sustrato de aluminio sin recubrir presentó un inicio de la picadura para los siguientes valores:

- Potencial = -624,25 mV
- Densidad de corriente = 0,03696 mA/cm<sup>2</sup>

En la siguiente figura se puede apreciar la diferencia entre los resultados obtenidos en los ensayos de picadura de las diferentes muestras.



**Figura 40.** Densidad de corriente [mA/cm<sup>2</sup>] vs Potencial [mV]. Comparativa entre muestra BASE, B, C y D.

Los puntos en los cuales aparece la picadura para cada muestra se representan en la siguiente tabla:

Muestra	Potencial (mV)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )
BASE	-624,25	0,03696
B	-617,29	0,03868
C	-532,68	0,08800
D	-549,62	0,09914

**Tabla 7.** Parámetros con los que se produjo la picadura sobre las diferentes muestras.

La muestra B sufre picadura en un punto similar al de la muestra sin recubrir, por lo que no se consigue una mejoría de la resistencia a este tipo de corrosión.

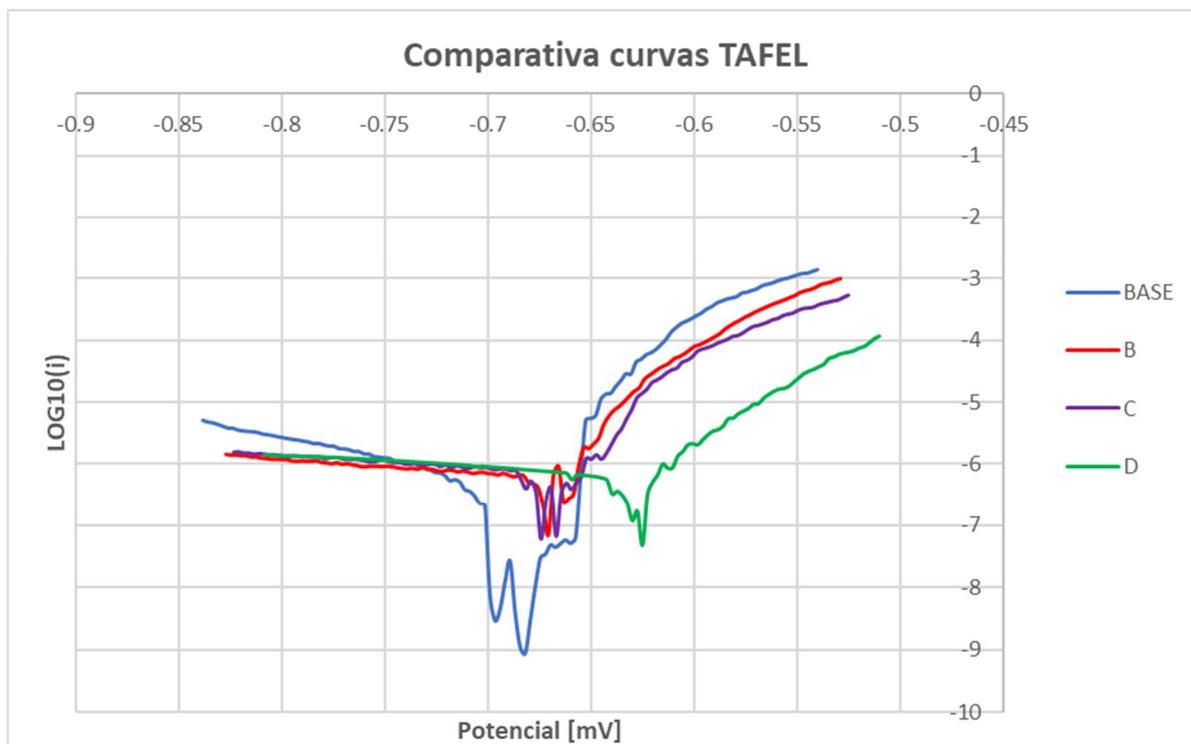
La muestra C presenta un potencial de picadura de -532,68 mV. Aproximadamente 100 mV por encima de la muestra BASE. Esto indica que el inhibidor que ha sido añadido consigue una mejoría de la resistencia frente a picaduras.

La muestra D, con un potencial de -549,62 mV, presenta una mejoría de aproximadamente 75 mV. De nuevo la acción del inhibidor provoca un aumento de la resistencia. Sin embargo, el resultado no es el esperado. Al haber estado sometida a un tratamiento de hidrofobicidad se esperaba obtener un mejor resultado que el de la muestra C.

#### 5.4. Resultados del ensayo de corrosión general (TAFEL)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre las diferentes muestras de los ensayos TAFEL que se efectuaron para caracterizar la resistencia a la corrosión general. El ensayo ha sido realizado para las muestras BASE, B, C y D. no se ha realizado para la A ya que no presenta resistencia al agua (corroborado con la caracterización microscópica).

