



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Hidrofobicitat en metalls modificats superficialment

Ana Maria Escobar Romero



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència Reconeixement- SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia Reconocimiento - SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.

This doctoral thesis is licensed under the Creative Commons Attribution-NoDerivatives 4.0. Spain License.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Programa de Doctorat: Enginyeria i Ciències Aplicades

Hidrofobicitat en metalls modificats superficialment

Ana Maria Escobar Romero

Directora:

Dra. Núria Llorca Isern

Departament de Ciència dels Materials i Química Física

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

Barcelona, Setembre 2018

Als meus pares,
a la meva germana,
a Felipe i
al Nil

Jo tinc sobretot por de la por. No voldria que per causa de la por deixés de mantenir
les meves conviccions, la meva fe, el meu compromís...

El problema no és tenir por, el problema és deixar-se endur per la por.

Pere Casaldàliga

AGRAÏMENTS

Aquesta tesi és el recull de la feina feta durant molts anys, en aquest temps he conegut molta gent que de diferents maneres m'ha ajudat a fer aquest camí, és molt difícil posar nom a totes, així que si alguna vegada em vas ajudar, escoltar o aconsellar, t'ho agraeixo de tot cor.

La primera persona a la que he d'agrair que a dia d'avui estigui escrivint aquestes línies és la meva directora de tesi, la Dra Núria Llorca Isern, per acollir-me quan estava perduda i ser incansable, sempre disposada a donar suport i inspiració, aconsellant i de vegades corregint. Als meus companys de laboratori, que en aquests anys han estat molts, aquest treball ha estat possible, per les idees, per l'ajut, pels cafès, per escoltar i donar resposta, Désirée, Anna, Oriol, Isa, Alisiya, Roger. També cal destacar l'ajut de l'Esther Vilalta, fent factible el que no aconseguies i inventant mil maneres de fer les coses, el Dr Joan Vinyals, obrint-me el món dels materials en aquelles llargues tardes de tutoria de química, on ets, segur que estàs amb mig somriure i un cigar a la boca, a la resta de professors del meu grup d'investigació *Caracterització i Processos en Ciència dels Materials*, el Toni, la Montse i el Pere, sempre atents per ajudar.

Un agraïment al personal de les unitats de SEM, de DRX, d'IR, d'AFM i de XPS dels Centres Científics i Tecnològics de la UB (CCiTUB) pel seu assessorament i ajuda.

La meva escapada a *Diopma* em va ajudar a infiltrar-me entre ells, compartint dinars per no perdre'm en el serial de la setèima, encara que també em van ajudar a obrir la ment en les interessants discussions sobre els polímers i els ceràmics que vàrem compartir, Joan, Esther, Ricardo, Padi, Àlex, Jaume, Sergio, Adela i d'altres.

Cal fer menció especial a mis niñas ub, Cris, Jessica i Maria, m'heu ajudat tant! El millor que va sortir d'aquell màster va ser la vostra amistat, contra viento y marea, resistim i heu estat font d'inspiració i de força, perquè no sempre vaig pensar que aconseguiria acabar, i vosaltres sempre heu estat en el moment i en el lloc que necessitava.

He deixat pel final el més difícil d'escriure, aquest treball està dedicat als meus pares, que mai es van conformar amb l'aprobat i sempre van exigir l'excel·lència, era la meva feina, em deien, i era veritat, però sempre donant exemple, sent coherents i amb principis, disposats a escoltar i ajudar, és tan difícil ser mare després de vosaltres... La meva germana també té la seva part, sempre amb la seva capacitat per arribar al tot de qualsevol cosa. I a tú Felipe, per no deixar-me caure en els moments difícils, quan les coses no sortien, quan el temps passava i els resultats no arribaven, quan les idees s'havien esgotat, sempre em deies que no desistís, que t'havia de jubilar...

A tots gràcies!

TAULA DE CONTINGUTS

RESUM.....	1
ABSTRACT.....	5
CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ.....	9
1.1. MULLABILITAT	11
1.2. MULLABILITAT EN LA NATURA.....	14
1.3. MIMETITZACIÓ DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÒBIQUES	16
1.3.1. Reducció de la tensió superficial	16
1.3.2. Formació de la rugositat micromètrica.....	18
1.3.3. Tècniques de formació del revestiment	19
1.3.4. Anoditzat.....	22
1.4. REVESTIMENTS PRIMS	24
1.4.1. Modes de nucleació i creixement.....	24
1.4.2. Geometria fractal	27
1.5. BIBLIOGRAFIA	30
CAPÍTOL 2. MOTIVACIÓ I OBJECTIUS.....	39
2.1. MOTIVACIÓ.....	41
2.2. OBJECTIUS.....	41
CAPÍTOL 3. MATERIALS I TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ.....	43
3.1. MATERIALS	45
3.1.1. Substrats metàl·lics.....	45
3.1.2. Àcid lauric	47
3.1.3. Reactius utilitzats en el procés d'immersió	49
3.1.4. Reactius utilitzats en el procés d'obtenció d'alumini anoditzat i superhidrofòbic	49
3.1.5. Reactius utilitzats en el procés d'electrodeposició.....	50
3.2. TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ	51

3.2.1. Observació de la morfologia superficial.....	51
3.2.2. Mesura de l'angle de contacte estàtic	52
3.2.3. Anàlisi de la composició del revestiment realitzat.....	53
3.2.4. Anàlisi de la resistència a la corrosió del revestiment.....	55
3.3. BIBLIOGRAFIA	58
CAPÍTOL 4 ALUMINI SUPERHIDROFÒBIC PER IMMERSIÓ. Part 1	59
4.1. ANTECEDENTS	61
4.1.1. Substrat d'alumini	61
4.1.2. Àcid gras	61
4.1.3. Tractament d'hidrofobicitat sobre alumini.....	62
4.2. EXPERIMENTAL	64
4.2.1. Generació de la rugositat superficial.....	64
4.2.2. Formació del revestiment per reacció per immersió	64
4.2.3. Caracterització de la capa formada.....	64
4.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	66
4.3.1. Obtenció d'alumini superhidrofòbic. Assajos preliminars.....	66
4.3.2. Influència de la rugositat en la superhidrofobicitat.....	70
4.3.3. Optimització de la concentració d'àcid lauric.....	74
4.3.4. Composició del revestiment	77
4.3.5. Verificació de la necessitat d'un sol pas en el procés de formació del revestiment	84
4.4. CONCLUSIONS PARCIALS	86
4.5. DIFUSIÓ DELS RESULTATS	87
4.6. BIBLIOGRAFIA	88
CAPÍTOL 4. ALUMINI ANODITZAT SUPERHIDROFÒBIC. Part 2.....	93
4.7. ANTECEDENTS	95
4.8. EXPERIMENTAL	97
4.8.1. Generació de la capa d'òxid d'alumini	97
4.8.2. Formació del revestiment superhidrofòbic per reacció en immersió	98

4.8.3. Caracterització de la capa formada	98
4.9. RESULTATS I DISCUSIÓ.....	99
4.9.1. Obtenció d'alumini anoditzat hidrofòbic. Assajos preliminars	99
4.9.2. Optimització del temps d'anoditzat.....	100
4.9.3. Comportament davant la corrosió.....	106
4.9.4. Comportament a baixa temperatura	108
4.9.5. Composició del revestiment	109
4.10. CONCLUSIONS PARCIALS.....	114
4.11. BIBLIOGRAFIA.....	115
CAPÍTOL 5. ACERS SUPERHIDROFÒBICS.....	117
5.1. ANTECEDENTS	119
5.1.1. Substrats d'acer inoxidable UNS S3160 i UNS S30400	120
5.1.2. Tractament d'hidrofobicitat sobre acer	120
5.2. ACER INOXIDABLE 316L. EXPERIMENTAL.....	121
5.3. ACER INOXIDABLE 316L. RESULTATS I DISCUSSIÓ	122
5.3.1. Obtenció d'acer inoxidable 316L hidrofòbic	122
5.3.2. Anàlisi del rendiment del procés d'electròlisi.....	132
5.3.3. Efecte de la rugositat inicial del substrat en la superhidrofobicitat.....	134
5.3.4. Optimització del procés d'obtenció de superfícies superhidrofòbiques	135
5.3.5. Caracterització morfològica del revestiment superhidrofòbic.....	139
5.3.6. Anàlisi de la composició del revestiment.....	147
5.4. ACER INOXIDABLE 304. EXPERIMENTAL.....	152
5.5. ACER INOXIDABLE 304. RESULTATS I DISCUSSIÓ	152
5.5.1. Obtenció de la superhidrofobicitat en substrats d'acer inoxidable 304	152
5.5.2. Optimització del procés d'obtenció de superfícies superhidrofòbiques	156
5.5.3. Caracterització morfològica del revestiment superhidrofòbic.....	159
5.5.4. Anàlisi de la composició del revestiment.....	163
5.6. CONCLUSIONS PARCIALS	168

5.7. DIFUSIÓ DELS RESULTATS	169
5.8. BIBLIOGRAFIA	170
CAPÍTOL 6. COURE SUPERHIDROFÒBIC	173
6.1. ANTECEDENTS	175
6.1.1. Substrat de coure UNS C10100	175
6.1.2. Tractament d'hidrofobicitat sobre coure	175
6.2. EXPERIMENTAL	176
6.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	177
6.3.1. Obtenció de superfícies de coure hidrofòbic	177
6.3.2. Optimització del procés d'obtenció de superfícies hidrofòbiques.....	182
6.3.3. Caracterització morfològica del revestiment superhidrofòbic.....	184
6.3.4. Anàlisi de la composició del revestiment.....	189
6.4. CONCLUSIONS PARCIALS	195
6.5. BIBLIOGRAFIA	196
CAPÍTOL 7. CONCLUSIONS	199
ANNEX 1	205
ANNEX 2	215

RESUM

La modificació de les superfícies dels materials permet obtenir propietats diferents a les que presenta el substrat prèviament o preservar-lo del medi que l'envolta. Les tècniques emprades amb aquest objectiu són molt variades donat que la ciència de materials fa dècades que investiga en la millora dels materials existents. La present tesi es centra en el tractament de quatre metalls i aliatges diferents modificats superficialment per tal de convertir-se en sistemes superhidrofòbics.

Els metalls seleccionats són el coure i l'alumini purs, UNS C10100 i AA1070, respectivament, que tenen com aplicació destacada les conduccions elèctriques per la seva extraordinària conductivitat. Evitar que l'aigua pugui entrar en contacte amb aquets metalls reduint la seva degradació incrementarà la vida útil. I com aliatges, els acers inoxidable més àmpliament utilitzats com són AISI 316L i AISI 304 per les bones propietats mecàniques que presenten i la seva resistència davant la corrosió. L'aigua i temperatures altes són condicions excel·lents per la proliferació de molts bacteris, evitar que en materials utilitzats en la indústria alimentària i farmacèutica, com són aquests acers inoxidable, puguin desenvolupar-se bacteris i algues, és el principal motiu per haver estat seleccionats en aquest estudi.

La superhidrofobicitat és una característica superficial present en alguns animals i plantes de forma natural, on es redueix el contacte amb l'aigua, donat que es formen gotes amb angle de contacte amb la superfície superiors a 150° . Aquest fet és conseqüència de la particular rugositat que presenten i la baixa tensió superficial. L'exemple icònic d'aquesta propietat és la flor de Lotus, considerada com a símbol de puresa en moltes cultures degut a la seva manca de mullabilitat en aigua i a l'efecte d'autoneteja que presenten els pètals. Aquest efecte està associat a l'aïllament de l'aigua, donat que davant de la presència de brutícia, les gotes d'aigua que es disposen en la superfície per la pluja, llisquen per ella i expulsen les partícules alienes, aquesta propietat permet la seva aplicació en entorns on la neteja sigui difícil o sigui determinant el manteniment de la superfície en condicions intactes. Altres propietats associades a la superhidrofobicitat són l'antiadhesió, donat que l'aigua no interacciona amb la superfície i, a més, la brutícia tendeix a barrejar-se amb l'aigua i a no dipositar-se en el material, autoneteja, així com la separació de components líquids de diferents polaritat que té moltes aplicacions en l'aïllament de contaminants orgànics en fase líquida.

L'obtenció de superfícies artificials superhidrofòbiques s'anomena mimetització de la Natura, i són múltiples els estudis que s'esforcen en els darrers anys en obtenir materials amb aquestes prestacions i que la durabilitat d'aquesta propietat estigui garantida, ambdues estratègies s'han també estudiat en aquesta tesi.

L'obtenció de la superhidrofobicitat en metalls requereix de dues premisses que han de complir-se simultàniament: una baixa tensió superficial i una rugositat superficial jerarquitzada del substrat, on coexisteixen una morfologia micromètrica i nanomètrica minimitzant el contacte entre l'aigua i la superfície del material, contribuint a l'aïllament d'aquest. Donada l'elevada tensió superficial que caracteritza als metalls, és necessari

l'addició de components com els àcids grassos o els flurosilans que al dipositar-se en la superfície actuen com a reductors de la tensió superficial. En aquest estudi ens hem decantat per treballar amb espècies que siguin mediambientalment respectuoses, per aquest motiu s'ha descartat l'ús de fluorosilans i derivats.

Per garantir l'obtenció d'aquests materials a nivell industrial, aquest treball s'ha caracteritzat per optimitzar els temps de fabricació i simplificat la tecnologia emprada per garantir una elevada competitivitat. A diferència dels estudis consultats, no només s'ha caracteritzat la morfologia i rugositat de la superfície obtinguda sinó que la investigació s'ha centrat en identificar el mecanisme de creixement del revestiment i les reaccions que hi tenen lloc, per tal de conèixer totes les variables del procés, l'evolució de les estructures formades amb el temps de reacció i la seva influència en l'obtenció del producte final, donat que les aplicacions del material final estan determinades per les característiques de la capa generada. Totes aquestes característiques s'han desenvolupat en el present treball pels quatre substrats seleccionats.

En el cas de l'alumini (UNS AA1070), la rugositat micromètrica generada en la superfície ha comportat l'eliminació de l'alúmina natural i la formació de terrasses micromètriques amb forats que propicien que l'aire quedi atrapat i eviti el contacte superfície-aigua, mitjançant un procés d'immersió en una dissolució de 30 g d'àcid lauric per litre de dissolució 30:70 d'àcid clorhídric i etanol. S'han succeït una sèrie de reaccions entre els productes i la superfície, on finalment s'ha produït el dipòsit de compostos de laureat d'alumini i alúmina que presenten un creixement horitzontal (paral·lel a la superfície del substrat) i en vertical (perpendicular a la superfície del substrat) fins a l'obtenció d'una superfície superhidrofòbica amb angles de contacte superior als 150°. Aquest mecanisme de creixement s'anomena model 2D de Stransky-Krastanov. Per tal de millorar la resistència a la corrosió d'aquest substrat d'alumini, també s'ha investigat un procediment similar a l'anterior, afegint una etapa d'anoditzat a la superfície, previ a la immersió en àcid lauric, obtenint resultats positius en superhidrofobicitat i una marcada millora en el potencial de corrosió en medi salins. En aquest cas, la influència de la capa d'anoditzat en el mecanisme de creixement és molt elevada i a temps superiors als 60 minuts, es genera una morfologia porosa i hexagonal similar a la que presenten els ruscs d'abelles, on els productes de reacció entre l'alúmina, l'alumini substrat i l'àcid lauric ressegueixen l'estructura prèviament formada en l'etapa d'anoditzat. En aquest tipus de materials s'ha estudiat l'estabilitat de la superhidrofobicitat en condicions d'extrema baixa temperatura, treballant amb nitrogen líquid, i ha permès concloure que les superfícies d'alumini anoditzades i tractades amb àcid lauric, eviten una bona adhesió del gel i, a més, la propietat de superhidrofobicitat es manté intacte al tornar a condicions normals de temperatura i humitat.

Els aliatges d'acer inoxidable i el coure no han respost positivament al mateix procediment aplicat en l'alumini, i ha estat necessari buscar altra metodologia per l'obtenció de la superhidrofobicitat. Han estat investigats múltiples mètodes per intentar dipositar el laureat sobre la superfície activa dels substrats. El mètode amb resultats positius en promoure superhidrofobicitat ha estat l'electroquímic. Aquest mètode està basat en la immersió en una dissolució d'electròlit no aquosa de NiCl₂ 0.05

M conjuntament amb àcid lauric 30 g/L en etanol amb aplicació de corrent continu per generar una reacció electroquímica entre els reactius i el substrat. La reacció de reducció del níquel ha permès la formació de nuclis de níquel metàl·lic a la superfície de metall que han afavorit el dipòsit de compostos de laureat de níquel.

L'acer inoxidable 316L tractat presenta una elevada superhidrofobicitat amb angles de contacte superiors a 160° en un rang de temps de reacció entre els 30 segons i els 15 minuts, a més, l'angle de lliscament que presenten aquestes superfícies és menor a 10° i totes tenen l'efecte d'autoneteja. Els millors resultats s'obtenen amb només 30 i 60 segons, amb angles de contacte de 175° i 172° , respectivament, on es troben presents pilars i illes, per tant, és un procediment fàcilment industrialitzable pels temps tan curts de producció. En el cas de l'acer inoxidable 304, s'han obtingut mostres superhidrofòbiques amb temps de reacció compresos entre els 30 segons i els 10 minuts, obtenint el màxim valor de 160° amb només 30 segons d'electròlisi on la superfície presenta pilars i petites illes, repetint-se les bones condicions per poder realitzar una producció a nivell industrial.

El coure pur (UNS C10100) tractat per electròlisi amb la mateixa metodologia que els acers inoxidables, presenta superhidrofobicitat en un interval de temps comprès entre els 60 segons i els 15 minuts, obtenint-se el millor resultat amb 90 segons de temps d'electròlisi i angle de contacte de 160° on la primera capa s'ha format i comencen a formar-se de forma molt esporàdica alguns pilars.

L'observació de mostres amb diferents temps de reacció, ha permès identificar els modes de creixement del revestiment generat. Els tres substrats on s'ha generat la superhidrofobicitat mitjançant l'aplicació del mètode electroquímic, no comparteixen el mateix mode de creixement. Els acers inoxidables segueixen el mode de Volmer-Weber, on el component original és el pilar i el creixement d'aquests pilars en vertical i horitzontal formen illes, finalment les illes es saturen fins cobrir completament l'àrea del substrat, per continuar creixent en vertical. Sorprenentment, en el coure pur 99,9% produït en condicions idèntiques als acers inoxidables, s'ha identificat el model de creixement del revestiment generat en un model 2D epitaxial o de Stransky-Krastanov, on el component inicial és una capa i posteriorment, el creixement de pilars en vertical i horitzontal que amb temps de reacció suficient, formen illes.

L'anàlisi acurat dels resultats obtinguts per espectroscòpia de masses d'ions secundaris i de fotoelectrons han permès identificar els diferents compostos que s'han generat en les diferents reaccions sobre cada substrat, d'aquesta manera, s'ha proposat el mecanisme de reaccions que permet disposar del control del procés global per tots quatre substrats.

SUMMARY

Surface modification allows to obtain different properties as to their intrinsic substrate ones and to preserve it from the environment. In the last decades, materials science is investigating for improving the material characteristics and there are numerous techniques applied to reach this goal. Obtaining four superhydrophobic metallic materials by surface modification has been the main goal of this doctorate thesis.

The selected metal surfaces have been pure copper and aluminium, UNS C10100 and AA1070, respectively. Electrical devices are the main application of these two metals, because they are the best electrical conductors. A reduction of the contact between water and the metallic surface allows to improve their performance and durability. The selected alloys have been AISI 316L and AISI 304 steels because they are the most applied stainless steels. They exhibit good mechanical properties and corrosion resistance and they are usually employed in pharmaceutical and food industry. The proliferation of bacteria is higher in aqueous medium and elevated temperature; this is why superhydrophobic stainless steel can help to reduce the bacteria and seaweed development.

Superhydrophobicity is a surface feature present into some animals and plants, their surfaces are characterized to produce a minimal interaction with the water, because when they connect, a contact angle higher than 150 degrees is produced. This effect is a consequence of both, the particular surface roughness and the low surface energy showed in their skin. The most iconic example of it is the Lotus leaf. Various civilizations have considered the Lotus plant as a symbol of purity because it presents extraordinary low wettability and self-cleaning effect. This effect is associated with the water insulation since in contact with dust particles, rainwater drops may roll by the surface and the dust settled on the leaf surface is wrapped by the rolling drop. Self-cleaning property applied to metallic surfaces can assist in both, environmental with complicated cleaning operations and with the strong requirements of sanitary conditions. Superhydrophobicity is associated to other attributes, they have anti-sticking effect as well as liquid components separation by their differing polarity with many innovative applications as can be the need of isolating organic contaminants in liquid phase, especially when it is a complex and expensive operation.

Obtaining superhydrophobic artificial surfaces is called mimicking of Nature, and there are multiple studies that strive in recent years to obtain materials with these benefits and that the durability of this property will be guaranteed, both strategies have been also studied in this doctorate thesis.

There are two main requirements for a superhydrophobic surface. They are mandatory simultaneously on the substrate: the low surface tension and the hierarchical surface roughness in which coexist microscale and nanoscale morphology. These features promote a reduction of contact between water and surface which contributes to the surface isolation. It is necessary to adjust the surface by modifying its composition with compounds able to lower its surface energy as fatty acids and fluoro-compounds can do because metal surfaces have a high surface energy. In this research, we have opted

to work with species that are as much environmentally friendly as possible. For this reason, the use of fluorosilanes and derivatives has been discarded.

This study has been focussed to optimize the manufacturing time and to simplify the technology used in order to guarantee a higher competitiveness. These premises would promote a scalable industrial production for our superhydrophobic materials. Superhydrophobic surfaces morphology and roughness have been largely studied as can be found in literature. But the main goal of this research is in addition the identification of the coating growth mechanisms as well as the reactions involved in them. These purposes allow distinguishing the process variables, the evolution of the structure by the reaction time and, finally, the influence into the global process of each one. All of these objectives are very important because the final product applications are determined by the characteristics of the generated layer.

In the case of aluminium (UNS AA1070), the process consisted of an immersion into ethanol solution of hydrochloric acid (30%) and lauric acid (30 g/L), causing removing natural alumina and the formation of terraced features leading to microscale roughness generated on the surface. The formation of microscale terraced and pits promotes a composite solid-liquid-air interface that may form air pockets trapped in the valleys avoiding the surface-water contact. Stransky-Krastanov growth model has been identified in aluminium. Different reactions have been produced between reactants and aluminium surface that promotes the coating formed of aluminium laureate compounds and alumina. The measured water contact angle was larger than 150°. Alternative method has been investigated in order to improve corrosion resistance of the aluminium substrate, this new process is similar to the previous one, but it implicates an anodized step before of the lauric acid immersion. Good results in corrosion potential and superhydrophobicity are obtained with this method. The growth mechanism is strongly influenced by the anodized layer and a porous hexagonal morphology similar to the bee hives is generated after 60 minutes of anodizing. The reaction products between alumina, aluminium substrate and lauric acid have kept the previously anodized structure. Superhydrophobic stability of the coated aluminium in extreme low temperature (liquid nitrogen) has also been studied and the results let us conclude that the anodized and lauric acid immersed aluminium substrate can avoid the ice adhesion. Once returned to room temperature and humidity superhydrophobicity is kept.

The stainless steels and copper have not responded positively to the same process applied to the aluminium substrate. Consequently, alternative methods have been applied in order to obtain superhydrophobicity. Various methods have been investigated to form laureate products on the active surface. Positive results promoting superhydrophobicity have been obtained by electrochemical process. The details of the process are as follows: metallic samples were immersed into an uniform electrolyte solution of nickel chloride (0.05 M) and lauric acid (0.1 M) in ethanol and a direct current voltage of 30 V was applied across the two electrodes in order to obtain an electrochemical reaction between the reagents and the surface. Nickel ions around the cathode have been reduced to metallic nickel on the cathodic surface, when the voltage is applied across the two electrodes. The metallic nickel will then act as growth

site. Meanwhile, more nickel ions will react with the lauric acid and will form nickel laureate on the activated surface using metallic nickel as anchorage agent or growth site.

Superhydrophobic surfaces on 316L stainless steel were developed via a short procedure (between 30 seconds to 15 minutes) with water contact angle greater than 160° . In addition, water rolling angles less than 10° have been obtained, as a result, these samples have presented self-cleaning effect. 30 and 60 seconds of reaction were enough to obtain optimum superhydrophobic 316 stainless steel surfaces with water contact angles of 175° i 172° , respectively. The morphology is formed by pillars and islands. These experimental conditions are easily scalable to industrial level. Superhydrophobic 304 stainless steel surfaces have been produced between 30 seconds to 10 minutes of electrolytic process. Sample with only 30 seconds of reaction time exhibited the best water contact angle of 160° , pillars and little islands have coated the active surface. As above, processing can be reproduced easily at industrial level.

The same methodology of stainless steel samples has been applied to pure copper (UNS C10100) and superhydrophobicity has been obtained between 60 seconds and 15 minutes. Electrolysis time of 90 seconds was enough to reach the best result with a water contact angle of 160° . This sample presented a morphology characterized by an initial layer with some spread pillars.