La realización del ensayo sobre la muestra sin recubrir tiene como objetivo poder realizar la comparación entre el material base y los diferentes recubrimientos.



**Figura 41.** LOG10(i) vs Potencial [mV]. Comparativa de las curvas TAFEL de las muestras BASE, B, C y D.

Las curvas TAFEL de las muestras con recubrimientos B, C, y D están desplazadas más a la derecha, lo que significa que sufrirán menos corrosión que la muestra BASE. Con dichas curvas y el software "Nova 2.1" se pueden obtener los parámetros relativos a cada muestra analizada. Sus cálculos están representados en el apartado "ANEXOS: CÁLCULOS DE CORROSIÓN". Se proporcionan en la siguiente tabla:

Muestra	Velocidad de corrosión (mm/año)	Intensidad de corrosión	Constante anódica (V/dec)	Constante catódica (V/dec)
BASE	0,0138	6,383E-07	0,0428	0,1440
B	0,0060	2,789E-07	0,0222	0,0376
C	0,0043	1,998E-07	0,0287	0,0311
D	0,0059	2,751E-07	0,0394	0,0330

**Tabla 8.** Comportamiento frente a corrosión general de las diferentes muestras. Curvas TAFEL.

Los parámetros obtenidos corroboran lo anteriormente mencionado y demuestran el efecto positivo de los recubrimientos. Las muestras que contienen recubrimientos (B, C, D) tienen menor velocidad de corrosión que las muestra sin recubrir (BASE).

Según los datos aportados por las curvas, la muestra D es la que mejor resistencia frente a la corrosión debería presentar. Sin embargo, al realizar la comparación entre los datos obtenidos se observa que la muestra D presenta una velocidad de corrosión de 0,0059 mm/año, mientras que la de la muestra C es la que mejor comportamiento tiene con una velocidad de corrosión de 0,0043 mm/año. Este resultado corrobora como la adición del inhibidor mejora la resistencia a corrosión de los recubrimientos.

Con las constantes anódicas y catódicas que se han obtenido se pueden calcular los datos de velocidad de corrosión e intensidad de corrosión mediante el método de la resistencia de polarización. Tras los cálculos se obtuvieron los siguientes valores:

Muestra	Velocidad de corrosión (mm/año)	Intensidad de corrosión
BASE	0,0029	1,362E-07
B	0,0109	5,086E-07
C	0,0048	2,266E-07
D	0,0093	4,336E-07

**Tabla 9.** Comportamiento frente a corrosión general de las diferentes muestras. Método de la resistencia de polarización.

La muestra BASE presenta una velocidad de corrosión de 0,0029mm/año, valor menor que el caso anterior y un valor bajo comparado con los que suele presentar el aluminio normalmente. Este resultado ha podido salir erróneo al ser obtenido con la resistencia de polarización ya que hay una dispersión elevada de datos en la curva TAFEL

El resto de muestras B, C y D presentan unos valores superiores a los de la comprobación por TAFEL. Sin embargo, se mantienen unas bajas velocidades de corrosión y el recubrimiento que mejor se comporta es el de la muestra C con una velocidad de 0,0048 mm/año, similar al caso TAFEL.

# CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

## 6. CONCLUSIONES

Tras el estudio realizado se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- ❖ La correcta elección de los parámetros en la técnica de electrospinning es fundamental para poder generar recubrimientos. Una pequeña variación en ellos puede producir que las fibras no se depositen correctamente sobre el sustrato, obteniendo recubrimientos de menor calidad.
- ❖ Para poder generar recubrimientos funcionales con ácido poliacrílico (PAA) es necesaria la adición de beta-ciclodextrina ( $\beta$ -CD) a la disolución, con el fin de dotarlos de resistencia al agua.
- ❖ Todos los recubrimientos creados mejoran la resistencia a corrosión general y frente a picaduras de las muestras de aluminio. Los que tienen el inhibidor de corrosión añadido ( $\text{TiO}_2$ ) aportan mayor protección que el resto.
- ❖ Los resultados de resistencia a corrosión obtenidos en los recubrimientos sometidos a un tratamiento PFAS no han sido los esperados. La muestra con  $\text{TiO}_2$  + PFAS ha presentado peores resultados que la que solo contiene  $\text{TiO}_2$ . Lo esperado es que esto hubiese sucedido a la inversa. Puede que haya que trabajar en técnicas más eficientes de deposición química (PFAS) para obtener la mejoría deseada.

## CAPÍTULO 7: LÍNEAS FUTURAS Y CONTRIBUCIONES

### 7.1. LÍNEAS FUTURAS

Como líneas futuras en este estudio para intentar mejorar los resultados obtenidos se proponen las siguientes:

- ❖ Una combinación de la técnica de electrospinning con el resto de técnicas habitualmente utilizadas para la generación de recubrimientos como el proceso sol gel o la técnica Layer-by-Layer (LbL).
- ❖ Utilización de otros inhibidores de corrosión como pueden ser los óxidos de grafeno (GO), óxidos de cinc (ZnO) u óxidos de cerio (CeO<sub>2</sub>). Además, estudiar los efectos producidos si en una misma disolución polimérica se incluyen diferentes tipos de inhibidores.

## 7.2. CONTRIBUCIONES



**Salamanca, del 4 al 6 de julio de 2018**

Este trabajo ha sido aceptado en la decimoquinta edición del Congreso Nacional de Materiales (CNMAT) que se celebrará en Salamanca del 4 al 6 de julio de 2018.

El abstract o resumen que fue enviado al CNMAT 2018 Fue el siguiente:

### **Corrosion protection of aluminium alloys by using wet-chemistry techniques**

In this work, it is proposed novel coatings obtained by wet-chemistry technologies such as sol-gel process, Layer-by-Layer (LbL) assembly and electrospinning technique with the main aim to improve the corrosion protection of metallic substrates [1-3]. These techniques offer several advantages such as a high versatility, flexibility and easiness to fabricate nanostructured thin-films onto substrates with complex geometries. In this work, a wide range of deposition parameters are evaluated such as number of dips, immersion time or electrospinning voltage to optimize the effectiveness of the resultant nanocoatings. In order to improve the corrosion protection, metal oxide corrosion inhibitors (mostly ZnO, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) have been successfully incorporated into the matrices obtained by the different deposition techniques [4, 5]. The surface morphology has been determined by using atomic force microscopy, scanning electron microscopy and water contact angle. Finally, the corrosion resistance of the nanocoatings has been determined by using potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy.

References:

- (1) Maeztu, J. D.; Rivero, P. J.; Berlanga, C.; Bastidas, D. M.; Palacio, J. F.; Rodriguez, R. Effect of Graphene Oxide and Fluorinated Polymeric Chains Incorporated in a Multilayered Sol-Gel Nanocoating for the Design of Corrosion Resistant and Hydrophobic Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 419, 138-149.
- (2) Covelo, A.; Genescá, J.; Barba, A.; Menchaca, C.; Uruchurtu, J.; Hernández, M. Corrosion Behavior of Hybrid Sol-Gel Films Reinforced with Electrospun Nanofibers. *Solid State Phenomena* **2015**, 227, 119-122.

- (3) Zhu, Y.; You, X.; Ren, J.; Zhao, Z.; Ge, L. Self-Healing Polyelectrolyte Multilayered Coating for Anticorrosion on Carbon Paper. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *493*, 342-348.
- (4) Liu, X.; Gu, C.; Wen, Z.; Hou, B. Improvement of Active Corrosion Protection of Carbon Steel by Water-Based Epoxy Coating with Smart CeO<sub>2</sub> nanocontainers. *Prog Org Coatings* **2018**, *115*, 195-204.
- (5) Radwan, A. B.; Mohamed, A. M. A.; Abdullah, A. M.; Al-Maadeed, M. A. Corrosion Protection of Electrospun PVDF-ZnO Superhydrophobic Coating. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *289*, 136-143.

### Abstract acceptance letter CNMAT 2018

Ref: 245

Pedro J. Rivero

Dear Dr. Rivero,

We are contacting you on behalf of the Scientific Committee of the **XIV Congreso Nacional de Materiales and Iberian Meeting on Materials Science**, that will be held in Salamanca, July 4-7 2018, in order to confirm the status of the submitted abstracts.

Below you will find the details of your abstract and the result of the review. Remember to check all your data:

Title	Corrosion protection of aluminium alloys by using wet-chemistry techniques
Paper number	207
Abstract Status	Aceptado / Accepted
Presentation Type	Poster presentation
Symposium	Advanced corrosion protection strategies
Session Details	
Presenting Author	D. David Yurrita Afilaciones: Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales (IMEM), Universidad Pública De Navarra

We will contact you to inform you about your session details shortly.

For further information, please do not hesitate to contact us.