Reducing the reaction time allowed us to identify the growth mechanism of the produced coating. Superhydrophobic stainless steels and copper surfaces showed different growth mechanisms although the same coating process has been applied to all of them. Volmer-Weber growth mechanism has been identified in stainless steel, from the mechanism point of view, the building block is the pillar, followed by parallel and perpendicular growth of them, then islands of pillars saturate covering completely the surface and finally, the islands continue to grow perpendicularly to the substrate surface. Surprisingly, the growth mechanism of the superhydrophobic copper substrates has been identified as 2D-epitaxial model or Stransky-Krastanov model. We must remember that copper surfaces were obtained with the same process as stainless steel substrates. Stransky-Krastanov model started forming one layer over the substrate surface then the pillars were formed and grow parallel and perpendicular. Finally, if the reaction time is sufficient, islands of pillars will also growth.

High resolution mass spectroscopy of secondary ions (TOF-SIMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses allowed us to identify the species responsible for the superhydrophobicity in all the methods applied, thanks to these results, the involved chemical reactions mechanisms have been proposed which allow us to control the global process for all four metallic substrates.

CAPÍTOL 1.

INTRODUCCIÓ



1. INTRODUCCIÓ

Les necessitats de materials amb múltiples propietats s'ha multiplicat en els darrers anys. Són exemples els vidres que canvien de color depenent de la radiació solar o els aliatges que canvien de forma amb la temperatura. L'obtenció de materials que no es mullen, és a dir que la seva capacitat de formar una interfase amb el líquid és nul·la o que repel·leixen l'aigua emulant éssers vius existents a la Natura, va ser l'inici dels materials superhidrofòbics. Diferents tècniques i tecnologies han estat aplicades sobre diversos materials per modificar la seva superfície i obtenir la propietat de superhidrofobicitat. En el treball que aquí es presenta es mostren diferents metalls modificats superficialment per obtenir aquesta repulsió per l'aigua o superhidrofobicitat.

1.1. MULLABILITAT

La mullabilitat d'una superfície sòlida és una propietat mesurada per l'angle de contacte format entre una gota de líquid dipositat en la superfície del material i aquesta mateixa superfície. La gota d'aigua en contacte amb una superfície sòlida forma un sistema de tres fases on la fase líquida està en contacte amb la fase sòlida i la fase vapor. L'angle de contacte es defineix com l'angle de la tangent en la interfase líquid-vapor en el límit on coexisteixen les tres fases: superfície sòlida, líquid i aire. Es consideren hidrofíliques les superfícies que presenten un angle de contacte menor a 90° en contacte amb aigua i amb angles superiors, hidrofòbiques. En el cas extrem on aquest angle de contacte superi els 150° , la superfície s'anomena **superhidrofòbica** i es redueixen enormement les interaccions aigua-sòlid, presentant unes característiques particulars com són autoneteja i antiadhesivitat[1].

El diagrama de la Figura 1 mostra esquemàticament una gota de líquid en equilibri, sobre una superfície sòlida horitzontal en una atmosfera de gas i les fases en contacte. El valor de l'angle de contacte depèn principalment de la relació existent entre les forces adhesives del líquid i del sòlid i les forces cohesives del líquid. En el cas de superfícies idealment llises, químicament homogènies, isotròpiques, insolubles, no-reactives i no deformables, la mullabilitat (θ) es pot relacionar amb les energies lliures de les fases líquid/vapor (γ_{LV}), sòlid/vapor (γ_{SV}) i sòlid/líquid (γ_{SL}) a través de l'equació que Young va proposar en 1805, on:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}}$$

L'energia superficial de la superfície sòlida determinarà si en contacte amb una gota de líquid, aquesta lliscarà o bé, romandrà estable a sobre ($\pi/2 < \theta < \pi$)[2]. L'energia o tensió superficial d'un líquid és l'energia necessària per augmentar la seva superfície per unitat d'àrea ($J \cdot m^{-2}$), aquesta tensió superficial depèn, principalment de la magnitud de les forces intermoleculares dins del líquid, per exemple, un dissolvent orgànic com l'hexà presenta interaccions tipus de Van der Waals i presenta menor tensió superficial que l'aigua, ja que aquesta última conté interaccions tipus Van der Waals i pont d'hidrogen. Un altre paràmetre que influeix és la temperatura, degut a que l'agitació

Capítol 1. Introducció.

tèrmica a la qual pot estar sotmès el líquid, indueix una menor intensitat de les forces, provocant un increment de la temperatura es redueix la tensió superficial [3].

El terme $\cos\theta$ de l'equació de Young s'anomena **mullabilitat**, en els casos on aquesta és positiva, el líquid mulla i la superfície és hidrofílica, contràriament, si la mullabilitat és negativa, el líquid no mulla i la superfície és hidrofòbica.

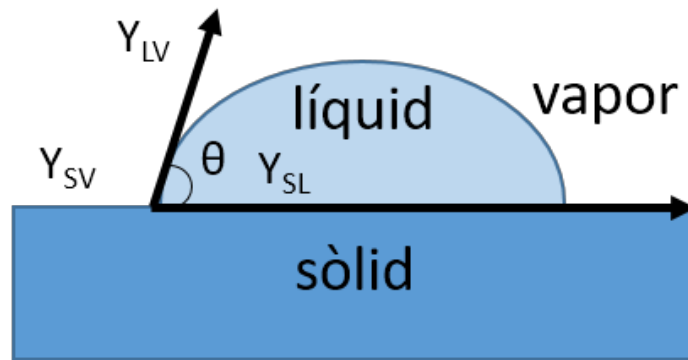


Figura 1. Diagrama on s'indiquen les forces de les tres diferents fases a considerar quan una gota d'aigua entra en contacte amb una superfície sòlida.

Com a conseqüència, la **rugositat superficial** és un paràmetre clau per afavorir la superhidrofobicitat, degut a que s'afavoreix la presència d'aire atrapat entre la superfície sòlida i la gota de líquid [4,5]. En resum, per l'obtenció de materials superhidrofòbics, es necessita una reducció de la tensió superficial i una elevada rugositat. La Figura 2 mostra un esquema de les dues formes generals de la realització de la rugositat, aquesta es pot obtenir modificant la superfície per mitjans químics amb altres compostos i generant directament la rugositat en la superfície per mitjans físics.

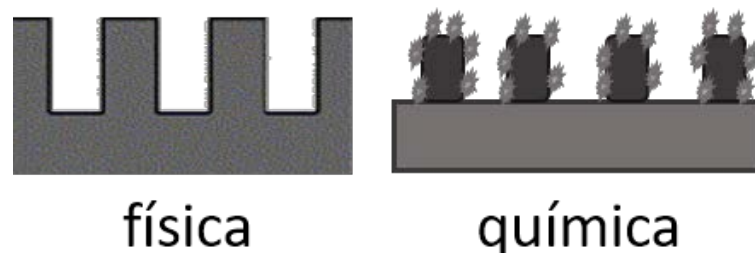


Figura 2. Esquema general de les vies d'obtenció de la rugositat necessària per afavorir la superhidrofobicitat en superfícies sòlides, per medis físics i per químics amb el dipòsit de compostos.

Existeixen dos models teòrics per descriure el comportament de la mullabilitat en superfícies rugoses, l'estat descrit per Wenzel [6] i l'estat descrit per Cassie i Baxter [7] on s'explica l'efecte de la rugositat en l'angle de contacte sòlid-líquid. La Figura 3

presenta un esquema dels dos estats. En l'actualitat, hi ha nombrosos estudis on afegeixen la transició entre aquests dos models teòrics límit [4,8,9].

En 1936, Wenzel va establir una equació vàlida per la interfase homogènia sòlid-aigua per calcular l'angle de contacte, anomenada equació de Wenzel on $\cos \theta_W = r_f \times \cos \theta_Y$, considerant la rugositat superficial r_f , o factor de Wenzel, definida com la relació entre la superfície real que es troba en contacte amb la fase líquida i la seva projecció en el pla horitzontal. En el cas de superfícies llises, $r_f=1$ i en superfícies rugoses $r_f>1$, θ_W es considera l'angle de contacte en equilibri o estàtic, i θ_Y és l'angle de contacte intrínsec del substrat idealment llis.

En aquest model, es considera que el líquid està en contacte amb la superfície i penetra dins de les irregularitats d'aquesta. Aquest model s'utilitza habitualment per descriure superfícies hidrofíliques que poden mullar en contacte amb l'aigua.

El model descrit per Cassie i Baxter descarta que el líquid pugui introduir-se en les cavitats de la superfície degut a l'aire que es troba present i contempla una interfase més complexa on es troben presents les contribucions de les diferents fases presents. L'equació proposada és $\cos \theta_W = f_{SL} \times \cos \theta_1 + f_{LV} \times \cos \theta_2$. Per una superfície composta de dues fraccions, existeix una fracció 1 que correspon a l'àrea en contacte sòlid-líquid, f_{SL} i l'angle de contacte θ_1 , i una altra fracció 2 que correspon a l'àrea en contacte líquid-vapor, f_{LV} i l'angle de contacte θ_2 , on es compleix $f_1 = 1 - f_2$, per tant, $\cos \theta_W = f \times (1 + \cos \theta_Y)$. Aquest model s'utilitza habitualment per descriure superfícies repel·lents a l'aigua. La Figura 3 presenta un esquema de les configuracions considerades en el model de Wenzel i en el model de Cassie-Baxter.

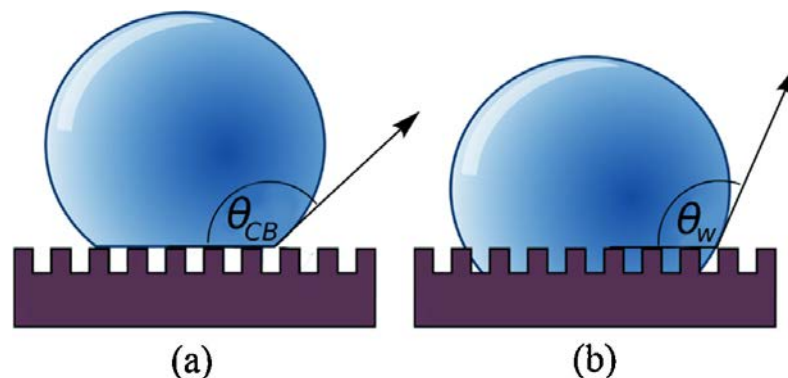


Figura 3. Esquema de les configuracions descrites per l'equació de Cassie-Baxter en interfases compostes (a) i per l'equació de Wenzel en interfases homogènies (b) [10].

En la transició de l'estat Cassie-Baxter a l'estat Wenzel sota un estímul extern com un assaig de compressió, l'aire que es troba ocupant l'espai buit entre les irregularitats de la superfície deixa de ser termodinàmicament estable i el líquid comença a ocupar els espais, així doncs es pot preveure que el model Wenzel és vàlid en sistemes on $\theta < 90^\circ$

i, per contra, quan $\theta > 90^\circ$, es pot produir la transició de l'estat Wenzel a l'estat Cassie-Baxter [4]. Algunes superfícies es resisteixen a la transició de l'estat, aquesta resistència depèn de la hidrofobicitat química i de la separació entre irregularitats [11,12].

Estudis posteriors als publicats per Wenzel i Cassie-Baxter [10,13] mostren que no hi ha un únic valor d'angle de contacte anomenat angle de contacte estàtic, sinó un rang de valors entre l'anomenat angle de contacte d'avanç i de retrocés (*advancing contact angle* i *receding contact angle*, respectivament), en superfícies rugoses i heterogènies, el sistema s'inclina a l'angle de contacte d'avanç quan el líquid s'addiciona i entra en contacte amb la superfície sòlida i, per contra, l'angle de contacte de retrocés es considera abans de que la gota romangui estàtica. L'obtenció de materials no només superhidrofòbics, sinó que a més, no permetin que els contaminants es dipositin a sobre de la superfície o siguin repel·lents al gel necessiten entre d'altres premisses que la diferència entre els angles de contacte d'avanç i de retrocés, sigui menor a 10° [14].

L'angle de contacte es refereix a un valor estàtic que avalua la mullabilitat d'una superfície sòlida en el líquid. Malgrat això, aquest valor no reflecteix la mobilitat de les gotes d'aigua, és a dir, la facilitat de les gotes per lliscar al llarg de la superfície que es defineix com **angle de lliscament** (*sliding angle*) i s'utilitza en les caracteritzacions de la mobilitat de les gotes d'aigua en la superfície d'interès. En cas d'obtenció de l'angle de contacte estàtic, es pot considerar que la superfície presenta efecte d'autoneteja si l'angle de lliscament o també anomenat d'inclinació (*tilting angle*), és menor a 10° [15]. Aquest angle s'obté dipositant una gota de líquid sobre la superfície i mesurant el nombre de graus que és necessari girar la superfície per expulsar la gota de líquid. Angles de lliscament elevats superiors a 10° indiquen que el sistema es troba en condicions de règim adhesiu de Wenzel, per contra, angles de lliscament menors suggereixen que el sistema és antiadhesiu i es troba en règim de Cassie-Baxter [2].

Superfícies superhidrofòbiques adhesives que no permeten el lliscament de les gotes d'aigua són també presents a la Natura, el cas més representatiu són els pètals de la *Rosa*, cv. *Bairage*, presentant un angle de contacte de 152° ; s'ha mesurat un angle d'inclinació de 180° [16], aquest efecte s'anomena **efecte Pètal**, i és degut a que la superfície del pètal es troba en el règim de Wenzel i de Cassie-Baxter simultàniament. En l'escala micromètrica, els espais entre les microestructures és massa elevat per impedir l'entrada de l'aigua, pertanyent a l'estat Wenzel i, contràriament, a l'escala nanomètrica, l'aigua no penetra entre les nanoestructures de la superfície i el comportament pertany al règim de Cassie-Baxter. Altre exemple d'alta adhesió i superhidrofobicitat natural són els peus dels gecko [17], aquest fenomen es pot utilitzar en transport de líquids [18,19].

1.2. MULLABILITAT EN LA NATURA

Les superfícies en contacte amb un líquid poden comportar-se de forma hidrofílica o hidrofòbica, com s'ha comentat anteriorment, en el cas que presentin un angle de contacte amb una gota d'aigua major de 150° es consideren superhidrofòbiques. La planta *Nelumbo nucifera* més coneguda com a Lotus, és l'exemple cabdal d'aquesta

propietat. Donats els avenços en microscòpia electrònica de rastreig, aquests van permetre estudiar la superfície a escala micro- i nanomètrica dels pètals i observar la jerarquització de la seva morfologia [20,21]. La Figura 4 presenta una sèrie d'imatges SEM a diferent nombre d'augment per poder observar la complexa morfologia de la superfície d'una fulla de Lotus composta per múltiples cèl·lules epidèrmiques i cadascuna d'elles està recoberta per tubs de cera. Els primers estudis dirigits a estudiar i imitar l'efecte superhidrofòbic de la Natura en un material va ser amb aquesta planta [22] i els efectes inherents a la superhidrofobicitat com autoneteja i anti-adhesiu van ser anomenats **efecte loto** [15].

Arrel dels primers estudis amb el Lotus, es van analitzar una gran quantitat d'éssers vius, tant plantes com animals, que presenten aquesta propietat en la totalitat del cos o en una part, com a conseqüència en la última dècada s'han desenvolupat múltiples tecnologies per emular o mimetitzar l'estructura de les potes d'un saltamartí [23–25], els ulls dels insectes [26], les plomes de les aus [27], les ales d'una papallona [28], la pell dels taurons [29]. L'estudi del pètal d'una rosa de la Figura 5, presenta una sèrie de micrografies SEM que permeten observar la superfície composta per múltiples protuberàncies rugoses [30].

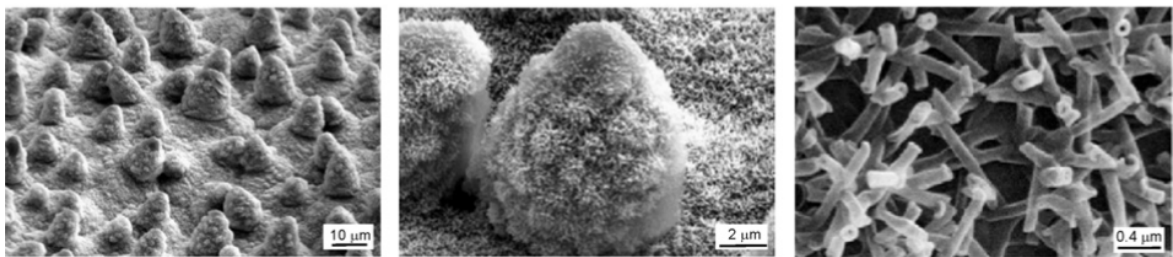


Figura 4. Imatge SEM de la superfície d'una fulla de la planta Lotus (*Nelumbo nucifera*). La microestructura està formada per cèl·lules epidèrmiques amb tubs de cera [15].

El contacte entre gotes d'aigua i la superfície d'aquestes plantes i animals és molt menor a l'esperat degut a l'elevada rugositat que presenten amb una **organització jerarquitzada** a nivell micro- i nanomètric amb diferents configuracions en forma de protuberàncies [26], pues [27], tubs [31], o pilars [13].

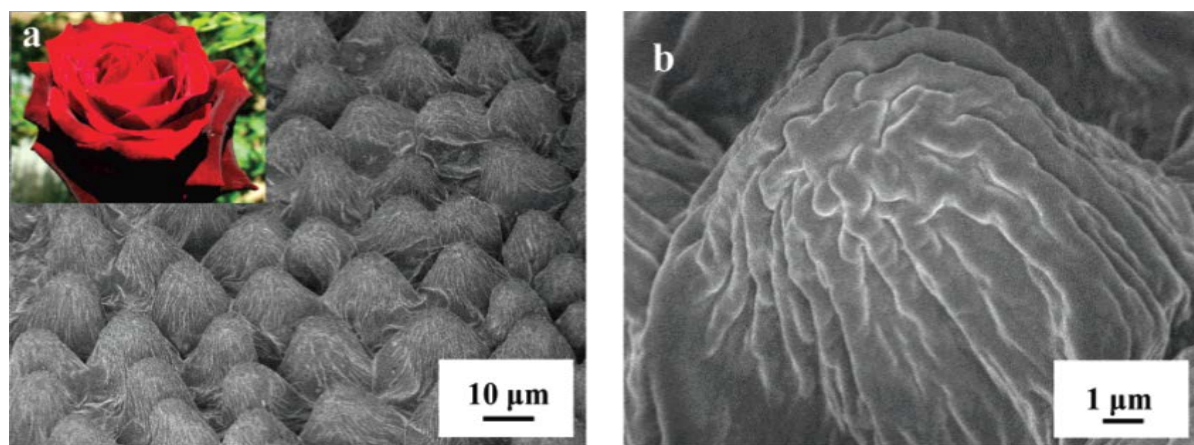


Figura 5. Imatge SEM de la superfície d'un pètal de rosa vermella on s'observa la periodicitat de les protuberàncies (a), i a major detall una nanoestructura de la protuberància (b) [30].

Com s'ha comentat anteriorment, l'obtenció de materials superhidrofòbics artificials necessita una elevada rugositat a doble escala, anomenada jeràrquica, però no és suficient, donat que és imprescindible reduir la tensió superficial, tal com es deriva de l'equació de Young. Per aconseguir aquesta reducció es indispensable en la majoria dels metalls i aliatges, dipositar compostos químics que redueixen la tensió superficial del substrat i, a la vegada, presentin una elevada rugositat.

1.3. MIMETITZACIÓ DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÒBIQUES

El procés d'obtenció de superfícies artificials superhidrofòbiques, emulant les estructures que la Natura ha creat s'anomena **mimetització**. Tal com s'ha vist en les seccions anteriors, es necessita generar una rugositat jerarquitzada i garantir una baixa tensió superficial. A continuació es descriu les particularitats d'aquestes dues premisses i una sèrie de tècniques de modificació superficial que permeten obtenir aquests dos requeriments.

1.3.1. Reducció de la tensió superficial.

Els substrats que de forma natural presenten una elevada energia superficial, com és el cas dels metalls, necessiten reduir-la per poder presentar superhidrofobicitat. La bibliografia ens mostra que aquesta funció s'acompleix mitjançant l'ús de materials polimèrics com els fluorosilans i els poliestirens [32], ceràmics com les nanobarres de ZnO sintetitzades per Wan et al. [33] i compostos com els sistemes sílice-poliestirè [34].

En el cas de les ceràmiques, hi ha nombroses publicacions en l'obtenció de materials superhidrofòbics basades en hidròxids i òxids de metalls, com TiO₂ [35], ZnO [36–42], Ag₂O [28], Cu(OH)₂ [43], CuO [44,45] Nb₂O₅ [46], ZrO₂ [47], i d'altres com PbSe [48] i CuI [49].

L'ús dels **polímers** per reduir la tensió superficial comprèn la següent gradació segons els grups hidrocarbonat que els componen: $-\text{CH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{CF}_2 > -\text{CF}_2\text{H} > -\text{CF}_3$ [4]. Com a conseqüència, els compostos amb cadenes alifàtiques promouen la superhidrofobicitat donat que la seva naturalesa hidrofòbica afavoreix el procés final, per aquests motius, hi ha nombrosos estudis de fabricació de superfícies superhidrofòbiques on el nanocompost és de sílice/hidrocarbur, com és el treball de Zhang et al. [50] dipositant nanopartícules de sílice amb poliestirè. Els compostos fluorosilans també han estat àmpliament utilitzats donat l'efecte reductor de la tensió superficial dels grups $-\text{CF}_2$ i $-\text{CF}_3$ [37,51–53], aquests productes i els seus reactius de síntesi són altament corrosius en contacte amb la pell i els ulls [54] dificultant la seva manipulació, a més, s'han produït diversos accidents per la facilitat de combustió en l'elaboració de silans [55,56], que provoquen que s'hagin buscat altres reactius menys perillosos i fàcilment industrialitzables. En l'actualitat hi ha alternatives més amigables amb el medi ambient com són **els àcids grassos**, aquests compostos formen part de nombrosos greixos d'origen animal i vegetal, un dels primers que va publicar aquests resultats va ser Huang et al [57] que van obtenir superfícies de coure superhidrofòbiques mitjançant la reacció amb àcid esteàric. A la Figura 6 es mostren dues imatges de la superfície superhidrofòbica que van obtenir, on s'observa la presència de múltiples aglomerats que a més detall tenen una morfologia similar a una flor i mostren una elevada rugositat. Brassard et al [58] van funcionalitzar nanopartícules d'òxid de zinc amb el mateix àcid esteàric, obtenint vidres superhidrofòbics i Yin et al. [59] va obtenir agulles de laureat de coure, en són també exemples.

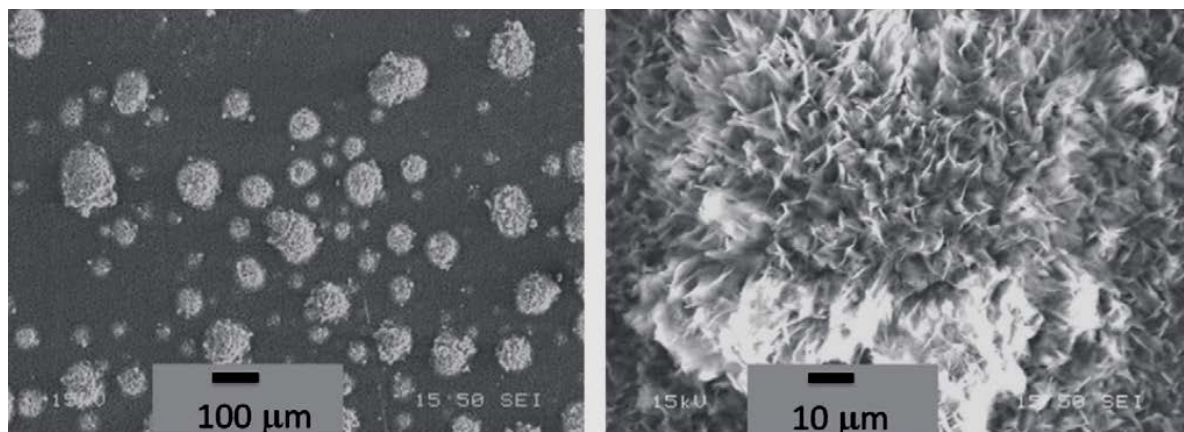


Figura 6. Micrografies SEM corresponents a coure amb electrodeposició d'àcid esteàric [57].

Un àcid gras de cadena lineal com l'**àcid lauric**, ha estat el compost orgànic escollit en el present treball per reduir la tensió superficial de les superfícies metàl·liques, amb la intenció de que el procés d'obtenció de metalls superhidrofòbics no impliqués substàncies mediambientalment perjudicials com són els compostos fluorats i els solvents com tetrahidrofurà (habitual en les dispersions de sílice) i que el procés

d'aplicació sigui curt, evitant els llargs temps que impliquen les evaporacions de solvents. La descripció més complerta d'aquests compostos es troba en el capítol de Materials i Tècniques.

1.3.2. Formació de la rugositat micromètrica.

Els compostos reductors de la tensió superficial, sintetitzats en processos molt controlats, amb mides en l'ordre del nanòmetre, cal dipositar-los sobre la superfície del substrat on, en la majoria dels casos, s'ha produït una modificació prèvia per augmentar la rugositat micromètrica, que tal com s'ha comentat prèviament, és l'altra gran premissa imprescindible per generar superfícies superhidrofòbiques. Una altra estratègia és compactar els reactius en pols i conformar directament el material superhidrofòbic [51].

Hi ha nombroses tècniques de modificació superficial i la Figura 7 presenta un recull de les tècniques més habituals segons el procés que hi té lloc.

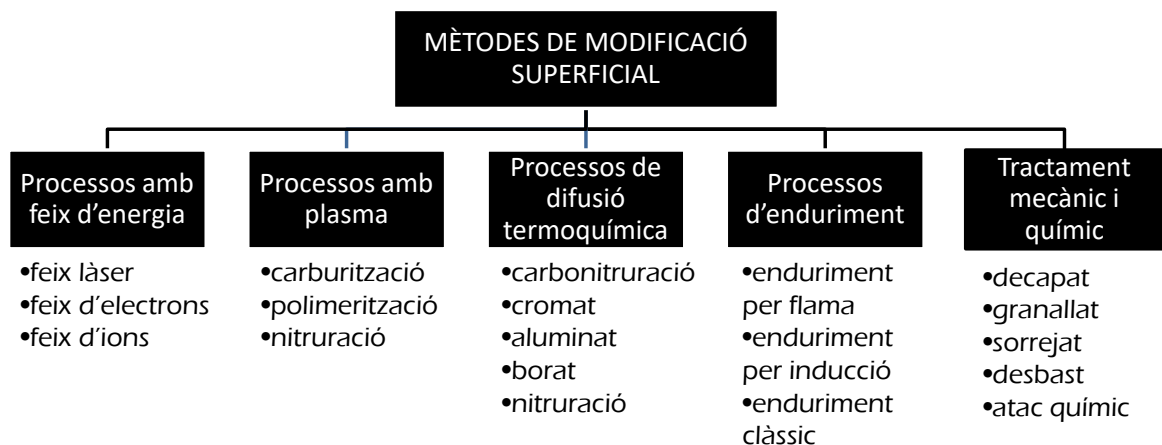


Figura 7. Esquema dels diferents mètodes de modificació superficial aplicats a materials segons el procés que hi té lloc.

Els procediments més àmpliament utilitzats en la producció de superfícies superhidrofòbiques segueixen les següents estratègies:

1. **Via química o electroquímica**, exemples pertanyents a aquest grup són l'atac d'àcid clorhídric sobre substrats d'alumini [60] i de zinc [61], generant múltiples porus que s'interconnecten i faciliten l'entrada d'aire, o activant la superfície de les partícules de sílice mitjançant clortrimetilsilà [34] provocant un augment de la superfície específica d'aquestes partícules.
2. **Via mecànica**, són procediments molt ràpids i, generalment, senzills, un exemple és realitzar un desbast de la superfície, com és el cas del treball de Ou et al [62] generant una estructura de valls i pics ordenada per l'acció del desbast sobre

plaques de titani; un altre exemple és l'aplicació de sorrejat amb sílice com és el cas del treball realitzat per Zhi et al [63], on es compara els resultats obtinguts per via química i per via mecànica, en el cas de les superfícies modificades per sorrejat hi ha una millora en la durabilitat de la superhidrofobicitat perquè les partícules de sílice faciliten un millor ancoratge del revestiment.

3. **Irradiació de la superfície amb un feix d'energia**, en aquests casos la rugositat obtinguda té una elevada periodicitat i es poden establir patrons, Lee et al [64] irradia una superfície d'acer UNS S30400 amb microones a baix buit, en atmosfera de CO₂, per generar un plasma que bombardegi la superfície generant micropics que posteriorment es recobreixen amb fluorosilà. Una altre estratègia que implica la irradiació de la superfície és el dipòsit d'espècies químiques, com és el cas del treball realitzat per Huang et al [65] on es diposita titani per sputtering sobre una placa d'acer inoxidable 316L, posteriorment s'anoditza per obtenir nanotubs d'òxid de titani, als quals es diposita fluorosilans per reduir la tensió superficial i obtenir superfícies amb angles de contacte de 152°.

1.3.3. Tècniques de formació del revestiment.

Un cop la superfície presenta una rugositat convenient, i els compostos reductors de la tensió superficial definits, hi ha diferents metodologies per realitzar el dipòsit d'aquests en la superfície per generar la microestructura jeràrquica, en la Figura 8 es troben recollides les tècniques de revestiment que estan disponibles en l'actualitat, i es descriuen les principals avantatges i desavantatges que presenten [66–71].

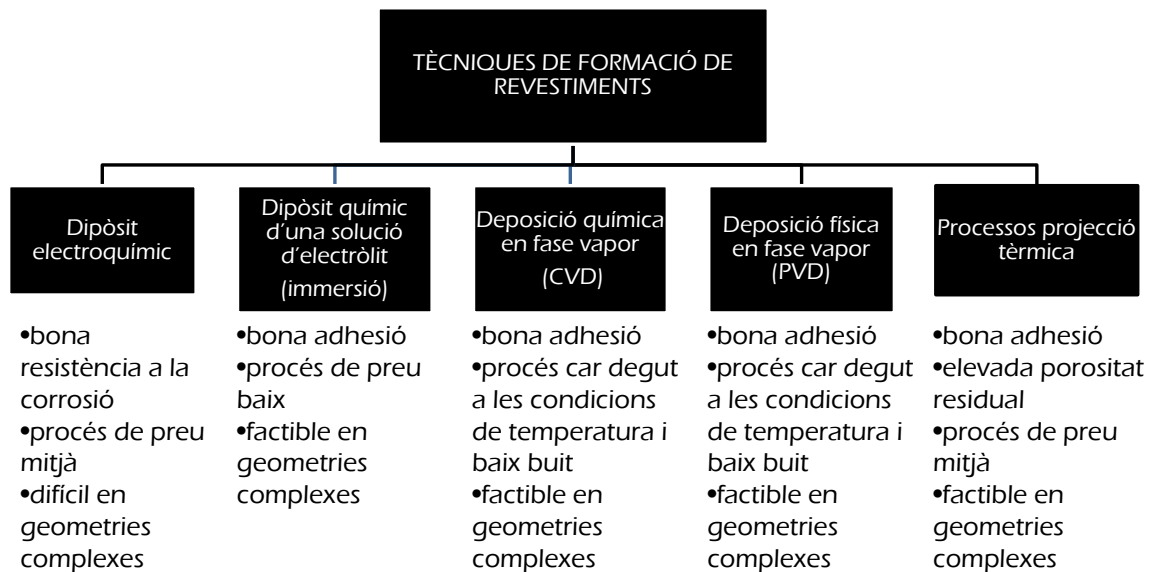


Figura 8. Tècniques de formació de revestiments que es poden aplicar sobre una superfície depenent de la font del procés que hi té lloc i principals avantatges i desavantatges que presenten.

Capítol 1. Introducció.

Els avenços de la tecnologia i l'estudi dels materials permeten l'obtenció de materials de dimensions més reduïdes i, mitjançant diferents tècniques, aconseguir generar productes nanoestructurats a escala mil·limètrica. Actualment, hi ha dos grups principals de metodologies per fabricar nanoestructures: són les tècniques anomenades top-down i bottom-up.

Les preparacions basades en la generació de plantilles o motllos s'anomenen **tècniques de dalt a baix** (*top-down*), on les quantitats de material d'inici es poden observar al microscopi i es transformen per diferents tècniques fins a l'escala nanomètrica, són exemple:

-la **litografia**, tècnica desenvolupada en les passades dècades per obtenir microxips de gran capacitat [72]; és bàsicament un procés de rèplica de patrons amb l'aplicació de calor o de pressió sobre una superfície molt utilitzat per dipositar polímers [73,74].

-els tractaments de **fotolitografia** amb plasma i raigs X: s'irradia una màscara habitualment de silici, que té la morfologia desitjada amb un fotoresistor, la font utilitzada per irradiar el substrat pot, a la vegada, generar reaccions in-situ [75]. Amb aquesta tècnica és poden reproduir nanopilars amb un excel·lent control de la seva alçada i la distància entre ells, com és el cas del treball realitzat per Martines et al [2], on després de produir les nanoestructures desitjades de silici, es van silanitzar amb octadeciltriclorosilà (OTS) per poder exhibir una excel·lent superhidrofobicitat.

-l'ús de **plantilles** per replicar la morfologia, on un cop produïda la superfície desitjada, és necessari eliminar el motllo o dissoldre la plantilla. Aquesta tècnica és habitual en els revestiments superhidrofòbics de polímers que pretenen imitar la morfologia de les fulles de lotus com és el cas del treball de Sun et al [76] on a partir d'una plantilla realitzada en poli-dimetilsiloxà (PDMS) s'obté una rèplica en negatiu imitant les protuberàncies presents en la fulla de la flor de lotus, i a continuació, es reproduïx el replicat positiu amb una gran precisió a microescala i també a nivell nanomètric. Aquesta tècnica té nombrosos avantatges ja que permet treballar en un ampli rang de 100 nm fins a desenes de μm , permet realitzar nombroses geometries, es poden realitzar estructures 3D i el cost és relativament baix, un cop s'ha produït el motllo inicial.

-les **tècniques d'autoassamblatge**, on petits components atòmics i moleculars s'uneixen per crear estructures complexes per autoorganització, són les anomenades **de baix a dalt** (*bottom-up*) [77]. Es basen en processos químics, físics i biològics per generar patrons i produir estructures. A diferència de les tècniques top-down, es poden produir peces 3D a major escala, les estructures de les superfícies no contenen tantes imperfeccions [78] i presenten menor quantitat d'impureses [79]. Són les que comprenen:

-els **dipòsits químics i electroquímics**, on el dipòsit implica una reacció química o electroquímica. Són tècniques de producció de superfícies superhidrofòbiques més habituals, degut a la simplicitat dels equips necessaris i a l'ampli ventall de productes que es poden fer reaccionar [59,80–83]. Un altre exemple d'aquesta tècnica és la producció de monocapes autoassemblades (*self-assembled monolayers, SAM*), basant-se en la Natura, l'evolució ha permès que molècules com els enzims treballin de forma

col·laborativa, on bàsicament una capa de molècules orgàniques s'uneixen a una superfície sòlida pel grup funcional sense enllaços covalents. Són habituals els sistemes on un grup actiu ataca el substrat per un procés de quimioadsorció, és el cas estudiat per Song et al [84] aconseguint una superfície de silici superhidrofòbica amb una monocapa de octadecilsilà per desenvolupar sistemes micro-electro-mecànics.

-**el mètode sol-gel**, on es prepara una solució per hidròlisi del corresponent òxid en presència d'un solvent adient, molt utilitzat per produir superfícies superhidrofòbiques amb compostos de silans preparats a partir de sílice per hidròlisi i condensació d'ortosilcats [85,86]. Les partícules s'agreguen per interaccions de Van der Waals o per ponts d'hidrogen. Es poden obtenir estructures complexes i variades com tubs porosos de zircònia [87], fibres d'alúmina [88], i pols d'hidroxiapatita nanoestructurada [89].

-**dipòsit capa a capa** (*layer by layer*, LBL), inicialment aquesta tècnica va ser desenvolupada per polímers, però en els darrers anys, han estat nombroses les nanopartícules que han estat dipositades mitjançant aquesta tècnica [90]. Les nanopartícules que es dipositen, han de presentar grups funcionals amb diferent càrrega electrostàtica per aprofitar aquesta força conductora per adherir-se al substrat, i el revestiment creix per cicles consecutius alternant la càrrega de les partícules.

És necessari comentar que també hi ha metodologies que combinen ambdues estratègies, tècniques de dalt a baix per generar una rugositat primària, i a continuació una tècnica de baix a dalt per produir la rugositat nanomètrica desitjada. Li et al. [91] va obtenir un revestiment superhidrofòbic dipositant una solució micel·lar formada per copolímers acrílics que posteriorment es fluoritzen per reduir la tensió superficial del revestiment.

Els dipòsits químics es caracteritzen per tenir una o diverses reaccions entre els reactius, i també cal considerar les possibles interaccions amb la superfície, tant dels reactius com dels productes generats, per donar lloc als productes finals que promouen la superhidrofobicitat. En el cas d'aplicar un camp elèctric en una dissolució d'electròlit, el dipòsit s'anomena electroquímic i la modificació dels paràmetres de reacció, com poden ser la concentració de reactius, el temps de reacció i la densitat de corrent poden permetre controlar la morfologia del revestiment que es genera, com en el cas de el treball realitzat per Xiao et al. [92], on l'alta densitat de corrent afavoreix la nucleació promovent la formació de nanoconus i, a major temps d'electròlisi, s'afavoreix el creixement de nanoestructures de mida inferior fins a la generació de la superhidrofobicitat. La Figura 9 presenta les imatges SEM de tres superfícies obtingudes modificant el temps de reacció i la densitat de corrent (corresponents a les imatges a) i b)) per obtenir la microestructura superhidrofòbica combinació de les condicions de les dues primeres (imatge c).

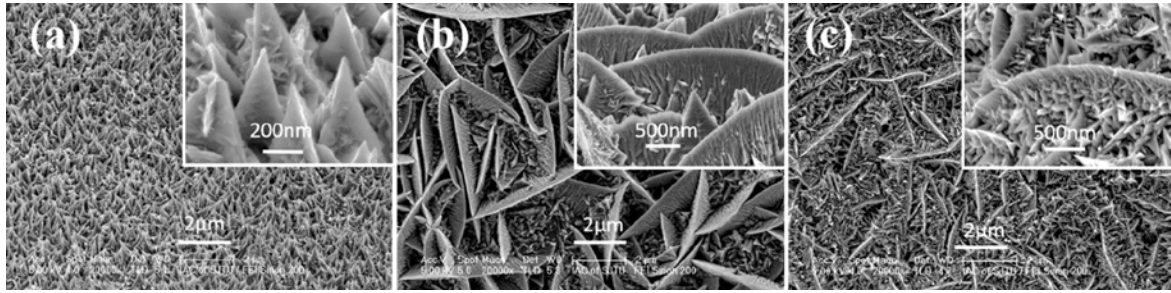


Figura 9. Micrografies SEM de films de cobalt fabricats per electrodeposició en una etapa amb diferents temps i densitat de corrent, a) nanocons formats en 1 min a 12.5 A/dm^2 i b) micronuclis formats en 20 min i 1.56 A/dm^2 i c) film fabricat en dues etapes combinació de les anteriors [92].

Les tècniques basades en els dipòsits químics i electroquímics han estat utilitzades en la present tesi, donada la simplicitat dels equips que es requereixen i la facilitat de realitzar l'escalat per industrialitzar el producte obtingut. Ara bé, per aquests mateixos motius, identificar i descriure la generació i el creixement de la capa superhidrofòbica ha estat un punt clau de la recerca i per tant és part dels objectius proposats.

1.3.4. Anoditzat.

L'anoditzat és la generació d'una capa d'òxid electroquímicament controlada recobrint una superfície metàl·lica, després d'haver connectat el metall a l'ànode en un bany d'electròlisi amb una dissolució d'electròlit adequat. Depenent del medi i de les condicions de treball aplicades es pot variar l'estructura i el gruix de l'òxid produït.

Es poden establir tres principals tipus d'anoditzat segons la dissolució d'electròlit que s'utilitzi [93]. Basant-nos en el sistema alumini com a superfície metàl·lica a anoditzar, tenim que en dissolucions neutres com és el cas de borats i oxalats, s'afavoreix la formació de capes d'**alúmina no poroses** anomenades tipus barrera que tenen un augment en les dimensions de les peces i amb grans aplicacions al sector de l'electrònica per les seves propietats com a dielèctrics. En canvi, en dissolucions àcides d'àcid cròmic, d'àcid sulfúric, etc, es generen capes d'**alúmina poroses** que no modifiquen les dimensions originals de les peces. Finalment, els anomenats **anoditzats durs** on s'utilitza àcid sulfúric amb altres additius amb densitats de corrent elevades i temperatures baixes. També hi ha d'altres processos minoritaris on s'utilitzen diferents electròlits com l'àcid tartàric [94]. En el present treball s'han produït capes d'alúmina amb dissolució d'electròlit d'àcid sulfúric per evitar les modificacions dimensionals de les peces i facilitar la seva aplicabilitat.

L'anoditzat de l'alumini en dissolucions d'electròlit d'àcid sulfúric, consta de tres etapes principals on es produeixen simultàniament en competició dos processos, la formació d'òxid per oxidació de l'alumini a la interfase metall-òxid i la dissolució de l'òxid per acció de la dissolució d'electròlit:

1. Preparació.

La preparació de la superfície metàl·lica, com en qualsevol procés superficial, és imprescindible. És necessari assegurar que la superfície està lliure de restes orgàniques i inorgàniques, cal doncs realitzar una neteja exhaustiva de la mostra amb solvent aquós i orgànic, desgreix alcalí i decapat àcid per eliminar la capa d'òxid d'alumini que es forma de manera natural, donat que el baix potencial estàndard de l'alumini ($E^\circ = -1.662 \text{ V}$) afavoreix la ràpida formació d'una capa superficial d'òxid en contacte amb l'aire [93,95]. A continuació, es produeix la immersió de la mostra en la dissolució d'electròlit, connexió dels dos elèctrodes a la font d'alimentació i aplicació de corrent continu.

2. Primers estadis de l'anoditzat.

Oxidació de la placa d'alumini i formació sobre la seva superfície d'una pel·lícula d'òxid d'alumini hidratada, presentant una gran resistència elèctrica i duresa, anomenada capa barrera formada en els primers instants del pas de corrent. Donat l'aïllament que provoca aquesta capa d'alúmina sobre l'alumini, hi ha una baixada de la densitat de corrent, i el corrent depèn exclusivament de la mobilitat iònica de l'òxid (Al^{3+} del substrat cap a la dissolució d'electròlit, i anions $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ en sentit invers), el mecanisme de formació ha estat estudiat per nombrosos autors, O'Sullivan et al. [96] considera que passats els primers instant de reacció, la superfície externa d'aquesta capa comença a esquerdar-se i es formen porus, observant-se un nou augment de la densitat de corrent, Thomson et al [97] suggereix que aquest esquerdat és degut a l'acumulació de tensions, i a la dissolució localitzada de l'òxid assistida pel camp elèctric i a la presència de rugositat i defectes superficials. En aquests instants hi ha dues capes sobre l'alumini, una capa d'alúmina densa en contacte amb el metall i una capa d'alúmina porosa en contacte amb la capa barrera. Com a conseqüència, es generen dos zones de reacció, la interfase metal-capeta interna, on té lloc l'oxidació de l'alumini metall i la formació d'alúmina, i la interfase capeta interna-capeta externa, on depenent de la concentració d'anions (OH^-) afavoreixen la formació d'hidròxid d'alumini en la capa més interna dels fons del porus de la interfase.

3. Finalització de la capa d'anoditzat.

Creixement de la mida dels porus i de la quantitat de porus presents, produint-se un augment de la densitat de corrent i, com a conseqüència, generació de la capa d'alúmina sense hidratar i porosa amb connexions entre els porus. El corrent s'estabilitza, perquè la velocitat de formació de l'òxid a la interfase metall-òxid s'iguali a la velocitat de dissolució localitzada de l'òxid al fons del porus. Finalment, en processos de llarga durada, el gruix de la capa porosa assoleix valors elevats i dificulta la difusió de les espècies iòniques, provocant una caiguda lenta del corrent.

L'òxid finalment format és porós i permet el contacte entre el substrat i la dissolució d'electròlit. D'aquesta manera, les dimensions de la mostra sotmesa a l'anoditzat no experimenten alteració, encara que el gruix augmenta, donat que el volum del metall és inferior al volum d'òxid d'alumini format [71]. La capa superior d'alúmina porosa presenta una morfologia amb cel·les de forma hexagonal amb porus central que

Capítol 1. Introducció.

recorre tota la capa perpendicularment a la superfície, en forma de rusc d'abelles. La geometria, mida de cel·la i gruix de la capa, es poden modificar segons les condicions del procés aplicat [95,98].

El procés industrial d'anoditzat afegeix una etapa final de **segellat** de la capa d'alúmina. El cas més utilitzat és la immersió en aigua desionitzada bullint, anomenat segellat hidrotermal, on es produeix l'obturació dels porus per transformació de l'alúmina en un dels seus hidrats. En el cas d'aplicacions decoratives, també es poden afegir colorants a la dissolució de segellant. Aquesta etapa de segellat es produeix per millorar la resistència a la corrosió, reduir l'absorció de contaminants i millorar la solidesa del color, en el cas de revestiments acolorits.

1.4. REVESTIMENTS PRIMS

Els productes que conformen els revestiment prims es dipositen, s'agrupen i creixen seguint uns models teòrics. La identificació del model que segueix el sistema experimental, permet preveure les estructures que es poden generar.

1.4.1. Modes de nucleació i creixement.

La formació dels revestiments prims sobre substrats de diferent naturalesa s'anomena heteroepitaxia, i conté els següents processos que determinen l'estructura i la morfologia del revestiment i la relació que es genera entre aquest i la interfase i el substrat [99]. Una representació dels processos que es detallen a continuació es presenten a la Figura 10:

1. **adsorció** (fisorció) dels àtoms que s'apropen a la superfície.

El cas més habitual per obtenir capes estables és que el flux d'arribada dels àtoms a la superfície sigui suficientment lent, com per trobar posicions de mínima energia potencial per permetre la formació de nuclis estables. En cas contrari, s'ha de considerar que puguin haver processos de reevaporació (en el cas d'àtoms provinents de l'estat gasós) o que el flux d'arribada sigui tan elevat que la difusió es trobi impedida i els àtoms quedin fixats en les posicions d'arribada, formant estructures metaestables.

2. formació d'enllaços químics (quimiadsorció) i **nucleació**.

Existeixen tres models bàsics de nucleació basats segons els valors relatius de les energies d'adsorció (E_{ads}) i d'enllaç (E_{enl}) entre els àtoms que formen el revestiment: model de Volmer-Weber, $E_{ads} < E_{enl}$, el model de Franck van der Merwe, $E_{ads} > E_{enl}$, i el model de Stranki-Krastanov, considerat un cas intermedi. La descripció d'aquests models es presenta a continuació.

3. **creixement** dels nuclis, coalescència i formació de la microestructura.

Depenen del mode de creixement, en el cas del model Volmer-Weber, els nuclis s'agrupen reduint fortament l'energia superficial del conjunt, augmentant les

illes de mida major i desapareixent les de menor. En el cas del model Franck van der Merwe, hi ha dos mecanismes de creixement segons l'energia d'adsorció del substrat i la difusió dels àtoms, el creixement es propaga per graons mantenint les terrasses completament planes o si els nuclis de creixement es formen aleatòriament sobre la superfície de la terrassa fins a omplir tota la superfície, en aquest cas hi ha un augment de la rugositat fins que les terrasses es saturen.

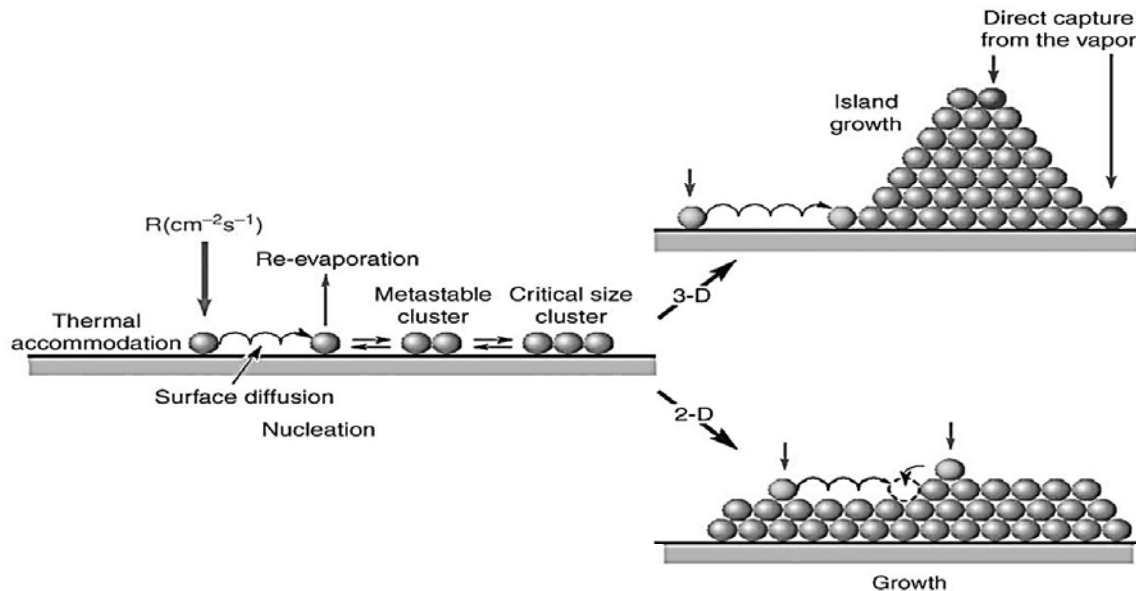


Figura 10. Esquema de les diferents etapes de formació d'un revestiment a nivell atòmic [100].

Existeixen tres **models bàsics de nucleació i creixement**, la Figura 11 presenta un esquema de cada model :

1. Franck van der Merwe o model capa a capa (2D).

Els àtoms queden adsorbits en les posicions d'arribada a la superfície perquè la interacció entre el substrat i els àtoms de revestiment és més forta que entre els àtoms veïns de les capes. En conseqüència, no creix una nova capa fins que no s'ha acabat de formar l'anterior. Aquest mode de formació està afavorit en sistemes on l'energia interfacial és baixa i el desajust de la xarxa cristal·lina al passar del substrat a la capa és petit [101].

2. Volmer-Weber o model en Illes (3D).

Els àtoms al difondre's sobre la superfície preferentment en posicions d'energia potencial mínima on l'energia d'enllaç amb el substrat és més elevada, com és el cas de dislocacions, s'uneixen per formar petits nuclis degut a que la interacció entre ells és més forta que amb el substrat [99]. El creixement d'aquest nuclis dona lloc a la formació d'illes o aglomerats atòmics estables que poden presentar ramificacions i simetria fractal o dendrítica.