Best regards,

**Figura 42.** Aceptación del trabajo en el CNMAT 2018.

# CAPÍTULO 8: REFERENCIAS

## 8. REFERENCIAS

- [1] Dr. Carlos Berlanga Labari, Dr. Pedro José Rivero Fuente “Importancia industrial de la corrosión”. Asignatura Metalurgia y Metalotecnia del Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales (2017).
- [2] NACE. “Corrosion costs and preventive strategies in the United States”, 2018. Recuperado de: <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>
- [3] Almeida, E. Surface Treatments and Coatings for Metals. A General Overview. 1. Surface Treatments, Surface Preparation, and the Nature of Coatings. *Ind Eng Chem Res* **2001**, *40*, 3-14.
- [4] Cole, I. S. In *Smart coatings for corrosion protection: An overview*; Handbook of Smart Coatings for Materials Protection; 2014; pp 29-55.
- [5] Ferreira, M. G. S.; Zheludkevich, M. L.; Tedim, J.; Yasakau, K. A. In *Self-healing nanocoatings for corrosion control*; Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials; 2012; pp 213-263.
- [6] Fuerbeth, W. New Coatings for Corrosion Protection using Nanoparticles Or Nanocapsules. *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.* **2015**, 2015-January.
- [5] Lyon, S. B.; Bingham, R.; Mills, D. J. Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings: What we Know and what we would Like to Know. *Prog Org Coatings* **2017**, *102*, 2-7.
- [7] Song, G. Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloys. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 563-586.
- [8] Tucker, R. C. In *In An overview of alternative coatings for wear and corrosion resistance*; Proceedings of the International Thermal Spray Conference; 1998; Vol. 1, pp 103-109.
- [9] Sill, T. J.; von Recum, H. A. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials* **2008**, *29*, 1989-2006.
- [10] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Rodríguez, Y.; Corres, J. M.; Arregui, F. J.; Matías, I. R. An Antibacterial Submicron Fiber Mat with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles. *J Appl Polym Sci* **2012**, *126*, 1228-1235.
- [11] Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J. Electrostatics* 1995, *35*, 151-160.
- [12] Greiner, A.; Wendorff, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 5670-5703.

- [13] Huang, Z. -.; Zhang, Y. -.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and their Applications in Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223-2253.
- [14] Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Eng.* 2006, *12*, 1197-1211.
- [15] Fhallonw Cabrera Linares, "Diseño de recubrimientos nanoestructurados para la protección de aleaciones de aluminio." Trabajo Fin de Master UPNA, junio 2017.
- [16] Encyclopedia Britannica. "Titanium dioxide", 2018. Recuperado de: <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>
- [17] Atta, N. F.; El Fatah, M. A. A.; Galal, A. Effect of Titania Nanoparticles Loading in Sol-Gel Films for Corrosion Protection of Aluminum AA2024-T3 Alloy in 3.5% Sodium Chloride Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 1625-1641.
- [18] Liberini, M.; De Falco, G.; Scherillo, F.; Astarita, A.; Commodo, M.; Minutolo, P.; D'Anna, A.; Squillace, A. Nano-TiO<sub>2</sub> coatings on Aluminum Surfaces by Aerosol Flame Synthesis. *Thin Solid Films* **2016**, *609*, 53-61.
- [19] Parsa, M.; Hosseini, S. M. A.; Hassani, Z.; Jamalizadeh, E. Corrosion Protective Properties of Coatings Doped with Inhibitors. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2014**, *61*, 416-422.
- [20] Parsa, M.; Hosseini, S. M. A.; Jamalizadeh, E.; Saheb, V. Preparation and Corrosion Protective Properties of Titania-Containing Modified Self-Assembled Nanophase Particle (TMSNAP) Sol-Gel on AA2024 Aluminum Alloy. *Mater. Corros.* **2013**, *64*, 821-830.
- [21] Shao, W.; Nabb, D.; Renevier, N.; Sherrington, I.; Fu, Y.; Luo, J. Mechanical and Anti-Corrosion Properties of TiO<sub>2</sub>nanoparticle Reinforced Ni Coating by Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, D671-D676.
- [22] Shao, W.; Nabb, D.; Renevier, N.; Sherrington, I.; Luo, J. K. In *In Mechanical and corrosion resistance properties of TiO<sub>2</sub>nanoparticles reinforced Ni coating by electrodeposition*; IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2012; Vol. 40.
- [23] Zakaria, M. B.; Elmorsi, M. A.; Ebeid, E. -. M. Nanostructured TiO<sub>2</sub> Coated Stainless Steel for Corrosion Protection. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 9215-9222.
- [24] Zheludkevich, M.; Ferreira, M.; Poznyak, S. In *In Self-healing corrosion protection coatings with nanocontainers of corrosion inhibitors*; Proceedings of the International Conference on Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, NANOMEETING 2007 - Reviews and Short Notes; 2007; , pp 380-383.

- [25] Sigma Aldrich. "Poly (acrylic acid)", 2018. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323667?lang=es&region=ES>
- [26] Alfonso Manuel Pineda Rey. "Utilidades de las ciclodextrinas y derivados en el campo farmacéutico". Trabajo Fin de Grado Universidad de Sevilla, julio 2017. Recuperado de: <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/65325/Utilidad.pdf?sequence=1>
- [27] Quiminet. "Qué es la ciclodextrina", 2018. Recuperado de: <https://www.quiminet.com/articulos/que-es-la-ciclodextrina-32038.htm>
- [28] Sigma Aldrich. "Beta Cyclodextrin", 2018. Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/betacyclodextrin113498758539911?lang=es&region=ES>
- [29] Lopez-Torres, D.; Elosua, C.; Hernaez, M.; Goicoechea, J.; Arregui, F. J. From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces by Means of Polymeric Layer-by-Layer Films. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 1081-1086.
- [30] Celia, E.; Darmanin, T.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. Recent Advances in Designing Superhydrophobic Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *402*, 1-18.
- [31] Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Non-Adhesion, Energy, Green Engineering. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2009, *14*, 270-280.
- [32] Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L. Bioinspired Surfaces with Special Wettability. *Acc. Chem. Res.* 2005, *38*, 644-652.
- [33] Cao, Z. -.; Wang, J.; Qiu, P.; Yang, F.; Wang, S.; Liu, G.; Zhong, H. Hydrophobic Coatings for Improving Corrosion Resistance of Manganese Substrate. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, *347*, 235-244.
- [34] Qian, Z.; Wang, S.; Ye, X.; Liu, Z.; Wu, Z. Corrosion Resistance and Wetting Properties of Silica-Based Superhydrophobic Coatings on AZ31B mg Alloy Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *453*, 1-10.
- [35] Zhu, J. A Novel Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Substrate. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *447*, 363-367.
- [36] Sigma Aldrich. "1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane", 2018. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/658758?lang=es&region=ES>

- [37] Radwan, A. B.; Mohamed, A. M. A.; Abdullah, A. M.; Al-Maadeed, M. A. Corrosion Protection of Electrospun PVDF-ZnO Superhydrophobic Coating. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *289*, 136-143.
- [38] Cui, M.; Xu, C.; Shen, Y.; Tian, H.; Feng, H.; Li, J. Electrospinning Superhydrophobic Nanofibrous Poly(Vinylidene Fluoride)/stearic Acid Coatings with Excellent Corrosion Resistance. *Thin Solid Films* **2018**, *657*, 88-94.
- [39] Firouzi, A.; Del Gaudio, C.; Lamastra, F. R.; Montesperelli, G.; Bianco, A. Electrospun Polymeric Coatings on Aluminum Alloy as a Straightforward Approach for Corrosion Protection. *J Appl Polym Sci* **2015**, *132*.
- [40] Kim, J.; Mousa, H. M.; Park, C. H.; Kim, C. S. Enhanced Corrosion Resistance and Biocompatibility of AZ31 mg Alloy using PCL/ZnO NPs Via Electrospinning. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *396*, 249-258.
- [41] Radwan, A. B.; Mohamed, A. M. A.; Abdullah, A. M.; Al-Maadeed, M. A. In *In Superhydrophobic and corrosion behavior of electrospun PVDF-ZnO coating*; ECS Transactions; 2015; Vol. 64, pp 57-67.
- [42] Santhosh, S.; Balasivanandha Prabu, S. Nano Hydroxyapatite-Polysulfone Coating on Ti-6Al-4V Substrate by Electrospinning. *Int. J. Mater. Res.* **2013**, *104*, 1254-1262.
- [43] Zhao, Y.; Xing, C.; Zhang, Z.; Yu, L. Superhydrophobic polyaniline/polystyrene micro/nanostructures as Anticorrosion Coatings. *React Funct Polym* **2017**, *119*, 95-104.
- [44] Zhao, Y.; Zhang, Z.; Yu, L. Corrosion Protection of Carbon Steel by Electrospun Film Containing Polyaniline Microfibers. *React Funct Polym* **2016**, *102*, 20-26.
- [45] Zhao, Y.; Zhang, Z.; Yu, L.; Jiang, T. Hydrophobic polystyrene/electro-Spun Polyaniline Coatings for Corrosion Protection. *Synth. Met.* **2017**, *234*, 166-174.