3. Stranski-Krastanov o model mixte capa més illa (3D).

Model mixt dels anteriors, on generalment, primer es forma una monocapa que comporta un augment en la tensió del sistema que es veu reduïda, immediatament per un canvi en el creixement cap a la formació d'illes per compensar les tensions generades en la formació de la capa i on es minimitza també, l'energia lliure.

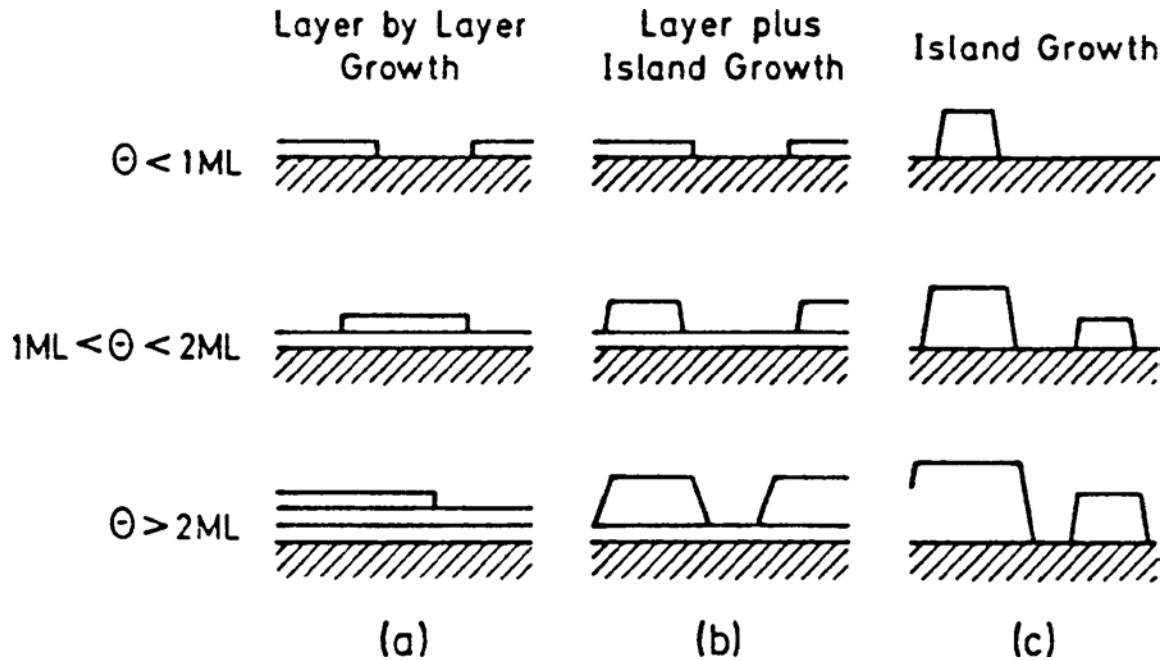


Figura 11. Representació esquemàtica dels tres modes de creixement d'un revestiment, on θ correspon al règim de cobertura i ML són les sigles en anglès de monocapa, a) creixement capa-a-cap, b) creixement capa-illa, i c) creixement d'illes [99].

Els models de creixement poden ser explicats en termes de l'energia superficial de la mateixa manera que s'ha explicat el concepte de mullabilitat en la Figura 1. En el cas del model de creixement en capes, l'energia superficial entre el substrat i l'aire és major que la suma de les energies superfícials revestiment-aire i revestiment-substrat, per tant, el revestiment es disposa en forma de **capes**, en canvi, en el model de creixement en **illes**, l'energia superficial substrat-aire és menor que la suma de les contribucions de revestiment-aire i revestiment-substrat i per aquest motiu el revestiment creix en **vertical**.

En l'electrodeposició, el mecanisme de nucleació i creixement de Volmer-Weber és el més habitual quan el substrat i el material que formarà el revestiment són materials diferents o tenen una estructura cristal·lina diferent, donat que el creixement del metall en el substrat està dirigit per l'energia d'enllaç entre el metall adsorbit i el substrat [102]. En sistemes recoberts superhidrofòbics, on l'energia superficial ha de reduir-se respecte a la superfície sense recobrir, les illes d'un model de creixement de Volmer-Weber afavoreixen aquesta reducció, per tant, els recobriments generats en la present tesi per electrodeposició, han d'estar dirigits per un model de creixement tipus **illes** o de Volmer-Weber.

1.3.2. Geometria fractal.

Un fractal és un objecte que presenta la mateixa morfologia a diferents escales i que la seva dimensió D és fraccionaria, és a dir, que a diferència dels objectes més familiars que són unidimensionals, bidimensionals o tridimensionals, segons la dimensió euclidiana, la dimensió dels fractals no s'ajusta a cap dels anteriors i presenta valors de fraccions o de números irracionals. La **teoria dels fractals** va ser inicialment constituïda per B. Mandelbrot a la dècada dels 80 amb la publicació de l'estudi *The fractal geometry of nature* [103] i va definir-los com objectes o estructures que consten de fragments amb orientacions i mides variables però amb aspecte similar. La definició matemàtica considera que un fractal és una representació matemàtica de nombres complexos on la seva àrea és finita, però, la seva longitud no té límits perquè la generació de fractals es basa en iteracions d'un patró geomètric establert com fixe.

L'aplicació de la geometria fractal en l'anàlisi de les fractures i els límits de gra en materials metàl·lics, permet entendre la geometria irregular que presenten i preveure la generació [104].

Existeixen nombroses estructures fractals naturals que són irregulars, rugoses o fragmentades com les muntanyes, els rius, els relleus de les costes, alguns vegetals com els bròquils [105], les ramificacions bronquials de l'ésser humà, les xarxes neuronals, i també produïdes per l'ésser humà com les dendrites d'alumini modificat amb fluorosilans presentades per Zang et al. [106], les estructures tipus flor generades en acer 304 per Li et al. [107], nanotubs aparentment desordenats de silici presentats a la Figura 12 [108] on s'observa la mateixa simetria a diferent nombre d'augment, o l'estructura fractal de recobriments produïts per projecció tèrmica APS d'alúmina en barrera tèrmica [109]. L'estudi de la geometria fractal d'un objecte, permet definir un model matemàtic fractal que s'aproximi satisfactòriament a l'objecte real. Una aplicació de l'anàlisi de les geometries fractals, permet analitzar els porus en estructures de minerals aplicat en terres que poden contenir olis [110].

La dimensió fractal D , és una de les característiques principals que presenta qualsevol objecte fractal, que en mesura el seu grau d'irregularitat. Guzman et al [111] defineix un conjunt fractal de la següent manera, $N_n = C/r_n^D$.

On N_n és el nombre d'objectes que tenen una dimensió lineal r_n , C és una constant de proporcionalitat i D és la dimensió fractal.

La validesa d'un conjunt fractal com a model d'un objecte, s'ha d'analitzar efectuant un estudi dels talls d'escales (tall superior R i tall inferior r [103]) que marquen els límits dins dels quals es troben l'objecte real i l'objecte generat pel model. Existeixen diferents tipus de dimensions fractals, la més habitual però difícil d'establir és la dimensió Hausdorff, però també es consideren d'altres com la dimensió de Boulignan més senzilla d'aplicar [109,112,113].



Figura 12. Morfologia de nanotubs de silici sintetitzats a 1200 °durant 0.5 h, amb creixement que presenta geometria fractal, a)imatge binària, b) imatge a majors augments de la regió marcada a a), i c) imatge a majors augments de la regió marcada a b) [108].

Les superfícies superhidrofòbiques no han de ser implícitament fractals, encara que la necessitat de presentar una rugositat jerarquitzada a nivell micro i nanomètric provoca que en alguns casos les estructures obtingudes artificialment puguin presentar aquesta geometria fractal, com és el cas de les nanoestructures de carboni poroses produïdes per Dai et al. [114] de la Figura 13, on es pot observar com a diferent nombre d'augmentos s'observa la mateixa geometria dels porus, presentant geometria fractal, aquestes nanopartícules dipositades sobre un substrat de sílice tenen un comportament altament superhidrofòbic.

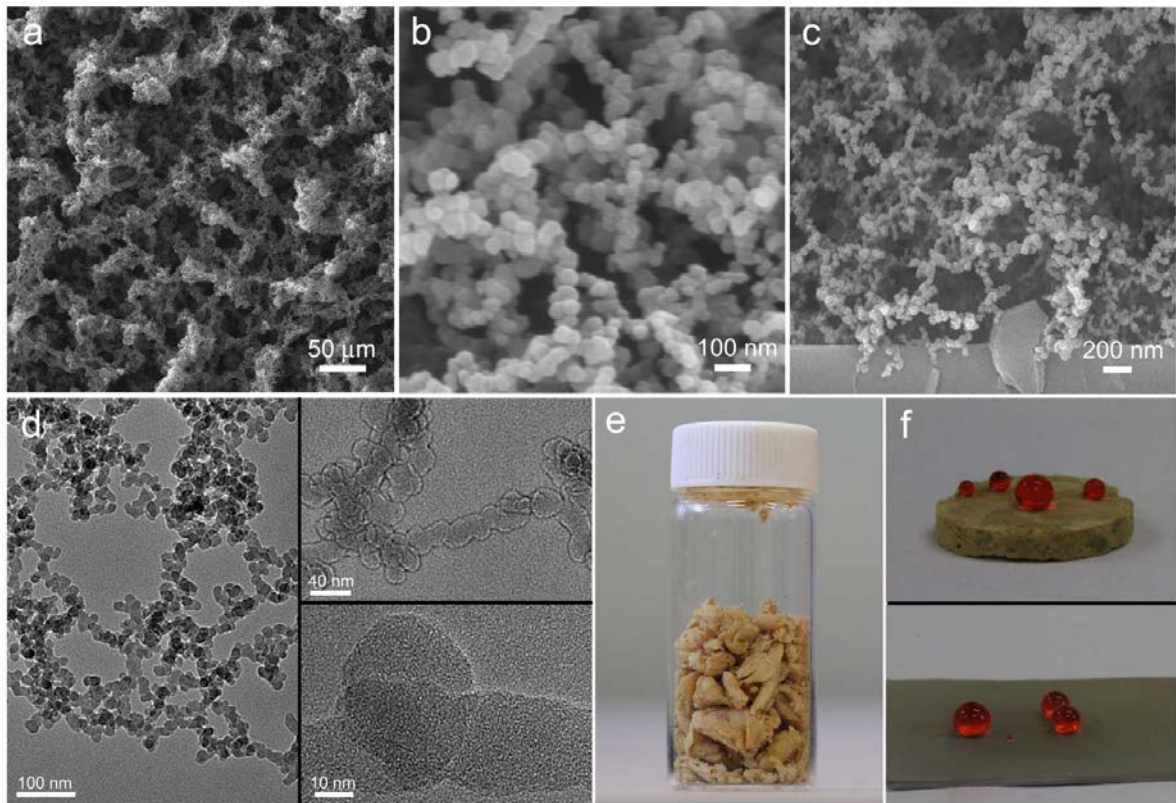


Figura 13. Estructura i mullabilitat de nanopartícules de carboni poroses. (a), (b) i (c) Imatges SEM a diferents augments on s'observa la geometria fractal dels porus, (d) Imatges TEM de les nanopartícules de carboni, (e) Imatge del material dipositat en un vial de 2 cm de diàmetre, (f) Imatges del comportament superhidrofòbic d'un substrat de sílice amb revestiment de nanopartícules de carboni poroses [114].

1.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 402 (2013) 1–18. doi:10.1016/j.jcis.2013.03.041.
- [2] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C.D.W. Wilkinson, M.O. Riehle, Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns, *Nano Lett.* (2005). doi:10.1021/nl051435t.
- [3] R.F. Probstein, *Physicochemical hydrodynamics: an introduction*, Wiley, New York, 1994. accessed June 14, 2018).
- [4] N. Valipour M., F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, Super-non-wettable surfaces: A review, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 93–106. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.016.
- [5] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 270–280. doi:10.1016/j.cocis.2009.05.004.
- [6] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. doi:10.1021/ie50320a024.
- [7] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546. doi:10.1039/tf9444000546.
- [8] S.E. Friberg, *Wetting of Real Surfaces*, by Edward Yu. Bormashenko, *J. Dispers. Sci. Technol.* 36 (2015) 160. doi:10.1080/01932691.2014.893529.
- [9] E. Bormashenko, Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 222 (2015) 92–103. doi:10.1016/j.cis.2014.02.009.
- [10] D. Khojasteh, M. Kazerooni, S. Salarian, R. Kamali, Droplet impact on superhydrophobic surfaces: A review of recent developments, *J. Ind. Eng. Chem.* 42 (2016) 1–14. doi:10.1016/j.jiec.2016.07.027.
- [11] P. Roach, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter.* 4 (2008) 224–240. doi:10.1039/B712575P.
- [12] B. Bhushan, Y. Jung, M. Nosonovsky, Lotus effect: surfaces with roughness-induced superhydrophobicity, self-cleaning, and low adhesion, *Springer Handb.* (2010). doi:10.1007/978-3-642-02525-9_42.
- [13] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces., *Adv. Colloid Interface Sci.* 169 (2011) 80–105. doi:10.1016/j.cis.2011.08.005.
- [14] J. Xiao, S. Chaudhuri, Design of anti-icing coatings using supercooled droplets as nano-to-microscale probes, *Langmuir.* 28 (2012) 4434–4446. doi:10.1021/la2034565.
- [15] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [16] B. Bhushan, E.K. Her, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and

- Low Adhesion Inspired from Rose Petal, *Langmuir*. 26 (2010) 8207–8217. doi:10.1021/la904585j.
- [17] C. Zhang, D.A. Mcadams, J.C. Grunlan, Correction to: Nano/Micro-Manufacturing of Bioinspired Materials: a Review of Methods to Mimic Natural Structures (*Adv. Mater.*, (2016), 28, (6292), 10.1002/adma.201505555), *Adv. Mater.* 28 (2016) 8566. doi:10.1002/adma.201604494.
- [18] M. Jin, X. Feng, L. Feng, T. Sun, J. Zhai, T. Li, L. Jiang, Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1977–1981. doi:10.1002/adma.200401726.
- [19] K. Liu, J. Du, J. Wu, L. Jiang, Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials, *Nanoscale*. 4 (2012) 768–772. doi:10.1039/C1NR11369K.
- [20] A. Solga, Z. Cerman, B.F. Striffler, M. Spaeth, W. Barthlott, The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces, *Bioinspir. Biomim.* 2 (2007) S126–S134. doi:10.1088/1748-3182/2/4/S02.
- [21] C. Neinhuis, W. Barthlott, Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, *Ann. Bot.* 79 (1997) 667–677.
- [22] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*. (1997). doi:10.1007/s004250050096.
- [23] Andrew Mitchinson, Repellent legs, *Nature*. 445 (2007) 373.
- [24] X. Gao, L. Jiang, Water-repellent legs of water striders, *Nature*. 432 (2004) 36.
- [25] D.L. Hu, B. Chan, J.W.M. Bush, The hydrodynamics of water strider locomotion, *Nature*. 424 (2003) 663–666.
- [26] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J.H. Kim, S.X. Dou, Fly-Eye Inspired Superhydrophobic Anti-Fogging Inorganic Nanostructures, *Small*. 10 (2014) 3001–3006. doi:10.1002/smll.201400516.
- [27] E. Bormashenko, R. Grynyov, Plasma treatment induced wetting transitions on biological tissue (pigeon feathers), *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 92 (2012) 367–371. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.11.053.
- [28] A.K. Sinha, M. Basu, M. Pradhan, S. Sarkar, Y. Negishi, T. Pal, Redox-switchable superhydrophobic silver composite, *Langmuir*. 27 (2011) 11629–11635. doi:10.1021/la2015429.
- [29] S. Nishimoto, B. Bhushan, Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity, *RSC Adv.* 3 (2013) 671–690. doi:10.1039/C2RA21260A.
- [30] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir*. 24 (2008) 4114–4119. doi:10.1021/la703821h.
- [31] W. Lee, M.K. Jin, W.C. Yoo, J.K. Lee, Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability, *Langmuir*. 20 (2004) 7665–7669. doi:10.1021/la049411.
- [32] W. Liu, L. Sun, Y. Luo, R. Wu, H. Jiang, Y. Chen, G. Zeng, Y. Liu, Facile transition

- from hydrophilicity to superhydrophilicity and superhydrophobicity on aluminum alloy surface by simple acid etching and polymer coating, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 193–200. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.124.
- [33] Y. Wan, Z. Wang, Z. Xu, C. Liu, J. Zhang, Fabrication and wear protection performance of superhydrophobic surface on zinc, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7486–7489. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.060.
- [34] X. Zhang, T. Geng, Y. Guo, Z. Zhang, P. Zhang, Facile fabrication of stable superhydrophobic SiO₂/polystyrene coating and separation of liquids with different surface tension, *Chem. Eng. J.* (2013). doi:10.1016/j.cej.2013.07.046.
- [35] H. Kim, K. Noh, C. Choi, J. Khamwannah, D. Villwock, S. Jin, Extreme superomniphobicity of multiwalled 8 nm TiO₂ nanotubes, *Langmuir.* (2011). doi:10.1021/la2014978.
- [36] N.T. Son, J.-S. Noh, S. Park, Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 440–445. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.107.
- [37] X. Hou, L. Wang, F. Zhou, L. Li, Fabrication of ZnO submicrorod films with water repellency by surface etching and hydrophobic modification, *Thin Solid Films.* (2011). doi:10.1016/j.tsf.2011.05.043.
- [38] D. De, D.K. Sarkar, Superhydrophobic ZnAl double hydroxide nanostructures and ZnO films on Al and glass substrates, *Mater. Chem. Phys.* 185 (2017) 195–201. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.10.022.
- [39] S.A. Morin, S. Jin, Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates, *Nano Lett.* (2010). doi:10.1021/nl1015409.
- [40] H. Li, M. Zheng, S. Liu, L. Ma, C. Zhu, Z. Xiong, Reversible surface wettability transition between superhydrophobicity and superhydrophilicity on hierarchical micro/nanostructure ZnO mesh films, *Surf. Coatings Technol.* 224 (2013) 88–92. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.03.004.
- [41] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J.H. Kim, S.X. Dou, Robust superhydrophobicity of hierarchical ZnO hollow microspheres fabricated by two-step self-assembly, *Nano Res.* 6 (2013) 726–735. doi:10.1007/s12274-013-0350-6.
- [42] L. Zheng, Z. Li, S. Bourdo, V. Saini, C. Ryerson, A.S. Biris, Hierarchical ZnO structure with superhydrophobicity and high adhesion, *ChemPhysChem.* (2011). doi:10.1002/cphc.201100314.
- [43] A. Chaudhary, H.C. Barshilia, Nanometric multiscale rough CuO/Cu(OH)₂ superhydrophobic surfaces prepared by a facile one-step solution-immersion process: Transition to superhydrophilicity with oxygen plasma treatment, *J. Phys. Chem. C.* (2011). doi:10.1021/jp204439c.
- [44] G. Wang, T.Y. Zhang, Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 438–441. doi:10.1016/j.jcis.2012.03.035.
- [45] W. Jiang, J. He, F. Xiao, S. Yuan, H. Lu, B. Liang, Preparation and Antiscalting Application of Superhydrophobic Anodized CuO Nanowire Surfaces, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6874–6883. doi:10.1021/acs.iecr.5b00444.
- [46] S. Yang, H. Habazaki, T. Fujii, Y. Aoki, P. Skeldon, G.E. Thompson, Control of

- morphology and surface wettability of anodic niobium oxide microcones formed in hot phosphate-glycerol electrolytes, *Electrochim. Acta.* (2011). doi:10.1016/j.electacta.2011.07.005.
- [47] H. Li, J.I.J. Choi, W. Mayr-Schmölzer, C. Weilach, C. Rameshan, F. Mittendorfer, J. Redinger, M. Schmid, G. Rupprechter, Growth of an ultrathin zirconia film on Pt3Zr examined by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption, scanning tunneling microscopy, and density functional theory, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 2462–2470. doi:10.1021/jp5100846.
- [48] H. Cao, Y. Xiao, R. Liang, Generation and superhydrophobicity of complex PbSe crystalline nanodendrites, *CrystEngComm.* (2011). doi:10.1039/c1ce05635b.
- [49] L. Heng, J. Su, J. Zhai, Q. Yang, L. Jiang, Dual high adhesion surface for water in air and for oil underwater, *Langmuir.* 27 (2011) 12466–12471. doi:10.1021/la202692c.
- [50] C. Wang, M. Zhang, Y. Xu, S. Wang, F. Liu, M. Ma, D. Zang, Z. Gao, One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 530–535. doi:10.1016/j.appt.2013.08.007.
- [51] F.J. Wang, S. Lei, J.F. Ou, M.S. Xue, W. Li, Superhydrophobic surfaces with excellent mechanical durability and easy repairability, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 397–400. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.104.
- [52] K. Matziaris, M. Stefanidou, G. Karagiannis, Impregnation and superhydrophobicity of coated porous low-fired clay building materials, *Prog. Org. Coatings.* 72 (2011) 181–192. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.03.012.
- [53] H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji, Simple method for preparing superhydrophobic paper: Spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency, *Langmuir.* 28 (2012) 4605–4608. doi:10.1021/la204492q.
- [54] Apollo Scientific Limited, Safety Data Sheet perfluorodecyltrichlorosilane, Manchester, 2007. doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201.
- [55] C.J. Renn, Characteristics of fire and explosion in semiconductor fabrication processes, *Process Saf. Prog.* 21 (2004) 19–25. doi:10.1002/prs.680210106.
- [56] Y.Y. Chang, D. Peng, H.C. Wu, C.C. Tsaur, C.C. Shen, H.Y. Tsai, J.R. Chen, Revisiting of a silane explosion in a photovoltaic fabrication plant, *Process Saf. Prog.* 26 (2007) 155–158. doi:10.1002/prs.10194.
- [57] Y. Huang, D.K. Sarkar, X.G. Chen, A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2722–2724. doi:10.1016/j.matlet.2010.09.010.
- [58] J.-D. Brassard, D.K. Sarkar, J. Perron, Studies of drag on the nanocomposite superhydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 525–531. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.084.
- [59] S. Yin, D. Wu, J. Yang, S. Lei, T. Kuang, B. Zhu, Fabrication and surface characterization of biomimic superhydrophobic copper surface by solution-immersion and self-assembly, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8481–8485. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.137.

- [60] S. Hoshian, V. Jokinen, S. Franssila, Robust hybrid elastomer/metal-oxide superhydrophobic surfaces, *Soft Matter*. 12 (2016) 6526–6535. doi:10.1039/C6SM01095D.
- [61] J. Li, X. Liu, Y. Ye, H. Zhou, J. Chen, A facile solution-immersion process for the fabrication of superhydrophobic surfaces with high water adhesion, *Mater. Lett.* 66 (2012) 321–323. doi:10.1016/j.matlet.2011.08.044.
- [62] J. Ou, M. Liu, W. Li, F. Wang, M. Xue, C. Li, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ti alloys in NaCl solutions, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4724–4728. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.066.
- [63] J.H. Zhi, L.Z. Zhang, Y. Yan, J. Zhu, Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 286–296. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.049.
- [64] E. Lee, K.-H. Lee, Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with hierarchical structures, *Sci. Rep.* 8 (2018) 4101. doi:10.1038/s41598-018-22501-8.
- [65] Q. Huang, Y. Yang, R. Hu, C. Lin, L. Sun, E.A. Vogler, Reduced platelet adhesion and improved corrosion resistance of superhydrophobic TiO₂-nanotube-coated 316L stainless steel, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 125 (2015) 134–141. doi:10.1016/j.colsurfb.2014.11.028.
- [66] ASM International Committee, ed., VOLUME 7. Powder metal technologies and applications, in: *ASM Handb.*, USA, 1993: pp. 1–30. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [67] Roussel R., Investigación de recubrimientos multifuncionales en base de micropartículas esféricas de aluminio para aplicación a altas temperaturas, Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [68] J. Marulanda-Arevalo, S. Castañeda-Quintana, A. Remolina-Millan, Recubrimientos depositados por CVD-FBR para protección a alta temperatura, *DYNA*; Vol. 80, Núm. 181. (2013). <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/37758/45330>.
- [69] V.C. Bhanu Pratap, Vijay Bhatt, A Review on Thermal Spray Coating, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 6 (2015) 53–61.
- [70] A. Killinger, R. Gadow, G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen, D. Stöver, Review of New Developments in Suspension and Solution Precursor Thermal Spray Processes, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 677. doi:10.1007/s11666-011-9639-8.
- [71] M. Cruells Cadevall, N. Llorca i Isern, P. Molera i Solà, A. Roca, J. Viñals Olià, *Ciència dels materials, Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, Barcelona*; 2007. https://cercabib.ub.edu/iii/encore/record/C__Rb1804741__Scincia_dels_materials__Orightrresult__U__X7?lang=cat (accessed June 15, 2018).
- [72] M. Di Ventra, S. Evoy, J.R. Heflin, *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [73] D.K. Sarkar, M. Farzaneh, Fabrication of PECVD-grown fluorinated hydrocarbon nanoparticles and circular nanoring arrays using nanosphere lithography, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3758–3761. doi:10.1016/j.apsusc.2007.11.053.

- [74] D. Zhang, H. Qian, L. Wang, X. Li, Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments, *Corros. Sci.* 103 (2016) 230–241. doi:10.1016/j.corsci.2015.11.023.
- [75] A. Pozzato, S.D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen, M. Natali, Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography, *Microelectron. Eng.* 83 (2006) 884–888. doi:10.1016/j.mee.2006.01.012.
- [76] M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, Y. Chen, Artificial lotus leaf by nanocasting, *Langmuir*. 21 (2005) 8978–8981. doi:10.1021/la050316q.
- [77] X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, 36 (2007) 1350–1368. doi:10.1039/b602486f.
- [78] I. Berlanga Mora, Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [79] F. Poole, C., Owens, Introduction to Nanotechnology, USA, John Wiley and Sons, New Jersey, 2003.
- [80] K. Ellinas, S.P. Pujari, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, A. Tserepi, H. Zuilhof, E. Gogolides, Plasma micro-nanotextured, scratch, water and hexadecane resistant, superhydrophobic, and superamphiphobic polymeric surfaces with perfluorinated monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 6510–6524. doi:10.1021/am5000432.
- [81] J. Ou, W. Hu, M. Xue, F. Wang, W. Li, Superhydrophobic surfaces on light alloy substrates fabricated by a versatile process and their corrosion protection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 3101–3107. doi:10.1021/am4000134.
- [82] T. Darmanin, F. Guittard, Superoleophobic polymers with metal ion affinity toward materials with both oleophobic and hydrophilic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 408 (2013) 101–106. doi:10.1016/j.jcis.2013.07.009.
- [83] S. Huang, Y. Hu, W. Pan, Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3872–3876. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.01.065.
- [84] Y. Song, R.P. Nair, M. Zou, Y. Wang, Superhydrophobic surfaces produced by applying a self-assembled monolayer to silicon micro/nano-textured surfaces, *Nano Res.* 2 (2009) 143–150. doi:10.1007/s12274-009-9012-0.
- [85] L.A.M. Carrascosa, D.S. Facio, M.J. Mosquera, Producing superhydrophobic roof tiles, *Nanotechnology*. 27 (2016) 13. doi:10.1088/0957-4484/27/9/095604.
- [86] L. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 1754–1758. doi:10.1021/am100241s.
- [87] A. Shoghi, A. Shakeri, H. Abdizadeh, M.R. Golobostanfard, Synthesis of Crack-Free PZT thin Films by Sol-gel Processing on Glass Substrate, *Procedia Mater. Sci.* 11 (2015) 386–390. doi:10.1016/J.MSPRO.2015.11.136.
- [88] T. Maki, S. Sakka, Preparation of alumina fibers by sol-gel method, *J. Non. Cryst. Solids*. 100 (1988) 303–308. doi:10.1016/0022-3093(88)90037-3.
- [89] I.-S. Kim, P.N. Kumta, Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured

- hydroxyapatite powder, *Mater. Sci. Eng. B.* 111 (2004) 232–236. doi:10.1016/J.MSEB.2004.04.011.
- [90] P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties, *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000) 319–348. doi:10.1002/(SICI)1521-3927(20000401)21:7<319::AID-MARC319>3.0.CO;2-7.
- [91] H. Li, Y. Zhao, X. Yuan, Facile preparation of superhydrophobic coating by spraying a fluorinated acrylic random copolymer micelle solution, *Soft Matter.* 9 (2013) 1005–1009. doi:10.1039/C2SM26689J.
- [92] H. Xiao, A. Hu, T. Hang, M. Li, Electrodeposited nanostructured cobalt film and its dual modulation of both superhydrophobic property and adhesiveness, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 319–323. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.156.
- [93] D. Losic, A. Santos, *Nanoporous Alumina*, Springer International Publishing, USA, 2015. doi:10.1007/978-3-319-20334-8.
- [94] ASM International Committee, ed., VOLUME 5. Surface engineering, in: *ASM Handb.*, USA, 1993: pp. 1446–1471. doi:10.1007/s11548-011-0634-9.
- [95] F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger, On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2470–2480. doi:10.1021/cm980163a.
- [96] J.P. O’Sullivan, G.C. Wood, The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 317 (1970) 511–543. doi:10.1098/rspa.1970.0129.
- [97] G.E. Thomson, G.C. Wood, Anodic Films on Aluminium, in: *Treatise Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 1983: pp. 205–329. doi:10.1016/B978-0-12-633670-2.50010-3.
- [98] G. Patermarakis, H.S. Karayannis, The mechanism of growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium at high film thicknesses, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 2647–2656. doi:10.1016/0013-4686(95)00250-I.
- [99] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-13592-7.
- [100] J.T.M. De Hosson, B.J. Kooi, Microstructure and properties of interfaces between dissimilar materials, in: *Handb. Surfaces Interfaces Mater.*, Elsevier, 2001: pp. 1–113. doi:10.1016/B978-012513910-6/50008-6.
- [101] Jose M^a Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [102] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, Island growth in electrodeposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 443001. doi:10.1088/0022-3727/44/44/443001.
- [103] Benoit B. Mandelbrot, *The fractal geometry of Nature*, W.H. Freeman and Company, New York, 1977.
- [104] U.O. Méndez, M.H. Rivera, *Geometría de Fractales y Autoafinidad en Ciencia de Materiales*, 1 (1998) 15–21.
- [105] S.-H. Kim, Fractal structure of a white cauliflower, 46 (2004) 474–477.

<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0409763>.

- [106] D. Zang, F. Li, X. Geng, K. Lin, P.S. Clegg, Tuning the wettability of an aluminum surface via a chemically deposited fractal dendrite structure, *Eur. Phys. J. E.* 36 (2013) 1–8. doi:10.1140/epje/i2013-13059-2.
- [107] L. Li, V. Breedveld, D.W. Hess, Creation of Superhydrophobic Stainless Steel Surfaces by Acid Treatments and Hydrophobic Film Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 4549–4556. doi:10.1021/am301666c.
- [108] O. Liu, Y. Zhang, H. Shen, Z. Zhao, H. Li, Fractal characteristics and quantitative descriptions of messily grown nanowire morphologies, *Mater. Des.* 153 (2018) 287–297. doi:10.1016/j.matdes.2018.05.003.
- [109] N. Llorca-Isern, G.B. Vidal, J. Jorba, L. Bianchi, D. Sánchez, Estimation of Three-Dimensional Connectivity of Internal Defects in Coatings Using Fractal Analysis, *J. Therm. Spray Technol.* 10 (2001) 287–292. doi:10.1361/105996301770349376.
- [110] C. Guo, X. Wang, H. Wang, S. He, H. Liu, P. Zhu, Effect of pore structure on displacement efficiency and oil-cluster morphology by using micro computed tomography (μ CT) technique, *Fuel.* 230 (2018) 430–439. doi:10.1016/j.fuel.2018.05.058.
- [111] M. de Guzman Ozamiz, *Estructuras fractales y sus aplicaciones*, Labor, Madrid, 1993. <https://books.google.es/books?id=D2VVMwEACAAJ>.
- [112] B.H. Kaye, *A Random Walk Through Fractal Dimensions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2007. doi:10.1002/9783527615995.fmatter.
- [113] P. Meakin, *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium*, Cambridge, Wiley-Blackwell, Cambridge, 1999. doi:10.1002/(SICI)1099-1204(199911/12)12:6<493::AID-JNM346>3.0.CO;2-7.
- [114] W. Dai, S.J. Kim, W.K. Seong, S.H. Kim, K.R. Lee, H.Y. Kim, M.W. Moon, Porous carbon nanoparticle networks with tunable absorbability, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2524. doi:10.1038/srep02524.

CAPÍTOL 2.

MOTIVACIÓ I OBJECTIUS

“La frase més excitant que es pot sentir en ciència, la qual anuncia nous descobriments,

no és Visca! sinó És estrany!

Isaac Asimov

2.1. MOTIVACIÓ

Els materials superhidrofòbics emulen les característiques dels éssers vius superhidrofòbics existents a la Natura. Aquest camp ha estat àmpliament estudiat en sistemes polimèrics i ceràmics, trobant una manca d'estudis en metalls i aliatges per reacció directa. Diferents tècniques i tecnologia han estat aplicades sobre materials per modificar la seva superfície i obtenir la propietat de superhidrofobicitat, comportant una elevada inversió en equips que repercuteix en la complexitat d'industrialitzar la fabricació i una gran majoria dels consultats, basats en l'ús de compostos fluorats implicant complicades operacions de manipulació. En el treball que aquí es presenta, es mostren diferents metalls modificats superficialment per obtenir aquesta repulsió per l'aigua o superhidrofobicitat on s'ha realitzat un estudi en profunditat del mecanisme de formació i creixement del revestiment generador d'aquesta propietat, donat que un major coneixement d'aquests, permet optimitzar els paràmetres de reacció i obtenir processos menys particulars amb productes involucrats amb menor perillositat que els fluorats. A més, la tecnologia utilitzada per obtenir aquestes superfícies ha de ser senzilla i no requerir d'equips complexes que podrien dificultar l'escalat industrial.

Les investigacions sobre la superhidrofobicitat han augmentat considerablement en els darrers anys, però la present tesi té com a objectiu aportar en el camp de la superhidrofobicitat una exhaustiva identificació de tots els actors involucrats i les diferents etapes de creixement del revestiment produït, per contribuir a augmentar el control del procés i com a conseqüència, augmentar la versatilitat del mateix procés amb diferents substrats i reactius. Les dades obtingudes s'utilitzaran per poder establir si en els processos que intervenen hi ha una major contribució d'una de les dues principals premisses per obtenir superfícies superhidrofòbiques, la rugositat jerarquitzada o la reducció de la tensió superficial, discernint quin és el factor indispensable per promoure la superhidrofobicitat, la rugositat inicial dels substrats o la formació d'una rugositat per creixement d'espècies.

2.2. OBJECTIUS

L'obtenció de metalls i aliatges emprats directament a l'entorn i modificats superficialment per presentar caràcter superhidrofòbic és l'objectiu principal del treball. D'aquest objectiu se'n deriven els següents objectius específics.

Els materials superhidrofòbics obtinguts, han de complir les següents premisses:

1. Les tècniques de fabricació han de ser senzilles i econòmiques per facilitar la seva implantació en la indústria, centrant-se en els processos on només intervingui una etapa de reaccions. Quan això no sigui possible, establir un procés en el menor nombre d'etapes.
2. Evitar la utilització de compostos per la seva complexitat en la reutilització i en la generació de residus, reduint així l'impacte mediambiental del procés en el seu conjunt.

Capítol 2. Objectius.

3. Els temps de fabricació han de ser curts per poder ser competitius amb altres productes com són les pintures superhidrofòbiques.
4. L'estabilitat de la superhidrofobicitat en el temps ha d'estar garantida.

L'activació superficial dels metalls és una etapa primordial en els revestiments, com a conseqüència, l'inici d'aquest treball ha estat identificar quina és l'estratègia més favorable en cada substrat i l'estat superficial dels metalls previ a la reacció és el més adequat, analitzant la influència de la preparació en l'obtenció de resultats positius i optimitzant les condicions d'aquesta en cada cas.

Un cop obtingudes les superfícies superhidrofòbiques, ha estat objectiu de la present tesi estudiar el procés de generació i creixement de la capa superhidrofòbica, identificant el mode de creixement en cada cas per conèixer quines estructures a nivell micromètric i, evidentment, a nivell nanomètric, es generen al llarg de la reacció.

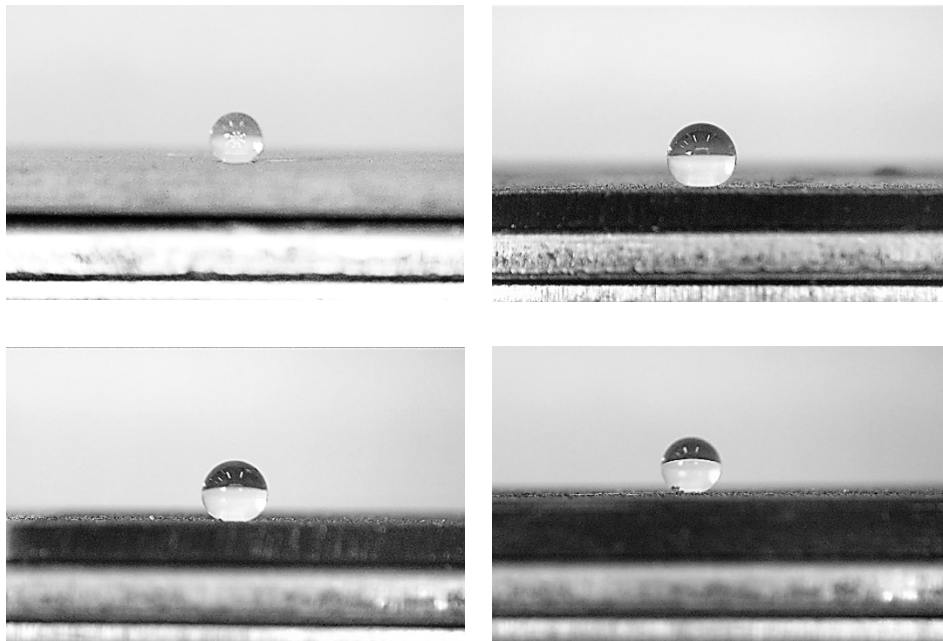
Per controlar completament el procés de fabricació és necessari conèixer tots els actors que participen i les reaccions que hi tenen lloc, donat que la hidrofobicitat resultant en la present tesi prové de la interacció directa del substrat amb els reactius, a diferència d'altres processos com són les aplicacions de pintures, per aquest motiu, un dels propòsits d'aquest treball ha estat analitzar la reactivitat dels diferents processos, i davant dels resultats obtinguts, proposar el mecanisme de reacció més adient en cada cas.

La caracterització de les superfícies obtingudes ha de permetre avaluar quina morfologia és l'adient segons l'aplicació final del material i optimitzar les condicions de treball per afavorir que tots els processos involucrats siguin eficients.

L'avaluació de les propietats associades a la superhidrofobicitat com són l'autoneteja, i l'antiadhesió del gel, també s'han volgut estudiar en alguns cassos.

CAPÍTOL 3.

MATERIALS I TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ



“God made the bulk; surfaces were invented by the devil”

W. Pauli, premi Nobel Física 1945.

3.1. MATERIALS

Millorar les propietats intrínseques dels materials és una necessitat actual a implementar, els **revestiments** són una eina molt utilitzada per obtenir propietats superficials de les que el substrat té carència i donar noves propietats o protecció front a l'entorn. La superhidrofobicitat és una característica que no presenten els materials metàl·lics de forma natural, és per aquest motiu que els revestiments superhidrofòbics són una gran **estratègia** per dotar als metalls de les propietats associades als materials superhidrofòbics presents en la Natura.

3.1.1 Substrats metàl·lics.

Els substrats emprats en la present tesi han estat plaques metàl·liques conformades per laminatge en calent, la composició de les quals està recollida en les Taula 1 i Taula 2:

1. Alumini pur comercial UNS A91070 .
2. Acer inoxidable UNS S31603 (316L).
3. Acer inoxidable UNS S30400 (304).
4. Coure pur comercial UNS C101 00.

Taula 1. Composició nominal per espectroscòpia d'emissió atòmica (OES) dels aliatges utilitzats com a substrats i les corresponents composicions estàndards [1] segons norma ASTM A240.

Pes %	Fe	Si _{màx}	Mn _{màx}	Cr	Ni	Mo	C _{màx}	P _{màx}	S _{màx}
UNS S31603 (OES)	69.15	0.44	0.86	16.75	10.04	2.03	0.02	0.031	0.00
AISI 316L (ASTM A240)	62.1- 69.1	0.75	2.00	16.0- 18.0	10.0- 14.0	2.0- 3.0	0.03	0.045	0.03
UNS S30400 (OES)	69.10	0.52	1.71	19.91	8.58	-	0.01	0.034	0.00
AISI 304 (ASTM A240)	67.1- 71.6	0.75	2.00	17.5- 19.5	8.0- 10.5	-	0.07	0.045	0.03

L'**alumini** i els seus aliatges presenten una combinació de propietats que permeten que sigui un dels materials més versàtils, econòmics i atractius per un gran espectre d'aplicacions, d'ús quotidià com és el paper d'alumini per emmagatzemar aliments fins a les aplicacions en enginyeria més exigents com són les parts externes dels avions i del coets espacials, sent el segon material més utilitzat en aplicacions estructurals després de l'acer, presentant una tercera part de la seva densitat (densitat d'alumini pur comercial $2.7 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$ i densitat de l'acer $7.83 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$ [2]). El sector de l'automòbil també ha incrementat l'ús d'aquest material per la reducció de fins al 30% del pes final i l'estalvi de combustible que aquest fet implica. La seva resistència a la tracció és de 60 MPa i el mòdul d'elasticitat és de 62 GPa, facilitant el seu conformat. L'alumini resisteix la corrosió progressiva donat que en l'exposició amb l'aire, es forma una petita capa d'òxid d'alumini que l'aïlla de l'exterior, a més, si aquesta capa es trenca mecànicament, es regenera de forma natural. Les superfícies d'alumini poden ser altament reflectants davant de la llum visible, i reflexar de forma eficient les ones electromagnètiques, per aquest motiu són utilitzats com equips de protecció individual i en els sistemes de miralls de les estacions espacials.

Taula 2. Composició nominal per espectroscòpia d'energies dispersiva (EDS) dels metalls i aliatges utilitzats com a substrats, i les corresponents estàndard [2].

%	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Al
Alumini	0.26	-	-	-	-	99.7
UNS 91070	0.25	0.20	0.04	0.03	0.04	99.7
Coure	-	-	99.99	-	-	-
UNS C10100	-	-	99.99	-	-	-

El **coure** pur presenta una densitat ($8.93 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$) i conductivitat tèrmica superiors a la de l'alumini, per aquest motiu continua sent el material seleccionat per les conduccions d'aigua i de gas, sistemes tèrmics i cablejat elèctric. La resistència a la tracció de coure recuit és de 209 MPa i el mòdul d'elasticitat és de 120 GPa, aquestes dades indiquen que presenta millors propietats mecàniques que l'alumini, però molt inferiors a les que presenten les barres dels acers inoxidables 316L i 304, amb valors de resistència a la tracció de 480 i 515 MPa, respectivament [3].

Els **acers inoxidables 316L i 304** són acers austenítics molt utilitzats en el sector de la construcció per les seves excel·lents propietats mecàniques i en aplicacions on la temperatura sigui elevada ($<420^\circ$) com són equips químics i intercanviadors de calor en el sector de l'alimentació, donat que l'acer 316L resisteix sense patir modificacions estructurals donat el seu baix contingut en carboni que evita la formació de carburs de crom en els límits de gra, en canvi l'acer 304, en condicions d'elevada temperatura i

entorn corrosiu, pot patir sensibilització. En medi àcids, l'acer 304 patirà corrosió per picadura, a diferència de l'acer 316L, on el contingut en molibdè redueix aquesta susceptibilitat davant medis àcids perquè facilita la formació d'una capa passivant que protegeix davant la corrosió. Són extraordinàriament dúctils, propietat que es valora molt en aplicacions d'estampat, i presenten una excel·lent soldabilitat.

La selecció dels materials d'estudi s'ha basat en l'elevada aplicabilitat de l'**alumini** i el **coure** per conduccions elèctriques, on la superhidrofobicitat pot evitar el deteriorament de les peces en servei en ambients on la humitat sigui elevada. En el cas dels acers, són els **aliatges austenífics** més emprats en la indústria de l'alimentació i en el sector farmacèutic, donada la seva resistència a la corrosió i bones propietats mecàniques. El caràcter superhidrofòbic de les superfícies generades en aquest treball poden reduir la proliferació de fongs i bacteris al no permetre el contacte i la permanència de l'aigua amb la superfície.

3.1.2 Àcid lauric.

L'**àcid lauric** és un àcid gras de cadena hidrocarbonada lineal amfifílic, és a dir, la seva estructura té una part hidrofílica que correspon al grup $-COOH$, aquest també pot presentar-se desprotonat segons les condicions del medi, i una part hidrofòbica que correspon a la cadena hidrocarbonada, que en el cas de l'àcid lauric no presenta cap insaturació. La Figura 1 mostra el seu esquema en 2D i en 3D. La nomenclatura sistemàtica és àcid dodecanoic i algunes propietats químiques i físiques que presenta es troben recollides en la Taula 3.

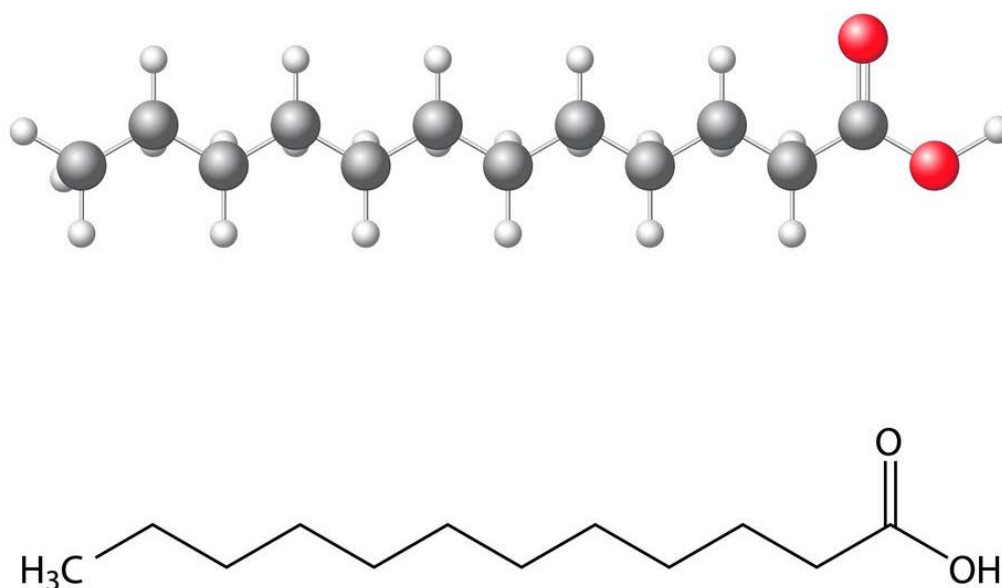


Figura 1. Esquema en 2D i en 3D de la molècula d'àcid dodecanoic.

Capítol 3. Materials i Tècniques de caracterització.

La particular disposició d'una part polar i una altre apolar, conjuntament amb la seva baixa tensió superficial, permet unir-se a altres compostos segons les condicions del medi amb diferents geometries (lineal, vesícules i micelles). Els àcids grassos pertanyen al grup anomenat tensioactius per la seva atracció per les molècules d'aigua, trencant els ponts d'hidrogen a més, són biodegradables i de baixa toxicitat [4].

Taula 3. Propietats químiques de l'àcid lauric.

Pes molecular	Punt de fusió	Densitat	Punt d'ebullició	T inflamació	Contacte
200.32 g/mol	43-45°C	$1.03 \cdot 10^3$ Kg/m ³	299°C	176°C	Irritable

L'àcid lauric s'obté per hidròlisi i destil·lació fraccionada de l'oli que contenen diferents plantes, entre elles la planta *Elaeis guineensis*, de la qual s'extreu l'oli de palma, ric també en àcids palmític i oleic, i l'oli de palmiste que conté 41-55 % d'àcid lauric. Una altre font de l'àcid dodecanoic és l'oli de coco que conté entre 41-47 % d'aquest àcid [5]. L'àcid lauric comercial es presenta com un sòlid blanc untuós, la Figura 2 mostra una imatge del reactiu utilitzat en la present tesi.



Figura 2. Fotografia de l'àcid lauric comercial utilitzat.

Els àcids grassos s'utilitzen per la fabricació de productes d'interès industrial, motiu pel qual són processats per diferents vies com la saponificació, esterificació i sulfatació per

donar origen a nous productes. Un exemple és l'obtenció dels tensioactius aniònics, d'elevat valor comercial donades les seves aplicacions en les indústries cosmètiques, d'alimentació i productes farmacèutics.

3.1.3 Reactius utilitzats en el procés d'immersió.

El dipòsit és el procediment utilitzat en l'elaboració de superfícies d'alumini superhidrofòbics per immersió presentat al capítol 4. Aquest procés consta d'una única etapa de reaccions. Els reactius químics requerits per formar una dissolució d'àcid lauric són:

-àcid clorhídric: actua com a generador de la rugositat micromètrica en la superfície de l'alumini pur comercial i destrueix la capa d'alúmina que de forma natural es genera. La concentració del reactiu és de 37% en massa amb una densitat de $1.19 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$. La proporció establerta entre l'etanol i l'àcid clorhídric és 70:30 i la concentració d'àcid clorhídric en la dissolució de reactius va ser de 0.35 Kg HCl/L.

-etanol absolut: qualitat extra pur 99.9% amb densitat de $0.79 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$. Utilitzat com a part de la dissolució de reactius per dissoldre l'àcid lauric i, també per netejar les mostres abans de la reacció d'immersió i immediatament després de treure-les per aturar les reaccions que hi tenen lloc.

-àcid lauric: extra pur, utilitzat com a reactiu principal en un rang de concentracions 10-30 g/L detallades al capítol 4.

3.1.4 Reactius utilitzats en el procés d'obtenció d'alumini anoditzat i superhidrofòbic.

El procés d'obtenció d'aquestes superfícies superhidrofòbiques consta de tres etapes de reaccions:

1. Preparació de la superfície d'alumini pur comercial per realitzar l'anoditzat.
Les superfícies es netegen amb una dissolució de NaOH al 3% pes i a continuació amb una dissolució de HCl 3M. Les dues dissolucions es preparen al laboratori, l'hidròxid de sodi es prepara directament a partir del reactiu pur sòlid i l'àcid clorhídric a partir d'una dissolució al 37%.
2. Anoditzat.
La dissolució d'electròlit per anoditzar les mostres d'alumini pur comercial tractades segons l'apartat anterior, està formada per una dissolució d'àcid sulfúric 2M preparada a partir d'àcid sulfúric al 95% amb una densitat de $1.84 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$. El càtode consisteix en una placa de plom.
3. Revestiment amb àcid lauric.
Immersió en una dissolució preparada de 0.15 M d'àcid lauric en etanol a 50°C.