# ANEXO: CÁLCULOS DE CORROSIÓN

## CÁLCULOS DE CORROSION

### ❖ Muestra BASE:

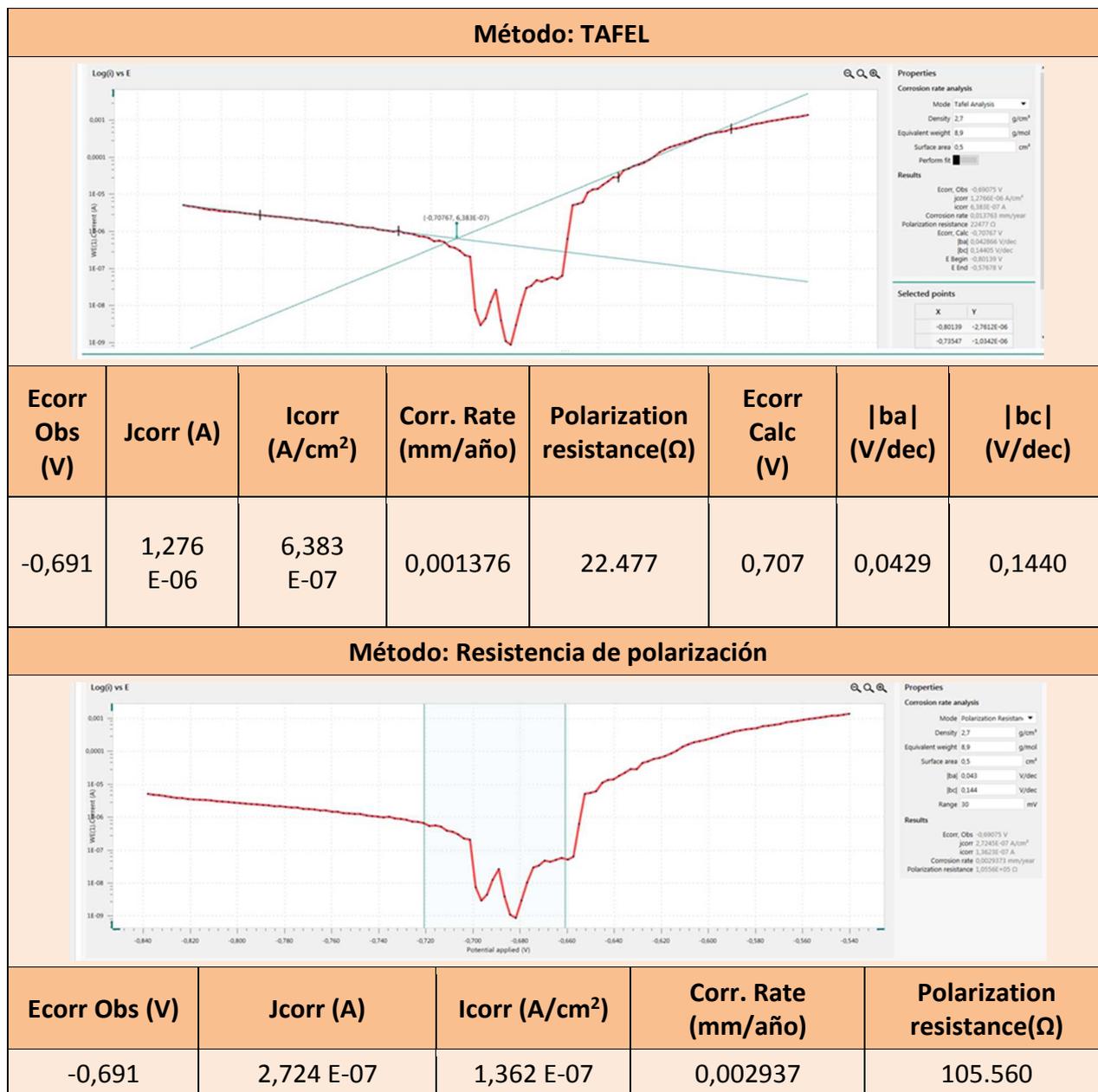
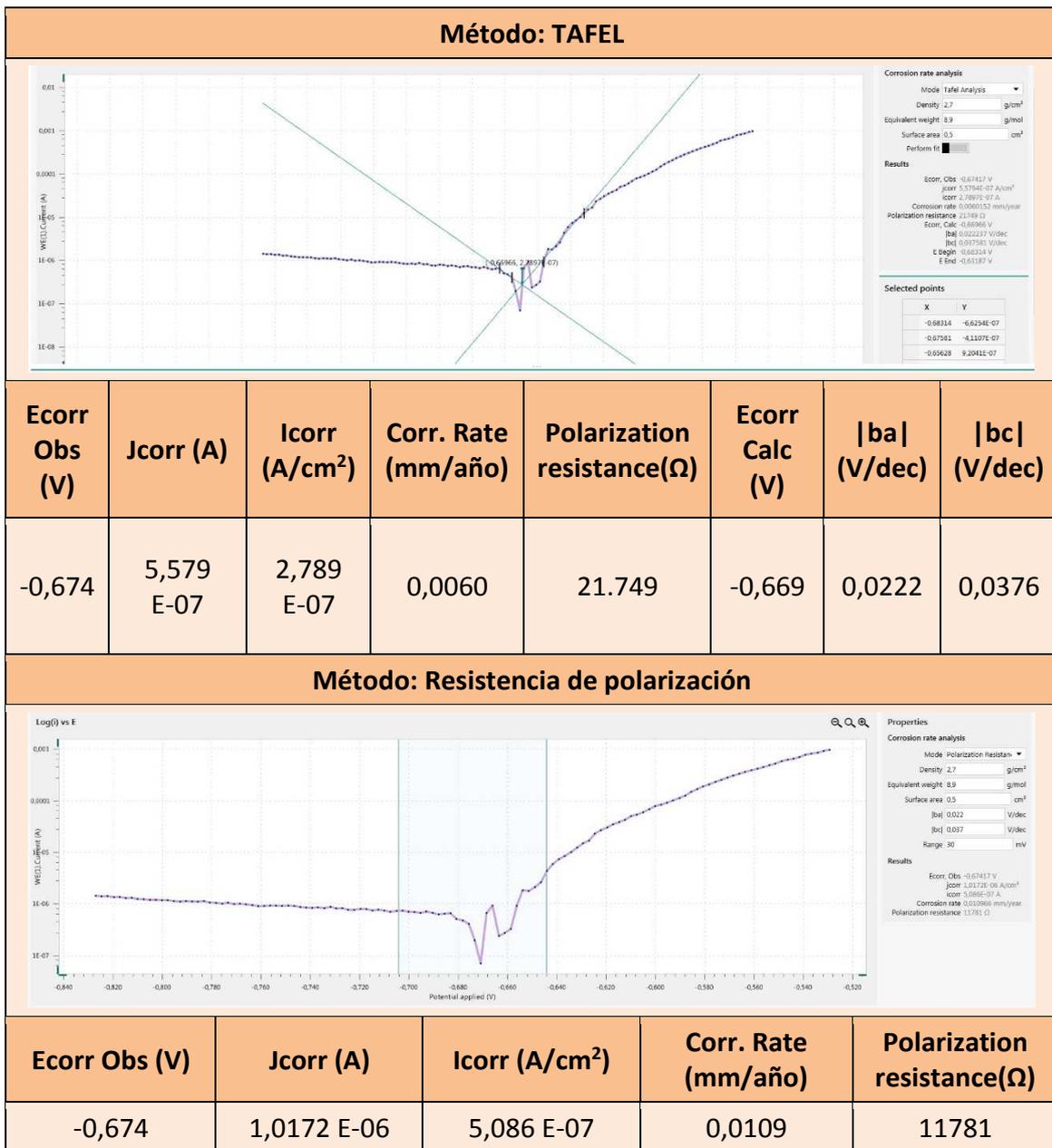