3.1.5 Reactius utilitzats en el procés d'electrodeposició.

El procés d'electrodeposició és el procediment utilitzat en l'elaboració de superfícies superhidrofòbiques d'acers inoxidable presentat en el capítol 5 i superfícies de coure presentat en el capítol 6. El procés es troba explicat en detall en els corresponents capítols, però consta bàsicament d'una única etapa on té lloc les **reaccions redox** per dipositar-se níquel metàl·lic en la superfície del metall col·locat com a càtode i, simultàniament, el níquel de la dissolució d'electròlit reacciona amb molècules d'àcid lauric que es dipositen també sobre la superfície del càtode.

La font de cations de níquel prové de la dissolució d'electròlit formada per àcid lauric, clorur de níquel (II) i etanol com a dissolvent. El clorur de níquel es troba en concentració 0.05 M i per fer la dissolució es parteix d'un sòlid cristal·lí de color verd intens (Figura 3).



Figura 3. Fotografia del clorur de níquel comercial utilitzat.

3.2. TÈCNIQUES DE CARACTERITZACIÓ

La finalitat principal del present treball ha estat induir la superhidrofobicitat en superfícies metàl·liques, però un cop aconseguit, ha estat necessari caracteritzar la superfície que s'ha generat i identificar els compostos que la conformen. Les següents tècniques han permès aconseguir també aquests objectius proposats.

3.2.1 Observació de la morfologia superficial.

1. Substrats metàl·lics

La generació de la rugositat inicial realitzada mitjançant desbast amb papers de SiC, es va mesurar amb un equip de microscòpia comfocal LeicScan DCM 3D de la unitat de Superfícies dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiT-UB).

2. Revestiment

La morfologia del revestiment produït en cada substrat, es va caracteritzar principalment per microscòpia electrònica de rastreig mitjançant l'equip FE-SEM Hitachi S-4100 a 20.2 kV, a 10 mm de distància de treball. L'equip té acoblat un detector d'electrons per espectroscòpia d'energia dispersiva, per analitzar (semiquantitativament) la composició del revestiment. L'equip es troba als CCiT-UB.

La rugositat que presenta el revestiment va ser analitzada mitjançant el microscopi de força atòmica Veeco Dimension 3100 (Figura 4), amb un controlador Nanoscope IV (Bruker) amb puntes de Si que interaccionen amb la mostra, utilitzant el mode Peak-Force tapping mode DMT a una velocitat d'adquisició de dades de 0.3 Hz amb una resolució de 512x512 píxels. L'equip es troba als CCiT-UB.

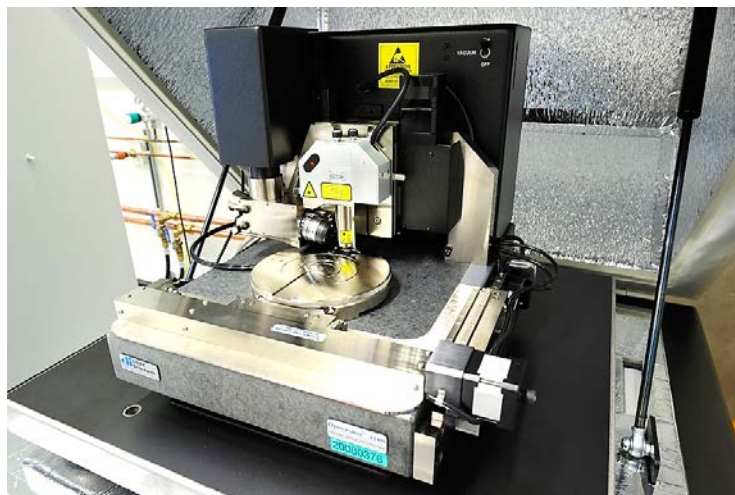


Figura 4. Equip de microscòpia de força atòmica Veeco Dimension 3100 de la unitat de Superfícies dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiT-UB).

Capítol 3. Materials i Tècniques de caracterització.

En les mateixes anàlisis, l'equip adquireix mesures relacionades amb el mòdul de Young pel model descrit per DeJamin, Muller i Toropov [6] (DMT model) a partir de la força aplicada per la punta, la força d'adhesió, les dimensions de la punta i la distància entre la punta i la mostra. Les dades obtingudes són processades a partir del programa NanoScope Analysis. Les mostres analitzades eren de dimensions de 30x15 mm per poder estar correctament subjectades en el portamostres de l'equip amb reina epoxídica.

La tècnica d'AFM es basa en l'escombrat d'una punta subjectada per una palanca que és un piezoelèctric processant la **deflexió** que es produeix en la punta per la interacció entre la punta i la superfície de la mostra. Hi ha dos modes d'operació, el mode de contacte manté constant la força entre punta i mostra, on la força d'adhesió és la força fonamental, en canvi, en el mode dinàmic, la punta i la palanca que la subjecta, vibren a la seva freqüència de ressonància, per tant, la interacció punta- superfície pot modificar l'amplitud, la freqüència i la fase de ressonància. El mode de treball utilitzat en la present tesi correspon al mode dinàmic de *tapping*, on es controla la força aplicada a la mostra a estudiar per part de la punta de l'equip, mantenint l'amplitud constant i reduint la deformació aplicada, com a conseqüència, l'efecte del substrat en la mesura del mòdul de Young dels revestiments es minimitza.

3.2.2 Mesura de l'angle de contacte estàtic.

Les mostres a analitzar es col·loquen en l'equip Contact Angle Measuring System DSA 100 (Krüss) i es diposita una gota d'aigua desionitzada subministrada per una microxeringa, el volum d'aquesta es troba controlat pel programa del fabricant de l'equip amb valors entre 5-10 μL . Per poder realitzar una correcta mesura, la gota ha de quedar a sobre de la superfície, en el cas de superfícies molt superhidrofòbiques, la gota no roman estable en la superfície i es repelleix, en aquests casos cal augmentar el volum de la gota d'aigua desionitzada.

El procediment es caracteritza per prendre imatges en el moment en que la gota es diposita sobre la superfície i mitjançant el programa informàtic que està acoblat a l'equip, es mesura el contorn de la gota dipositada i la línia base entre la gota i la superfície de la mostra. El càlcul de l'angle que es forma entre la superfície i la base de la gota d'aigua es basa en l'equació de Young que relaciona el radi de curvatura, la tensió superficial de l'aigua i la **tensió interfacial s-l**, així com l'angle de contacte líquid-superfície.

Durant la realització d'aquest treball s'han utilitzat dos equips iguals, un es troba a l'Institut de Ciència dels Materials de la Universitat Autònoma de Barcelona (ICMAB), d'on correspon l'equip de la Figura 5 i l'altre equip es troba en la Plataforma de Nanotecnologia de l'Institut de Bioenginyeria de Catalunya (IBEC). Tots dos equips es troben en una sala blanca d'atmosfera controlada a 20°C.

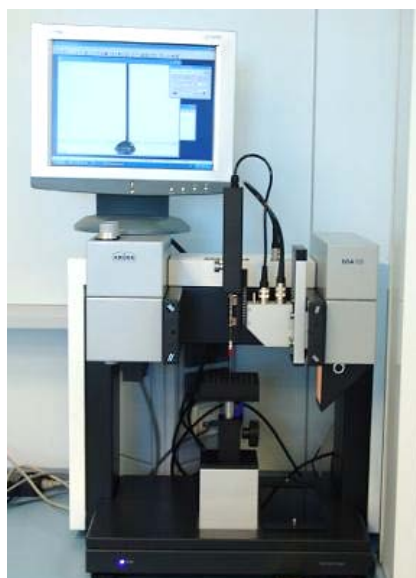


Figura 5. Equip de mesura de l'angle de contacte Contact Angle Measuring System DSA 100 (Krüss) de l'Institut de Ciència dels Materials de la Universitat Autònoma de Barcelona (ICMAB).

3.2.3 Anàlisi de la composició del revestiment realitzat.

1. Espectroscòpia d'infrarroig.

La identificació dels grups orgànics del revestiment van ser determinats mitjançant l'anàlisi per infraroig, utilitzant l'equip ThermoScientific Nicolet IN10MX sobre les mostres d'alumini pur comercial i dels acers inoxidable 304 i 316L superhidrofòbiques. Aquesta tècnica espectroscòpica es fonamenta en l'**absorció de la radiació infraroja** per les molècules en vibració. Una molècula absorbeix energia d'un determinat feix de llum infraroja quan aquesta energia incident és igual a la necessària per produir-se una transició vibracional de la molècula. Totes les molècules, a excepció de les molècules diatòmiques homonuclears com O_2 , presenten un espectre d'infraroig característic representat per la freqüència respecte la transmittància, encara que la influència del substrat o la baixa absorció d'algunes molècules poden no permetre identificar-les. Els grups funcionals orgànics com són els àcids, els èsters, els alcohols i els enllaços entre carboni i hidrogen de les cadenes hidrocarbonades s'han pogut identificar correctament i s'han comparat amb l'anàlisi realitzat sobre una mostra d'àcid lauric per identificar l'aparició del grup àcid $-COOH$, en el cas que es presentés en les mostres superhidrofòbiques.

L'equip es troba a la unitat Tecnologies Químiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

2. Espectroscòpia de fotoelectrons (XPS).

L'anàlisi de la composició del revestiment superhidrofòbic es va poder realitzar sobre les mostres sense cap tractament especial, donat que l'espectroscòpia de fotoelectrons

(XPS) és una tècnica superficial, encara que en el cas de les mostres sobre substrat d'alumini pur comercial, el senyal de l'alumini era molt intens i va dificultar l'adquisició de dades.

L'equip utilitzat va ser del model PHI 5500 Multitechnique System amb una font de raigs X monocromàtica d'alumini sobre àrees de 0.8 mm de diàmetre aproximadament. Totes les mesures es van realitzar en una cambra sota ultra-alt buit a pressió entre 5×10^{-9} i 2×10^{-8} Torr. El calibrat de l'equip es va realitzar mitjançant el senyal de l'orbital 1s del carboni a una energia d'enllaç de 284.8 eV. L'equip es troba a la unitat Tecnologia dels Materials dels CCiTUB.

Les dades obtingudes van ser tractades mitjançant el programa Multipak i les bases de dades del *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA).

Aquesta tècnica espectroscòpica es basa en la interacció de fotons, també anomenat **efecte fotoelèctric**. Una mostra es bombardejada amb fotons, aquests interaccionen amb els electrons dels orbitals atòmics de la mostra analitzada, on pot haver una transferència total de l'energia del fotó cap a l'electró. Quan això té lloc, es produeix l'emissió de l'electró de l'àtom i l'equip els recollecta. El procés de fotoemissió és extremadament ràpid, de l'ordre de 10^{-16} segons i es basa en l'equació d'Einstein, $E_B = (h \times f) - K_E$, on E_B és l'energia d'enllaç de l'electró en l'àtom, $(h \times f)$ és l'energia de la font de raigs X de l'equip, i K_E és l'energia cinètica de l'electró detectat que es mesura per l'equip. L'anàlisi efectuat es caracteritza per realitzar un escombrat d'energies d'enllaç fins a 1000 eV, on es representa l'energia d'enllaç en funció de la intensitat detectada. A continuació, es poden realitzar anàlisis específiques o d'alta resolució sobre l'orbital d'un element detectat en l'espectre general, per poder identificar amb major resolució l'enllaç al que correspon. L'energia d'enllaç que es mesura s'associa a enllaços iònics i covalents i permet determinar l'estat d'oxidació dels elements presents.

Un cop obtinguts els espectres d'alta resolució d'interès, és necessari realitzar la deconvolució de cada espectre per identificar els diferents pics que el componen, en el cas de que hi hagi més d'un.

3. Espectroscòpia d'electrons secundaris acoblat a un detector de masses (TOF-SIMS).

L'anàlisi de la composició del revestiment superhidrofòbic sobre les diferents mostres tractades i els corresponents substrats, s'ha realitzat amb l'equip TOF-SIMS IV (ION-TOF, Munster, Alemanya) que opera a pressió de 5×10^{-9} mbar i 25keV amb una font d'ions de Bi_3^{2+} , la Figura 6 mostra una fotografia de l'equip utilitzat.

El detector d'ions secundaris és un analitzador anomenat temps de vol (TOF *time-of-flight*) multicanal. Les mesures es van realitzar amb temps d'adquisició de 10 s amb una resolució entre els 200 ps i 100 μs , rastrejant àrees de 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. L'adquisició de les dades es va realitzar mitjançant el software ION-TOF Ion Spec 4.1. L'equip es troba a la unitat de Nanotecnologia y Anàlisis de Superfícies del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universitat de Vigo.

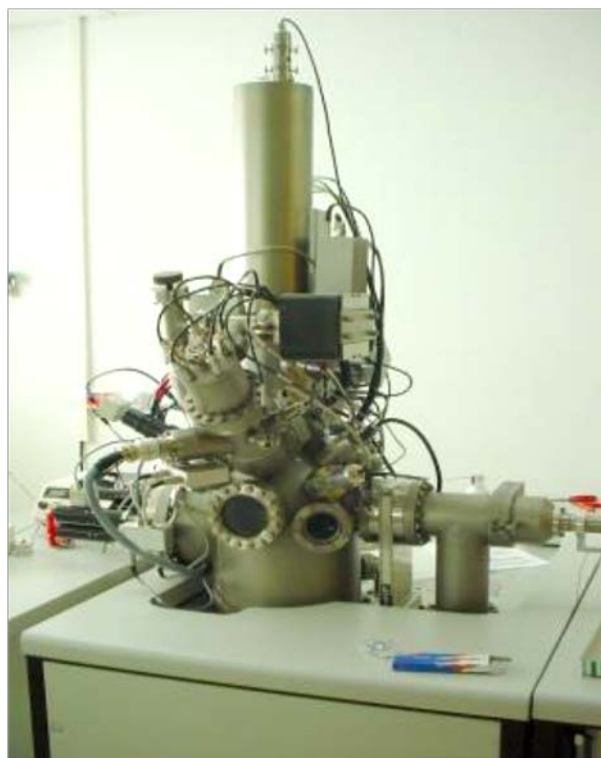


Figura 6. Fotografia de l'equip TOF-SIMS IV emprat per analitzar la composició del revestiment superhidrofòbic sobre alumini, alumini anoditzat, acers inoxidables 316L i 304, i coure.

La tècnica d'espectroscòpia d'electrons secundaris es basa en incidir un feix d'ions sobre la superfície de les mostres i a continuació, detectar els ions emesos de la superfície pel detector de masses de temps de vol situat a un angle de detecció conegut, mitjançant el temps que triga la partícula en recórrer la distància entre la mostra i el detector. Coneixent l'energia de la partícula emesa i l'angle de detecció, s'obté la informació de la **massa** de la partícula. Un cop finalitzada l'anàlisi, es representa un espectre format per les masses moleculars dels ions en funció de la intensitat rebuda, també es pot obtenir un mapa de distribucions de components en la superfície.

Donat que el feix d'ions primari també provoca col·lisions entre els ions, es recomana reduir la quantitat de senyal rebuda per simplificar la identificació posterior, per aquest motiu només van ser analitzades les mostres superhidrofòbiques amb el menor revestiment possible de cada substrat recobert i els seus corresponents substrats.

3.2.4. Anàlisi de la resistència a la corrosió del revestiment.

L'avaluació de la resistència a la corrosió en els revestiments realitzats sobre alumini pur comercial en dues etapes (anoditzat i immersió en dissolució d'àcid lauric) es va poder realitzar mitjançant les corbes de polarització potenciodinàmiques. Aquestes

Capítol 3. Materials i Tècniques de caracterització.

corbes es van dur a terme en medi salí de 3.5 % pes de NaCl a temperatura ambient. L'equip consta d'un potenciostat controlat per ordinador (AUTOLAB) del grup d'investigació Electrodeposició de Capes Primes i Nanoestructures (Ge-CPN) del departament de Ciència dels Materials i Química Física de la facultat de Química de la Universitat de Barcelona. La cel·la de corrosió consta d'un sistema de tres elèctrodes:

-elèctrode de referència: Ag/AgCl 3M.

-elèctrode auxiliar: Pt.

-elèctrode de treball: mostres recobertes amb una superfície de 1 cm² en contacte amb la dissolució.

La tècnica de polarització potenciodinàmica permet analitzar el procés de **corrosió** que té lloc en un sistema material-medi corrosiu. En primer lloc, l'elèctrode de treball va estar 45 minuts immers en la dissolució de NaCl al 3% wt en mode de circuit obert per obtenir el potencial d'estabilització (Ess). Un cop obtingut, les corbes de corrosió s'obtenen després de realitzar un escombrat de potencials negatius desde -300mV-Ess fins a +300mV-Ess a una velocitat d'adquisició de dades de 1mV/s a temperatura ambient. La representació del potencial aplicat i la densitat de corrent (Figura 7), anomenat diagrama d'Evans o corba de polarització, permet determinar diferents paràmetres com són el **potencial i la intensitat de corrosió** després de realitzar els corresponents càlculs mitjançant la simplificació de l'equació de Butler-Volmert (Equació 1) amb l'equació de Tafel (Equació 2).

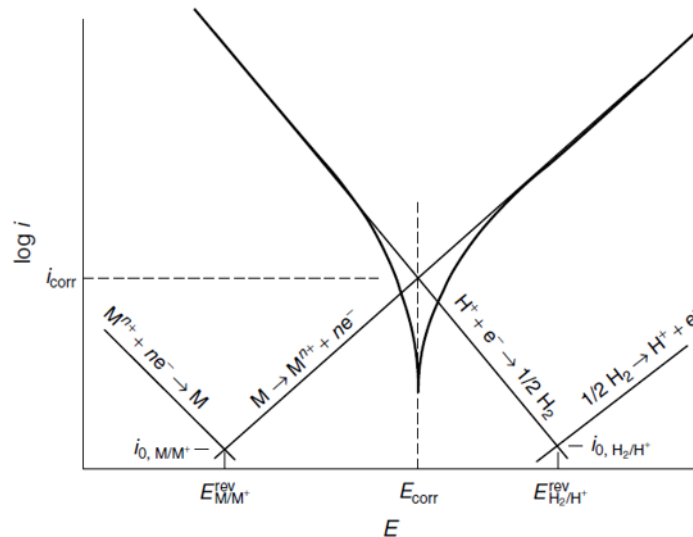


Figura 7. Diagrama d'Evans del procés de corrosió d'un metall en medi àcid [7] aplicant les equacions lineals de Tafel per poder determinar la intensitat de corrosió (i_{corr}) i el potencial de corrosió (E_{corr}).

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp \left(\frac{2.3(E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right) - \exp \left(-\frac{2.3(E - E_{\text{corr}})}{|b_c|} \right) \right]$$

Equació 1. Equació de Butler-Volmert [7].

L'equació de Butler-Volmert prové de la teoria de l'estat d'activació i descriu la reacció als elèctrodes quan aquests es troben controlats pel procés de transferència de càrrega, i no pel transport de massa, segons la qual cada procés de transferència de càrrega d'oxidació i de reducció, té associada la seva corba de polarització.

$$i_a = i_{0,a} \exp \left(\frac{E - E_a^{\text{rev}}}{b'_a} \right)$$

$$|i_c| = i_{0,c} \exp \left(\frac{E_c^{\text{rev}} - E}{|b'_c|} \right)$$

Equació 2. Equacions de Tafel [7] per la reacció anòdica i la catòdica.

Per poder aplicar l'equació de Tafel s'ha de considerar el règim d'alt sobrepotencial (superior a 50 mV), que és el que es considera en aquest tipus de mesures, i la intensitat de la corrosió és la mateixa en la branca anòdica que en la branca catòdica.

3.3. BIBLIOGRAFIA

- [1] ASM International Committee, VOLUME 1. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys, in: ASM Handb., ASM International, USA, 1990. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [2] ASM International Committee, VOLUME 2. Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, in: ASM International Committee (Ed.), ASM Handb., USA, 1993: p. 3470. doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201.
- [3] A. International Handbook Committee, VOLUME 1. Properties and selection: Irons steels and high performance alloys, in: ASM International Committee (Ed.), ASM Handb., ASM INTERNATIONAL, USA, 1993. doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201.
- [4] A.L. Fameau, A. Arnould, A. Saint-Jalmes, Responsive self-assemblies based on fatty acids, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014) 471–479. doi:10.1016/j.cocis.2014.08.005.
- [5] O. Mora, Ácido Láurico : Componente Bioactivo Del Aceite De Palmiste, *Palmas.* 24 (2003) 79–83.
- [6] B.. Derjaguin, V.. Muller, Y.. Toporov, Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *J. Colloid Interface Sci.* 53 (1975) 314–326. doi:10.1016/0021-9797(75)90018-1.
- [7] G.S.F. A.J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry, Corrosion and Oxide film*, Wiley-VCH, 2003.

CAPÍTOL 4.

ALUMINI SUPERHIDROFÒBIC PER IMMERSIÓ

Part 1



Efecte d'autoneteja associat al comportament superhidrofòbic d'alumini recobert en
el present capítol

4.1. ANTECEDENTS

La modificació d'una superfície metàl·lica per millorar les propietats d'aquesta és un dels objectius d'aquesta tesi. La necessitat de mantenir la propietat de conducció elèctrica en un material conductor sense que es vegi afectat per la humitat marina ha estat el propòsit del següent estudi que es presenta. En una primera part del capítol, s'analitza la modificació de la superfície del metall seleccionat, alumini, per convertir-la en superhidrofòbica, i en la segona part, l'estratègia principal ha estat millorar la resistència a la corrosió d'aquest alumini en medi salí mantenint la característica de superhidrofobicitat.

En l'actualitat, hi ha nombrosos estudis que tracten l'obtenció i la caracterització de diferents superfícies metàl·liques superhidrofòbiques [1–7], encara que la reacció i el mecanisme de formació i creixement dels productes obtinguts són, en molts casos, desconeguts. Una part fonamental d'aquest treball ha estat l'anàlisi de les superfícies obtingudes per discernir-ne la composició de la superfície superhidrofòbica i el seu mecanisme de formació i creixement.

4.1.1. Substrat d'alumini.

L'alumini és el segon metall més abundant al planeta [8], la seva densitat ($2,70 \text{ kg/m}^3$) és menor que la d'altres metalls abundants com el ferro ($7,83 \text{ kg/m}^3$) i el coure ($8,93 \text{ kg/m}^3$), la qual cosa el posiciona com a principal candidat en aplicacions on el pes del material final sigui un paràmetre crític. Una altra característica de l'alumini és la seva gran conductivitat tèrmica (237 W/(m.k)) i elèctrica (38 S), situant-se com un dels metalls més utilitzats en conductors elèctrics juntament amb el coure. D'altra banda, la resistència a la corrosió de l'alumini també és una característica molt valorada, degut a que s'oxida en la majoria de medis de forma natural, generant-se una capa d'òxids que protegeixen el metall de ser atacat posteriorment, efecte conegut com passivat [9]. Des del punt de vista de propietats mecàniques, l'alumini destaca per la seva ductilitat, la seva gran maleabilitat i també per ser un metall tou.

L'alumini és un metall que es pot aliar amb facilitat, fet confirmat per l'existència de centenars d'aliatges en els que figura com element majoritari. La part experimental d'aquest capítol s'ha realitzat en alumini pur comercial del 99,7% (designat UNS A91070 i AA1070 per la *American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum*) on la impuresa majoritària és el ferro ($< 0.26 \%$).

4.1.2. Àcid gras.

L'àcid gras és un tipus de molècula amfifílica (o amfipàtica), amb una part hidrofòbica (cadena hidrocarbonada, apolar) capaç d'unir-se a d'altres lípids per unions febles de tipus Van der Waals, i una altra part hidrofílica (cap o extrem carboxílic, polar) on s'estableixen atraccions elèctriques amb les molècules de l'aigua (o d'altres espècies polars de l'entorn). La Figura 1 ens mostra la naturalesa amfifílica de l'àcid làuric que és l'àcid gras que hem emprat per dotar l'alumini del caràcter hidrofòbic.

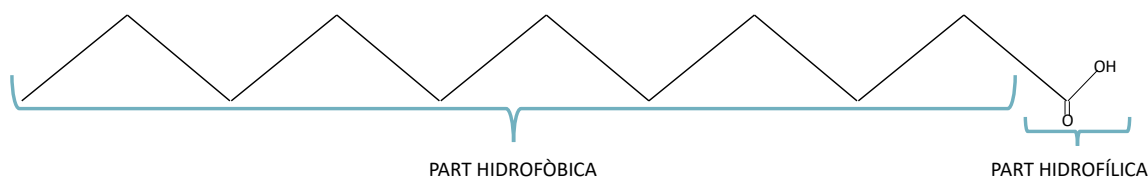


Figura 1. Esquema de la molècula d'àcid lauric.

L'àcid gras es caracteritza per tenir una baixa tensió superficial degut a que les regions hidrofòbiques fan disminuir l'atracció entre les molècules de solvent distorsionant l'estructura de l'aigua i trencant els ponts d'hidrogen entre les molècules d'aigua. També s'anomenen tensioactius o surfactants aniònics [10]. L'increment en la longitud de la cadena hidrocarbonada fa disminuir la solubilitat del surfactant en aigua i incrementa la tendència a formar micelles així com a augmentar el punt de fusió [11]. Les principals aplicacions d'aquestes molècules són com agents de neteja i emulsificadors [12]

4.1.3. Tractament d'hidrofobicitat sobre alumini.

Tal com s'ha descrit en l'anterior capítol, la superhidrofobicitat (SH) té una sèrie de propietats associades de gran interès per la indústria com per exemple la de ser anticongelant [13], la de ser auto-netejant [5], o també la de ser resistent a la corrosió [14–16] entre d'altres. Aquest fet es reflecteix en la gran quantitat d'investigacions on l'obtenció d'alumini superhidrofòbic és l'eix central dels treballs. La Figura 2 mostra com en els darrers vuit anys la investigació a nivell mundial en aquest tipus de materials s'ha incrementat de forma exponencial.

Les estratègies per dotar de superhidrofobicitat a la superfície de l'alumini són múltiples i variades. Els mètodes emprats són per sol-gel [17], làser [18], atac químic [16, 19–22], dipòsit químic en fase vapor (CVD) [23], per dipòsit atòmic (ALD) [24], o anoditzat [25]. Totes aquestes metodologies tan diferents, segueixen dues màximes imprescindibles per dotar de caràcter superhidrofòbic a una superfície: reduir la tensió superficial mitjançant el revestiment i, proporcionar la rugositat adient al substrat, per tal d'obtenir una superfície final amb una rugositat jerarquitzada [26–34].

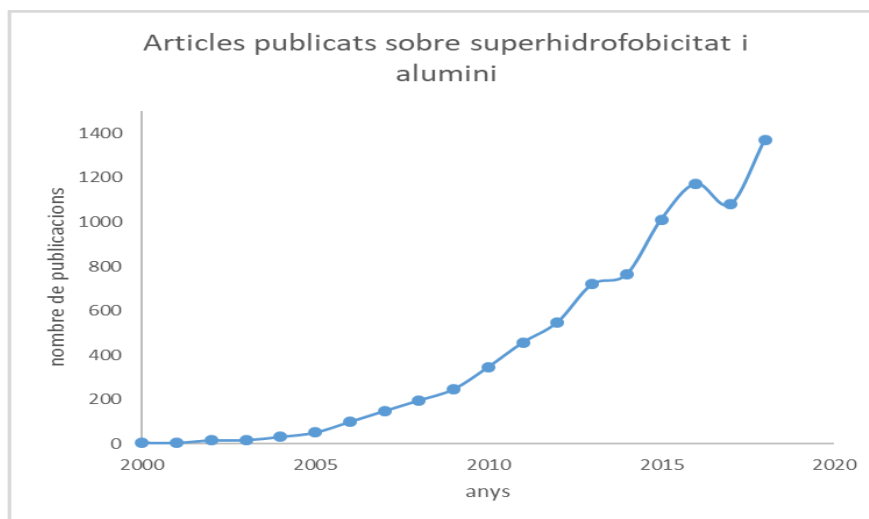


Figura 2. Relació d'articles publicats sobre l'alumini superhidrofòbic segons la base de dades Scopus (Setembre 2018).

En la primera part d'aquest capítol, es descriu el procés seguit per obtenir alumini comercial de puresa 99,7%, amb característica de superhidrofobicitat assolida via atac químic, degut a que no requereix d'equips complexos; buscant un mètode amb una única etapa de reacció per simplificar el procés i respectuós amb el medi ambient (*eco-friendly*), que fes possible la reutilització dels reactius, la reducció dels residus generats i que tingués el menor impacte mediambiental possible. Aquests requeriments que ens vàrem imposar exclouïen l'ús de compostos fluorosilans.

Per optimitzar els principals paràmetres del procediment, una vegada obtingut el material, s'estudia el mecanisme de creixement del revestiment i la influència en la superhidrofobicitat de la rugositat inicial del substrat i de la concentració de reactius, caracteritzant la morfologia i determinant la composició de la capa així formada.

Finalment, per tal de millorar el comportament davant d'un medi corrosiu del material final, s'afegeix al procediment una etapa prèvia d'anoditzat i es caracteritza el material final obtingut en la segona part del capítol.

4.2. EXPERIMENTAL

El material base seleccionat va ser alumini pur al 99.7% wt (AA1070) en forma de plaques laminades de mida 100x40x2 mm. L'àcid mirístic i l'àcid lauric són els àcids escollits per reduir la tensió superficial del revestiment, de grau extra pur (subministrats per Scharlau). L'etanol absolut (99,9%) de grau extra pur per anàlisi (subministrat per Scharlau) s'ha fet servir com a solvent dels àcids. L'àcid clorhídric extra pur al 37% (de Scharlau) s'empra per aportar el medi àcid necessari i actua com a reactiu d'atac de l'alumini.

4.2.1. Generació de la rugositat superficial.

Tal com s'ha descrit a la introducció, la superfície del substrat ha de tenir una rugositat micromètrica i nanomètrica. L'escala micromètrica s'obté amb l'aplicació de diferents graus de desbast sobre la superfície neta d'alumini. La neteja entre cada canvi de granulometria de desbast es realitza amb aigua desionitzada i etanol. Quan la mostra presenta la rugositat desitjada, es neteja per immersió en aigua primer, i posteriorment, en etanol per eliminar substàncies greixoses que es pugui haver dipositat en la superfície degut a l'etapa de tall, en un bany d'ultrasons. Finalment, les mostres s'assequen amb un corrent d'aire forçat.

Per evitar la formació natural de la capa d'alúmina, la preparació de les mostres es realitza immediatament abans a la immersió en els reactius.

4.2.2. Formació del revestiment per reacció per immersió.

Les mostres d'alumini preparades segons l'apartat anterior es submergeixen individualment en 80 ml d'una dissolució HCl/etanol (30/70) on es dissol la quantitat adient d'àcid gras dins de l'interval de concentracions 20-30 g/L a 50°C, durant 10 minuts per una superfície a recobrir de 400 mm², per tal de promoure una rugositat nanomètrica per l'acció dels H⁺ [35]. Un cop passat el temps indicat, les mostres es treuen i ràpidament es submergeixen primer en etanol per aturar la reacció i, posteriorment, en aigua. Les mostres s'introdueixen en una estufa a 80°C durant 30 minuts per assecar.

4.2.3. Caracterització de la capa formada.

La morfologia de la capa s'ha caracteritzat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, utilitzant el model Leica S-360 (SEM) i el d'alta resolució Hitachi S-4100 (FE-SEM). Les mesures de rugositat s'han obtingut d'un microscopi de forces atòmiques (AFM) model Dimension 3100 acoblat a Nanoscope IV electronics (Bruker) fent servir puntes de Si de 40 nN/nm (T300R-W, Vistaprobex). Les mesures de topografies s'han obtingut en mode dinàmic a una velocitat d'escanejat de 0.3 Hz i una resolució de 512x512 pixels. Les imatges s'han adquirit en aire en una atmosfera d'humitat al 55%

RH. L'estabilitat de la superhidrofobicitat s'ha estudiat a temperatura ambient durant el temps. La rugositat inicial s'ha mesurat sobre superfícies de $1.21 \times 0.91 \text{ mm}^2$ en un microscopi comfocal LeicaScan DCM 3D. La composició química de la superfície de les mostres s'ha analitzat per mitjà de l'espectroscòpia de fotoelectrons de rajos X (XPS) amb l'equip PHI 5500 Multitechnique System (Physical Electronics) amb una font monocromàtica de rajos X d'alumini (línia $K\alpha$ de 1486.6 eV d'energia) en àrees de diàmetre de 0.8 mm. Totes les mesures s'han realitzat en cambres d'ultra-alt buit a pressió entre 5×10^{-9} i 2×10^{-8} torr. L'escala d'energies d'enllaç de les mesures de XPS han estat calibrades prenent com a patró la línia 1s de l'àtom de carboni (284.8 eV). La dificultat de realitzar l'anàlisi composicional ha precisat de l'anàlisi de les mostres per espectroscòpia d'ions secundaris acoblat a un detector de masses d'alta resolució (TOF-SIMS) model (ION-TOF, Munster, Alemanya) operant a pressió de 5×10^{-9} mbar i una font d'ions líquid-metall de Bi^{3+} de polsos a 25keV. Els ions secundaris s'han detectat amb un analitzador TOF reflector, en mode multicanal (MCPs) i un convertidor de temps a digital (TDC). Les mesures s'han adquirit en temps de 10 segons a una resolució TDC de 200 picosegons i cicles de 100 microsegons. L'espectre de TOF-SIMS ha estat enregistrat en àrees de $100 \times 100 \mu\text{m}$ de forma aleatòria i s'ha utilitzat el software específic ION-TOF Ion Spec (version 4.1). Finalment, l'angle de contacte ha estat mesurat amb un equip d'anàlisi de gota DSA 100 de KRUSS fent gotes de $5 \mu\text{L}$ d'aigua desionitzada a temperatura ambient.

4.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.3.1. Obtenció d'alumini superhidrofòbic. Assajos preliminars.

L'ús de l'àcid mirístic com a reductor de la tensió superficial sobre l'alumini pur comercial, promou superfícies hidrofòbiques de 149° d'angle de contacte, el treball realitzat per Zhang et al [36] va obtenir resultats similars sobre aliatges d'alumini i magnesi. Els primers assajos positius en hidrofobicitat van ser els obtinguts amb les següent condicions:

- Activació superficial sobre substrat d'alumini pur comercial per desbast amb paper de carbur de silici de granulometria P1200, presentant una rugositat RMS de 4.4 ± 1.3 micròmetres.
- Immersió de les mostres activades en 80 ml de dissolució HCl (30%) en etanol de 20 g/L d'àcid mirístic.

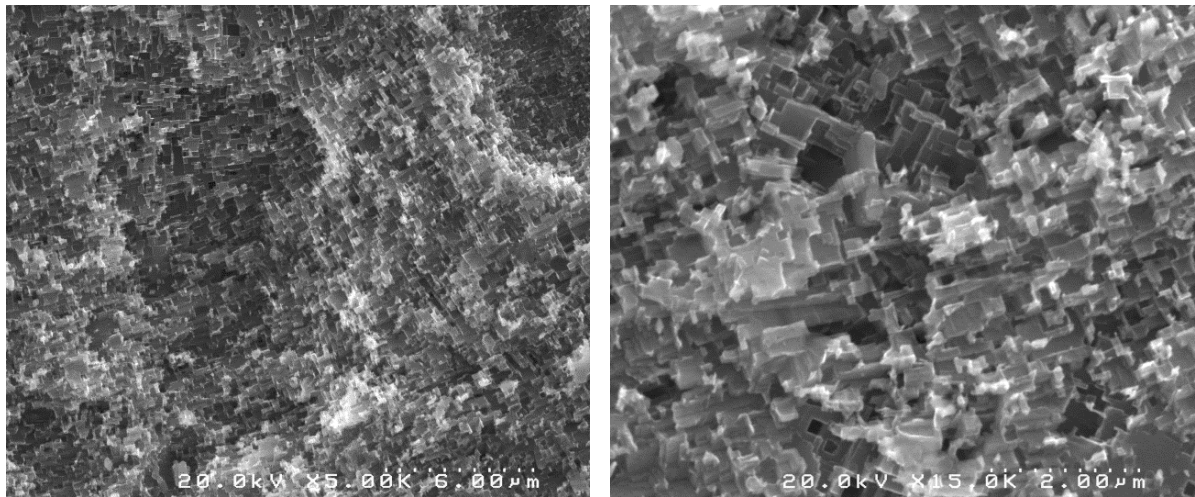


Figura 3. a) Micrografia de d'alumini recobert en la reacció amb àcid mirístic/HCl/etanol, (esquerre) i b) detall de porus de menor diàmetre (dreta). Destaca la morfologia en terrasses.

La superfície de les mostres obtingudes presenten petits porus menors de $6 \mu\text{m}$ de diàmetre i morfologia de terrasses en diferents alçades, tal com es pot observar en la Figura 3 obtinguda per microscòpia electrònica de rastreig. Aquesta microestructura que correspon a una disposició jeràrquica a nivell micromètric i també nanomètric dóna lloc a la superhidrofobicitat tal com es pot trobar de forma natural en plantes com les fulles de Lotus i en els materials que imiten aquesta mateixa estructura tal com s'observa a l'estudi de Costa et al.[37] d'on correspon la Figura 4. La introducció de rugositat a escala micro i nanomètrica per replicat de micropatrons promou un increment en la superhidrofobicitat, aquest fet ha estat estudiat als treballs de Bhushan and Jung [38], Koch et al. [39] i l'estudi de Bhushan et al [40]. L'angle de contacte mesurat en aquestes superfícies mostra un valor de $149^\circ \pm 2^\circ$.

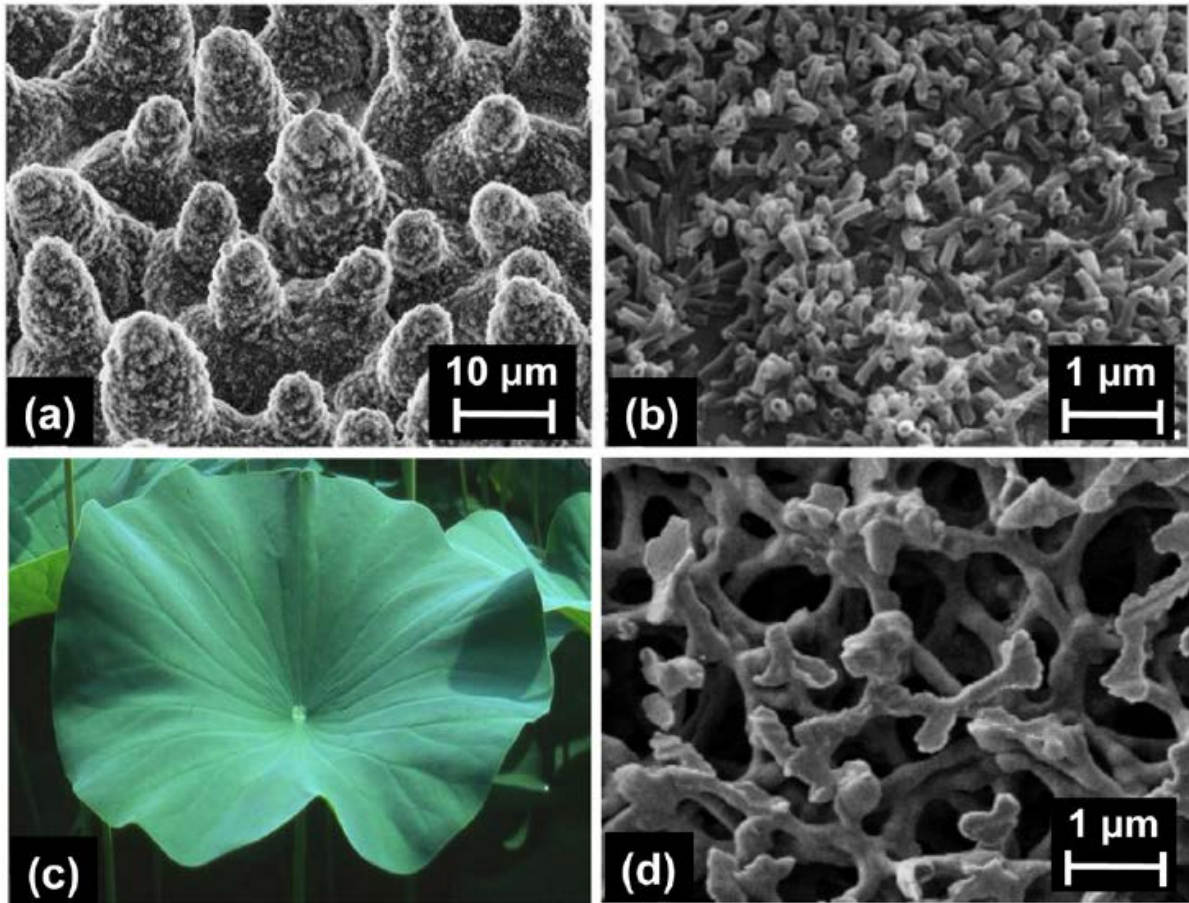


Figura 4. (a) Micrografies SEM de la microestructura d'una fulla de Lotus i (b) la nanoestructura de la mateixa fulla de Lotus, (c) imatge d'una fulla de la planta de Lotus i (d) nanoestructura de nitrocel·lulosa imitant les fulles de la planta Lotus [37].

L'anàlisi composicional que es pot realitzar simultàniament amb el microscopi electrònic per espectroscòpia d'energia dispersiva (EDS), detecta majoritàriament l'alumini, el carboni i l'oxigen també es troben presents de forma molt minoritària, com s'observa a la Figura 5, l'associació d'aquests elements no es pot discernir adequadament amb aquestes dades, encara que es troben petites zones on el contingut d'òxid d'alumini és el component majoritari, corresponent a les zones més blanques de les micrografies de la Figura 3, per tant queda palesa la necessitat d'analitzar la superfície amb tècniques amb major sensibilitat per determinar la composició del revestiment obtingut i poder així identificar les reaccions que han tingut lloc.

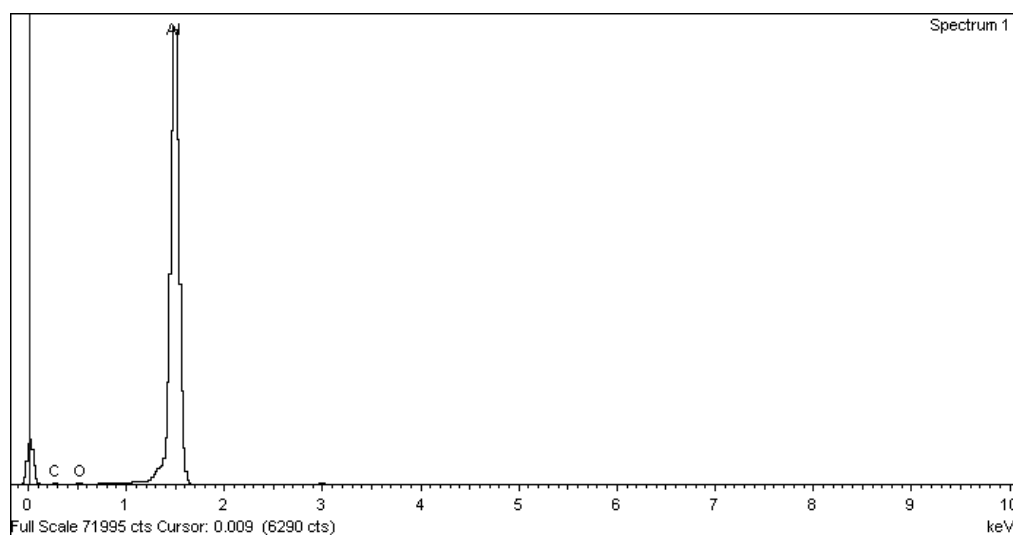


Figura 5. Espectre d'energia dispersiva (EDS) de la superfície d'una mostra d'alumini pur comercial atacada amb àcid mirístic/HCl en etanol. En el límit de detecció de l'equip, només l'alumini s'aprecia i com minoritaris carboni i oxigen.

Un cop obtingudes aquestes mostres, es decideix reduir la llargada de la cadena de carbonis, per obtenir angles de contacte superiors a 150° . Donat el resultat obtingut amb l'àcid mirístic, es decideix reduir 2 àtoms de carboni de l'àcid gras per treballar amb molècules de mida més petita, de forma similar als treballs de Wang et al [41] i Yin et al [42] on estudien l'obtenció de coure i l'aliatge d'alumini 2024 superhidrofòbics, respectivament, amb àcid lauric com a modificador de la tensió superficial.

Es comença realitzant un assaig previ amb àcid lauric emulant el procediment d'obtenció d'alumini pur comercial superhidrofòbic amb àcid mirístic, explicat prèviament, i s'obtenen superfícies que presenten angles de contacte aigua-superfície de $146^\circ \pm 1$, considerant una bona base per obtenir alumini pur comercial superhidrofòbic. La Figura 6 mostra una sèrie de fotografies realitzades en el moment de dipositar una gota d'aigua en la superfície d'alumini modificada amb àcid lauric, on la superfície provoca suficient repulsió amb la gota d'aigua com per fer-la saltar, encara que cal optimitzar les condicions de treball per millorar l'angle de contacte i poder considerar el material superhidrofòbic.

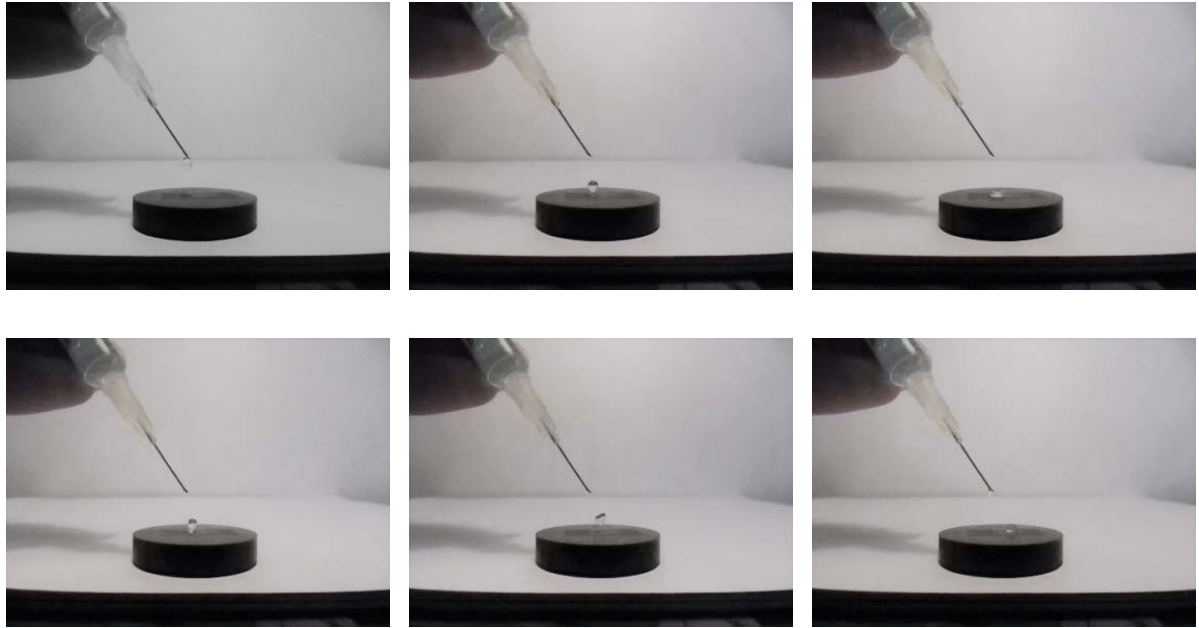


Figura 6. Sèrie de fotografies de l'efecte repellant que provoca la hidrofobicitat de la superfície d'alumini pur comercial modificada amb àcid lauric al posar-se en contacte amb una gota d'aigua.

Les micrografies recollides a la Figura 7, mostren que la morfologia és molt similar a la de les mostres produïdes amb àcid mirístic, organitzant-se en terrasses, i en les que també s'observa la presència de multitud de porus de menor diàmetre que en les mostres immerses en la dissolució d'àcid mirístic. Cal destacar que en aquestes mostres s'observa un increment en la presència d'alúmina (corresponent a les partícules més clares encerclada una en vermell a la Figura 7a i a clorur d'alumini les de color gris com l'encerclada en la Figura 7b en verd).

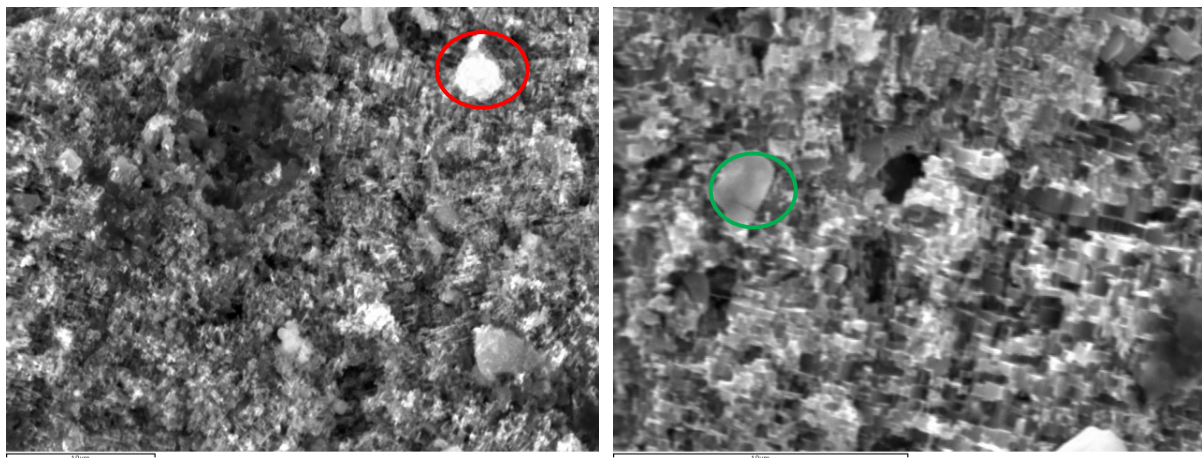


Figura 7. Micrografies d'alumini recobert en la reacció amb àcid lauric/HCl en etanol també amb morfologia de tipus terrasses a) formació corresponent a alúmina encerclada en vermell, b) formació de clorur d'alumini encerclada en color verd.