Tabla 10. Cálculos de corrosión muestra BASE.

❖ Muestra B:



**Tabla 11.** Cálculos de corrosión muestra B.

❖ Muestra C:

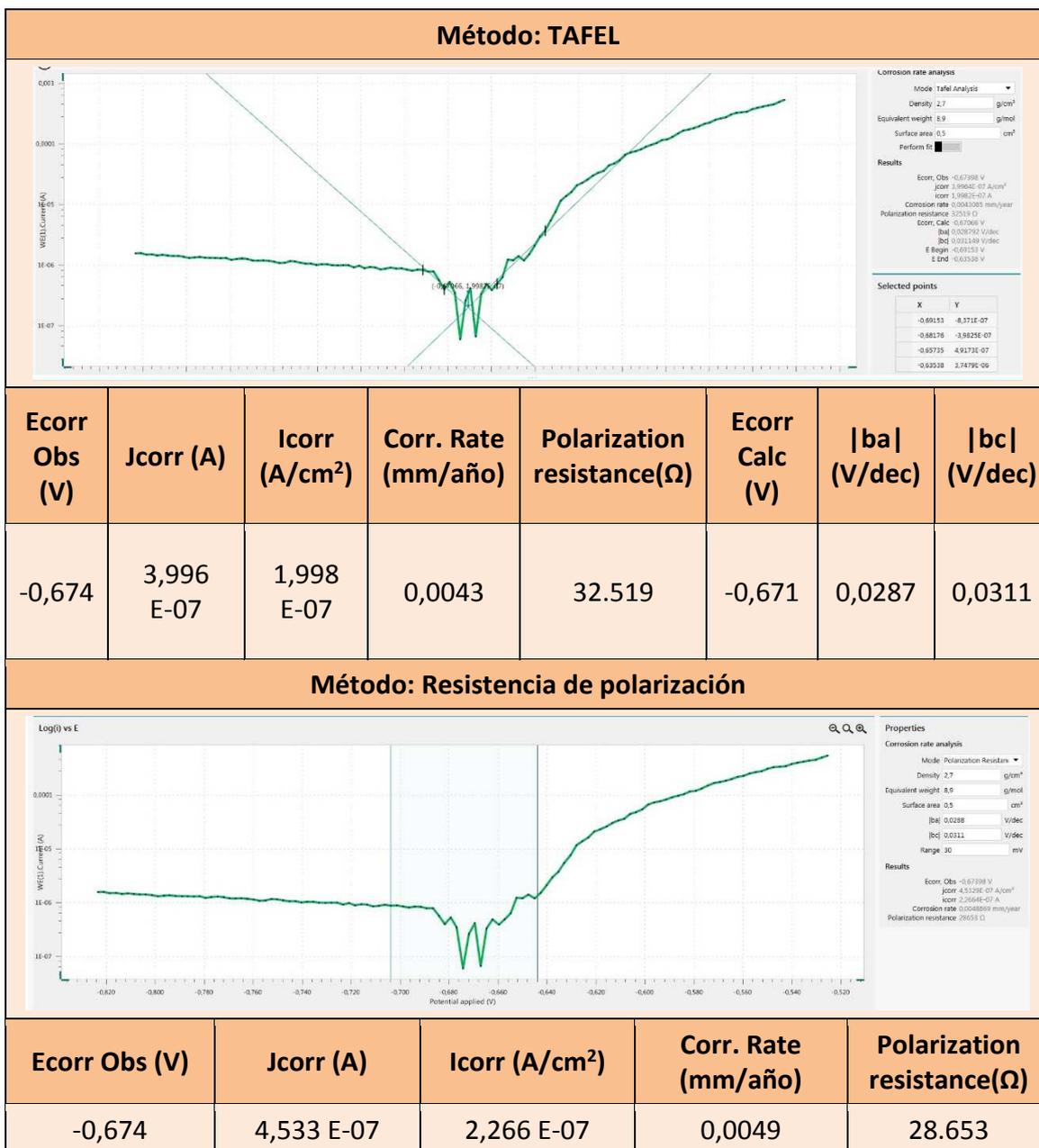


Tabla 12. Cálculos de corrosión muestra C.

❖ Muestra D:

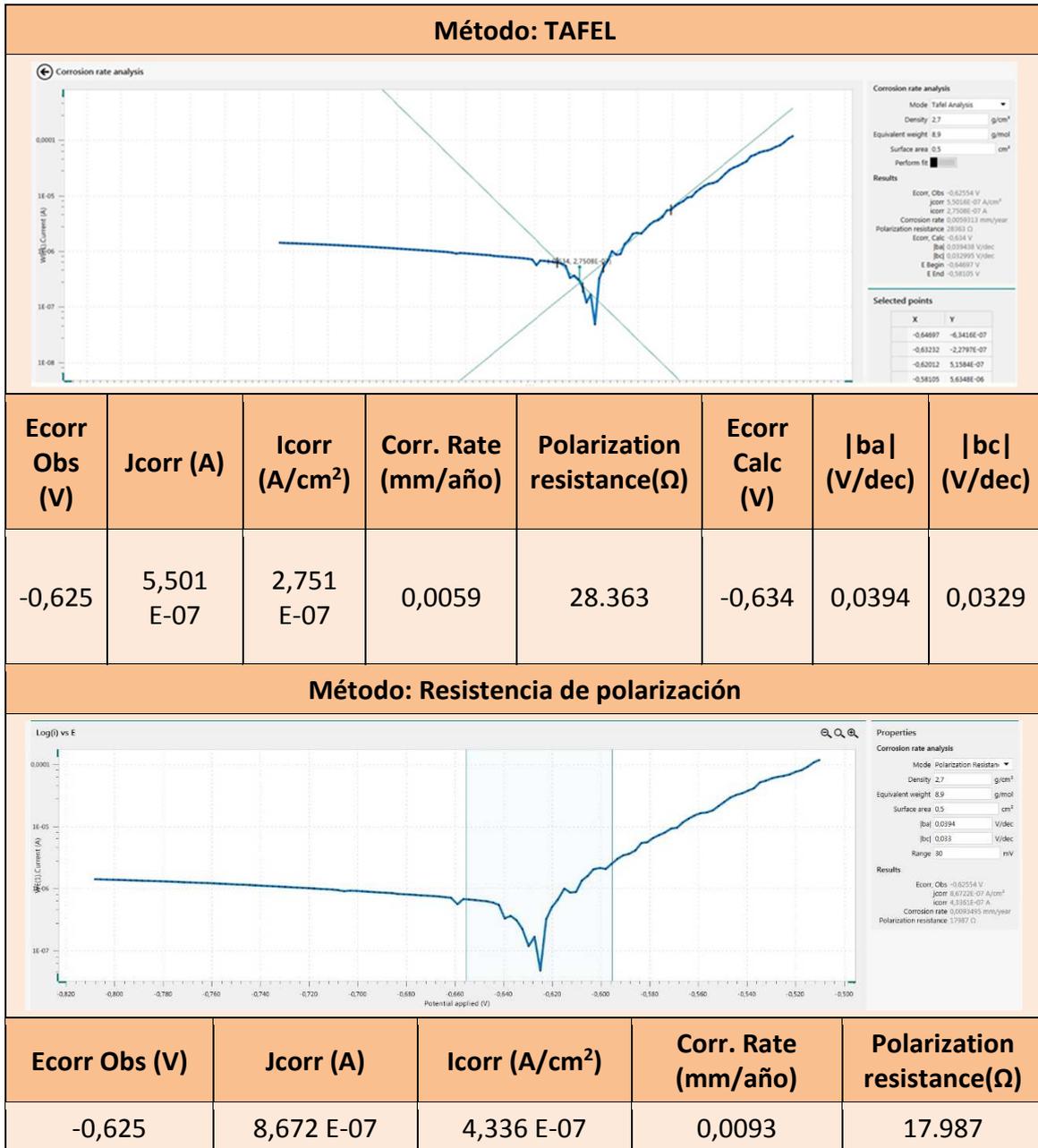


Tabla 13. Cálculos de corrosión muestra D.