4.3.2. Influència de la rugositat en la superhidrofobicitat.

Com s'explica en capítols anteriors, la rugositat inicial del substrat és crítica per obtenir la superhidrofobicitat, per tant, es decideix estudiar diferents graus de rugositat inicial variant únicament, les etapes de desbast i polit en la preparació de les mostres (quatre tractaments D1, D2, D3 i D4), seguit del mateix procés que en l'estudi previ, neteja per ultrasons amb aigua desionitzada i a continuació en etanol, immersió 10 minuts en una dissolució d'àcid lauric/HCl en etanol a 50°C, neteja amb etanol i a continuació amb aigua desionitzada, i assecat a l'estufa 30 minuts a 80°C.

Taula 1. Nomenclatura i característiques de les mostres.

Mostres	Desbast final	Polit	Àcid lauric	Dissolvents HCl/etanol	Rugositat RMS/ μm
L20D1	P600	-	20 g/L	30:70	4.6±0.9
L20D2	P1200	-	20 g/L	30:70	3.1±0.5
L20D3	P1200	6 μm	20 g/L	30:70	4.4±1.3
L20D4	P1200	1 μm	20 g/L	30:70	3.3±0.4
D1_HCl	P600	-	-	30:70	
D2_HCl	P1200	-	-	30:70	
D3_HCl	P1200	6 μm	-	30:70	
D4_HCl	P1200	1 μm	-	30:70	
D1	P600	-	-	-	0.46±0.03
D2	P1200	-	-	-	0.22±0.03
D3	P1200	6 μm	-	-	0.06±0.01
D4	P1200	1 μm	-	-	0.04±0.01

Ahora s'estudia el blanc de la solució de reactius per identificar el paper de l'àcid clorhídric en la reacció, preparant quatre mostres amb les quatre diferents activacions superficials i fent reaccionar en una dissolució HCl/etanol (30:70) en les mateixes condicions de temps i temperatura que les anteriors descrites. La nomenclatura de

totes les mostres i els resultats de rugositat estan resumits en la Taula 1. La temperatura de reacció no es modifica degut a que un increment de temperatura de només 10°C, pot afavorir la corrosió intergranular en els límits de gra degut a la presència d'altres metalls en traces al substrat d'alumini, i emmascarar altres reaccions que hi puguin haver com la reacció entre l'àcid gras i la superfície [32]. El temps en cada operació abrasiva manual ha estat de 120 s.

La rugositat es mesura per microscòpia confocal, i aquest acabat superficial es pot expressar amb diversos paràmetres, els més habituals són Ra (rugositat mitja, *roughness average*), Rt (alçada pic-vall, *Peak to Valley height*), i Rq o RMS (*root mean square*). Degut a que la rugositat es farà servir com a paràmetre per comparar els diferents tractaments superficials realitzats, en el nostre cas considerem que el terme més apropiat és RMS perquè es més habitual en mesures estadístiques [43].

Es prenen mesures de RMS (μm) del substrat abans de realitzar la reacció d'immersió, donant els següents resultats:

- condició de desbast D1: 0.46 ± 0.03 ;
- condició de desbast D2: 0.22 ± 0.03 ;
- condició de desbast i polit D3: 0.06 ± 0.01 ;
- condició de desbast i polit D4: 0.04 ± 0.01 .

La rugositat disminueix com era d'esperar al augmentar el nombre d'etapes de desbast i polit.

A continuació es realitza a cadascuna de les mostres el mateix tractament d'immersió en una dissolució d'etanol/HCl/àcid lauric, i es torna a mesurar la rugositat RMS, donant els següents resultats:

- L20D1: 4.6 ± 0.6 .
- L20D2: 3.1 ± 0.5 .
- L20D3: 4.4 ± 1.3 .
- L20D4: 3.3 ± 0.4 .

Cal destacar la semblança de rugositat final entre les mostres L20D1 i L20D3 i entre L20D2 i L20D4, aquest fet també es pot observar a les micrografies realitzades per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) de la Figura 8.

Una anàlisi visual de les superfícies tractades sense recobrir, permet destacar unes ratlles paral·leles, l'amplada d'aquestes varia segons quina condició de tractament de desbast i polit s'ha realitzat, en aquestes operacions s'elimina l'alúmina natural de la superfície. Aquesta eliminació arriba al màxim en la condició D4, al realitzar de forma consecutiva dues etapes de desbast i dues etapes de polit.

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

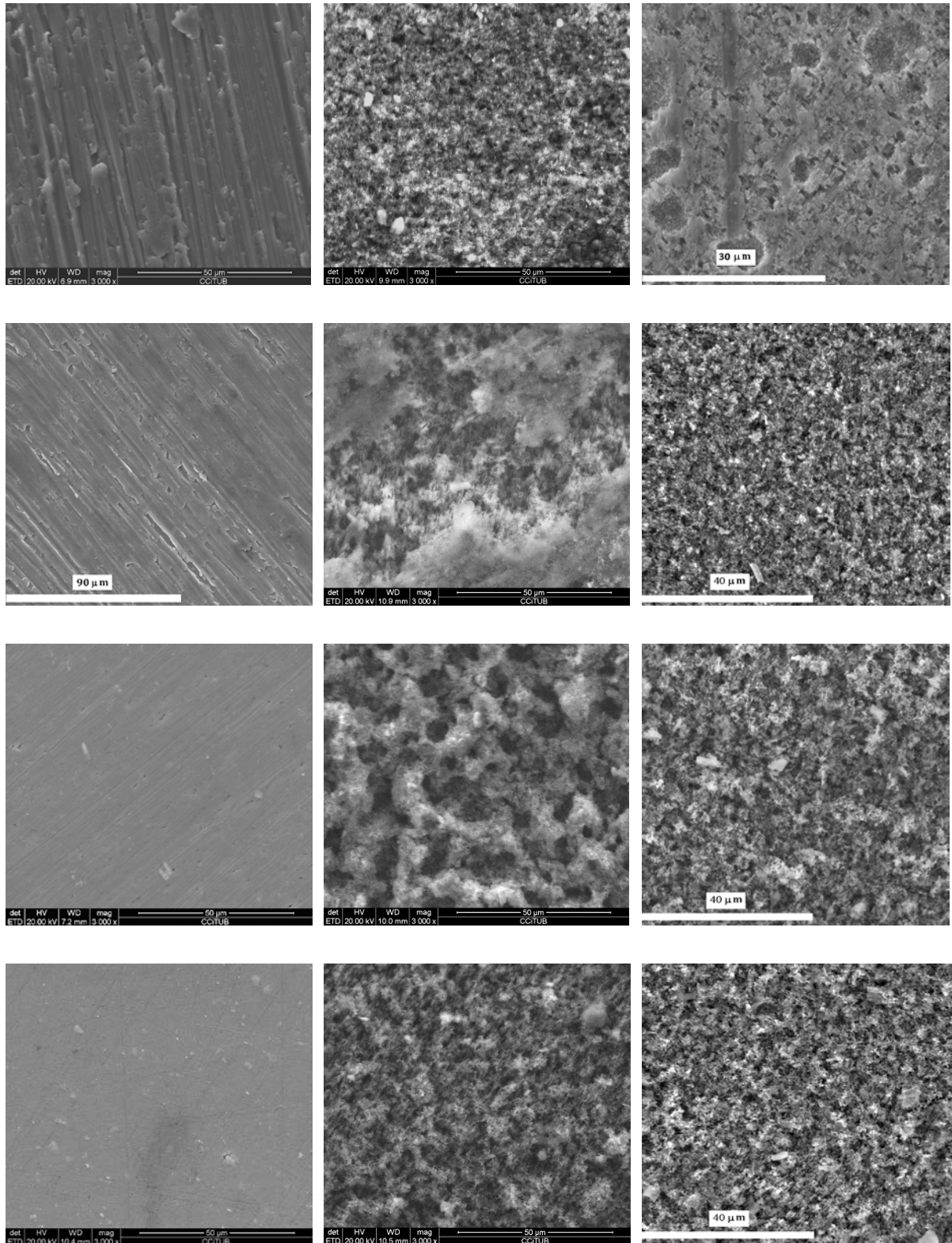


Figura 8. Micrografies d'alumini recobert en la reacció amb àcid lauric/HCl en etanol: columna dreta amb cada activació superficial (L20D1, L20D2, L20D3 i L20D4, de la part superior a l'inferior respectivament), la columna central correspon a les mostres blanc (D1_HCl, D2_HCl, D3_HCl, D4_HCl) i la columna de l'esquerra corresponen al substrat sense recobrir (D1, D2, D3 i D4).

L'acció de l'àcid clorhídric sobre l'alumini provoca una gran quantitat de porus a la superfície, tal com s'observa a les micrografies de la columna central de la Figura 8. La superfície adquireix una morfologia regular formada principalment per forats i a l'interior d'aquests, es poden trobar diferents alçades anomenades terrasses. Aquesta disposició és deguda a l'acció dels protons (H^+) que provoquen un atac preferencial en límits de gra i dislocacions en els grans superficials o que emergeixen a la superfície en sistemes CCC i dels clorurs (Cl^-), amb dissolució prèvia de l'alúmina superficial [44,45]. Aquest tipus de corrosió afecta en major grau als aliatges d'estructures cristal·lines tipus cúbic com l'alumini [46–50] o el reactiu HF en els cristalls de LiF [51].

Les superfícies de les mostres L20D1, L20D2 i L20D3 estan completament recobertes amb una morfologia de terrasses a diferents alçades de mida menor que les observades en les superfícies de les mostres blanc, fins i tot a l'interior dels porus. Les micrografies de la mostra L20D2 (Figura 8, micrografia segona de la columna esquerra) i de la mostra L20D4 (Figura 8, micrografia quarta de la columna esquerra) permet observar que en aquestes mostres hi ha una major proporció de porus que en les altres dues. Wu et al. [52] van obtenir resultats similars amb el tractament d'àcid clorhídric sobre un aliatge d'alumini en un entorn de reaccions diferent. La superfície de la mostra L20D4 és molt homogènia i les terrasses que presenta semblen estar disposades amb menor regularitat que a les altres mostres, tanmateix la rugositat presenta valors similars a la mostra L20D2 encara que té porus de menor mida per la reactivitat de l'àcid clorhídric en posicions de dislocacions com van demostrar Qian i Shen [35]. La mostra D4 té el major nombre de zones desprotegides ja que l'alúmina ha estat eliminada pel tractament metal·logràfic consecutiu.

Les diferents condicions de desbast i polit en les mostres d'alumini han produït diferents activacions superficials que afavoreixen diferent creixement del revestiment amb terrasses corroborant així les observacions que descriu l'estudi d'Aurongzeb [53]. La superfície de les mostres L20D1 i L20D3 té un creixement paral·lel a la superfície, per contra, en la superfície L20D4 el creixement és perpendicular, mentre que en el cas de la superfície de la mostra L20D2 s'observa un creixement mixt. Aquest creixement mixt és més eficient en ser l'únic cas en promoure una elevada hidrofobicitat. El creixement perpendicular promou una major rugositat que el creixement paral·lel, en tot cas, l'angle de contacte més alt es va produir quan trobem el creixement mixt juntament amb porus com és el cas de les mostres L20D2 (CA de 153°). La rugositat final no segueix la mateixa tendència que la rugositat mesurada abans del tractament degut a diferents motius. En primer lloc, l'alúmina natural es destrueix parcialment per l'acció de l'àcid clorhídric, aquesta reacció és lenta [54], en canvi, l'atac a l'alumini substrat és una reacció ràpida i la formació del revestiment és una reacció competitiva de les dues anteriors, aquest motiu demostra la necessitat d'una rugositat prèvia a l'acció de l'àcid clorhídric.

S'han realitzat nombroses mesures i s'han produït múltiples rèpliques de tots els revestiments per tal de poder realitzar una correcta avaluació. Després d'analitzar tots els resultats, l'únic cas on les gotes d'aigua desionitzada no mullen la superfície són les mostres L20D2, per tant, es fixa la condició corresponent a l'activació superficial el

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

desbast fins el grau P1200 que doni la rugositat RMS de $3.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ per als posteriors assajos.

La diferent mullabilitat de les superfícies corresponents a les mostres D2, D2_HCl i L20D2 es mostra a la Figura 9 per visualitzar que la superhidrofobicitat només es presenta quan la superfície està recoberta amb la solució d'àcid lauric/HCl en etanol, essent les mostres D2 i D2_HCl hidrofíliques, ja que predomina encara la propietat de superfície metàl·lica.



Figura 9. Diferent mullabilitat en mostres d'alumini: D2 (condició de desbast), hidrofílica (esquerre), D2_HCl (condició de desbast i reacció de HCl), hidrofílica (central), L20D2 (condició de desbast i revestiment complet), hidrofòbica (dreta).

Les mostres obtingudes fins al moment, són, en el millor dels casos, hidrofòbiques. Per obtenir alumini superhidrofòbic cal modificar un altre paràmetre de reacció com és la concentració d'àcid lauric que es presenta en la següent secció.

4.3.3. Optimització de la concentració d'àcid lauric.

Es modifica la concentració d'àcid lauric en el rang (10-30 g/L) per optimitzar la hidrofobicitat fins al grau de superhidrofobicitat (angles de contacte aigua-sòlid superiors a 150°), mantenint constant les diferents variables de procés, l'activació superficial (condició D2), relació HCl/etanol (30/70), temps reacció (10 minuts) i temperatura de reacció (50°C).

La mesura de l'angle de contacte estàtic efectuat amb gotes de $5 \mu\text{L}$ i el càlcul del factor teòric del model de mullabilitat proposat per Cassie-Baxter [55] en les diferents mostres, estan recollits a la Taula 2, en aquest cas, s'ha decidit introduir els resultats corresponents a la mostra M20D2 (mostra tractada amb àcid mirístic enlloc d'àcid lauric), com a referència de mostra superhidrofòbica. Tal com està descrit en el capítol de la Introducció, el factor f ens indica la fracció de la superfície que es troba en contacte amb la gota d'aigua en la mesura de l'angle de contacte.

La mesura de l'angle de contacte de les mostres indica que la major concentració d'àcid lauric produeix mostres amb major caràcter superhidrofòbic que la mostra de

referència, i com a conseqüència, els correspon valors menors de fracció de superfície en contacte amb la gota d'aigua. Només un 6% de la superfície de la gota està en contacte amb la superfície de l'alumini modificat amb àcid làuric (L30D2), i en el cas de l'alumini modificat amb àcid mirístic (M20D2), la gota té un 8% de la seva superfície en contacte amb la superfície.

Per observar aquestes noves superfícies, es van caracteritzar per microscòpia electrònica de rastreig d'alta resolució com en anteriors seccions, els resultats es presenten en la Figura 10. Totes les mostres es caracteritzen per tenir una morfologia de terrasses i forats, tal com s'ha explicat a la secció anterior, degut a l'efecte conjunt de l'activació superficial pel desbast, l'acció de l'àcid clorhídric, i per la naturalesa del revestiment format amb l'àcid gras. Les micrografies corresponents a les mostres L20D2 i L30D2, són les que presenten terrasses de mida major i amb més homogeneïtat, coincidint amb les mostres que presenten major angle de contacte, és a dir, una major superhidrofobicitat. D'aquesta observació es pot extreure que el creixement del revestiment no és únicament en alçada (vertical), sinó que hi ha un creixement simultani en horitzontal de la mida de les terrasses òptim, per l'obtenció del caràcter superhidrofòbic.

Taula 2. Angles de contacte en mostres amb diferents concentracions d'àcid gras.

Mostres	Àcid gras/g*L ⁻¹	Angle de contacte	f(Cassie-Baxter)
Substrat D2	0	40±2°	
M20D2	Àcid mirístic/ 20	149±2°	0.08
L10D2	Àcid làuric/10	144±0.6°	0.11
L15D2	Àcid làuric/15	128±2°	0.22
L20D2	Àcid làuric/20	146±2°	0.1
L30D2	Àcid làuric/30	153±3°	0.06

Per tal de caracteritzar la rugositat d'aquestes superfícies i entendre les causes que originen la diferent mullabilitat de les superfícies d'alumini, s'estudia el paràmetre normalitzat estadístic anomenat Rq o RMS i les imatges d'aquesta rugositat superficial obtingudes per microscòpia de força atòmica AFM (*atomic force microscopy*). Després d'analitzar superfícies de 3x3 micròmetres, s'ha de considerar que la dimensió de les imatges és menor a la rugositat que hem produït en l'activació superficial per desbast amb la condició D2, on recordem que les partícules de carbur de silici de l'últim paper de desbast utilitzat, són de 15,3 micròmetres. Com a conseqüència, les imatges de la

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

Figura 11 mostren la rugositat del revestiment produït per la reacció química entre l'àcid lauric, l'àcid clorhídric i l'alumini variant la concentració d'àcid gras, en el cas de les mostres hidrofòbiques, i la rugositat de la superfície del substrat d'alumini amb la condició D2, on destaquen les marques produïdes pel desbast. Cal destacar que donat el creixement natural de l'alúmina en les superfícies d'alumini, s'ha realitzat el desbast moments abans de dur a terme l'avaluació de la superfície en l'equip de microscòpia de força atòmica. Les dades de rugositat s'han agrupat en la Taula 3.

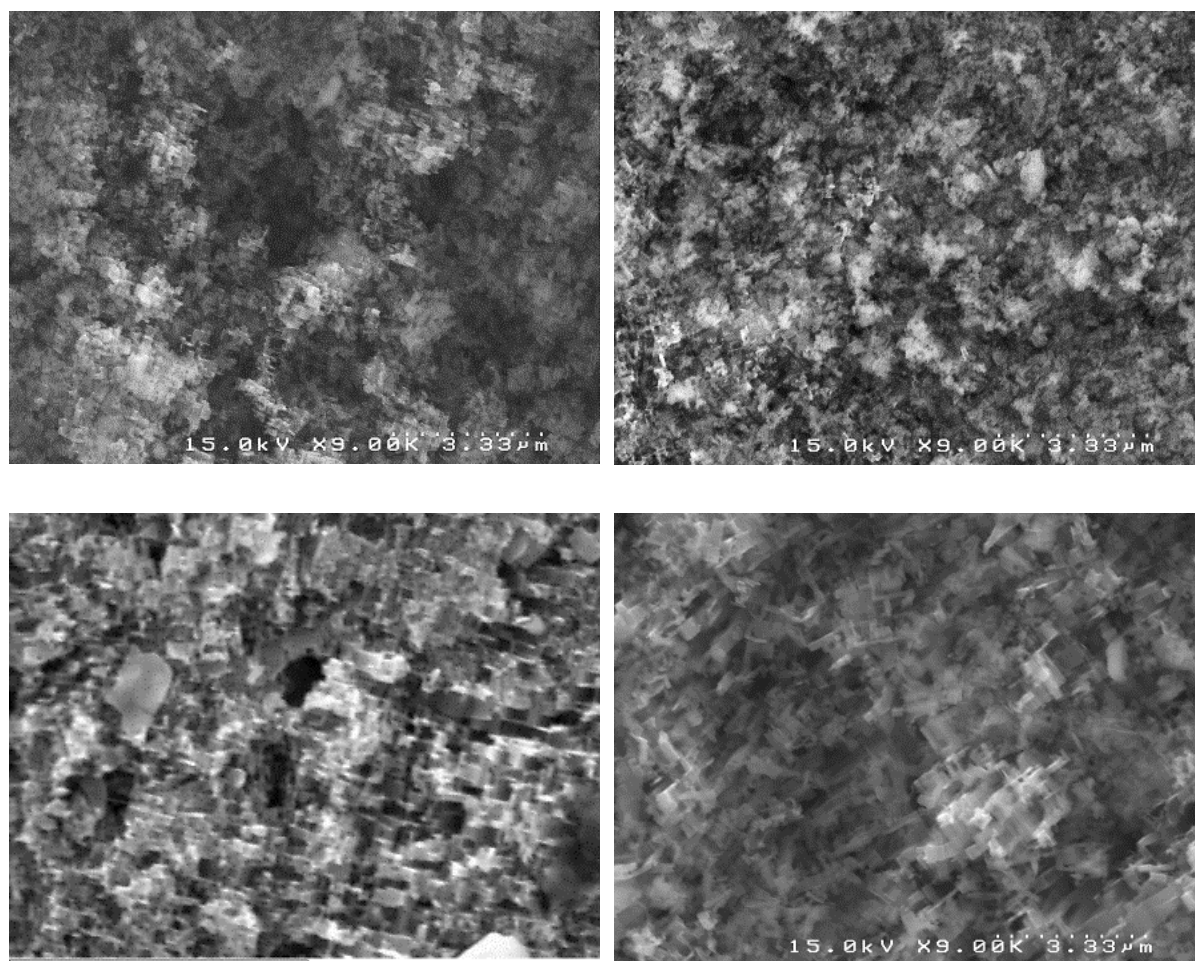


Figura 10. Micrografies FESEM de les mostres L10D2 (esquerre superior), L15D2 (dreta superior), L20D2 (esquerre inferior) i L30D2 (dreta inferior).

Taula 3. RMS mesurat a partir de les imatges per AFM.

Mostres	SubstratD2	L10D2	L15D2	L20D2	L30D2
RMS/ nm	104±12	383±116	490±90	247±17	300±37
Càcid lauric/g/L	-	10	15	20	30

Les mostres amb major rugositat són la L10D2 i la L15D2 que, a més, tenen una gran desviació estàndard. Aquesta heterogeneïtat a la superfície, no permet establir una correcta correlació entre rugositat i quantitat d'àcid lauric en el medi de reacció, aquest fet està relacionat amb el mecanisme de formació del revestiment que s'estudiarà més endavant.

Tot i això, els millors resultats els proporcionen clarament les mostres amb menor dispersió de resultats i major quantitat d'àcid lauric.

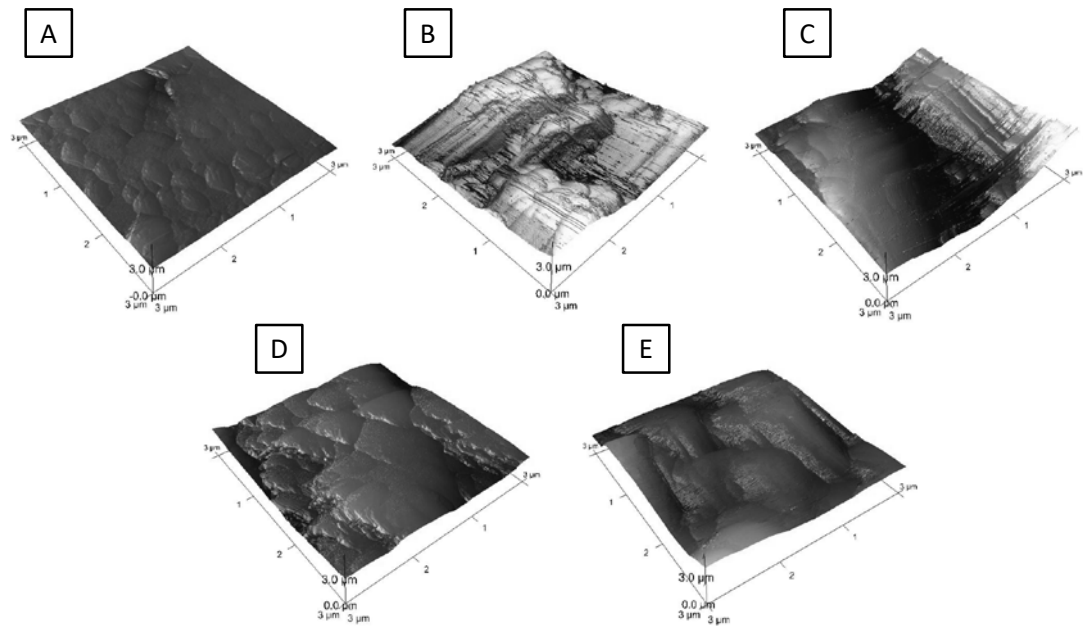


Figura 11. Imatges obtingudes per AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}$, (A) substrat d'alumini amb condició D2, (B) mostra L10D2, (C) mostra L15D2, (D) mostra L20D2, i (E) mostra L30D2.

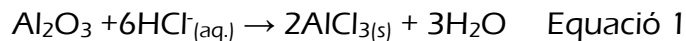
4.3.4. Composició del revestiment.

Davant dels resultats presentats fins al moment, es pot concloure que els productes que s'obtenen de la reacció entre la superfície d'alumini, l'àcid clorhídric i l'àcid lauric tenen majoritàriament un creixement amb disposició de terrasses. Les reaccions químiques associades a cada part del procés permeten entendre el canvi en la superfície de l'alumini de la hidrofilitat inicial dirigit cap a la superhidrofobicitat. El present treball proposa el conjunt de reaccions que tenen lloc simultàniament en posar en contacte la superfície d'alumini pur desbastada amb una dissolució etanòlica d'àcid clorhídric i àcid lauric:

1. Acció dels clorurs. La principal reacció coneguda és la destrucció de l'alúmina protectora natural descrita a Equació 1, atacant les zones d'alta energia

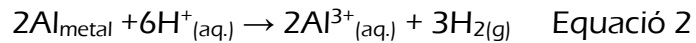
superficial com límits de gra i dislocacions al llarg del pla de lliscament de l'alumini [36]. En el nostre material, part de l'alúmina ha estat eliminada en les operacions de desbast i polit. Alhora, el pH del medi de reacció és molt baix (-0.5), per tant, segons el diagrama de Pourbaix a 25°C, l'alúmina al dissoldre's en aquestes condicions no pot protegir l'alumini de la corrosió. A més, la reacció de l'anió clorur (Cl⁻) sobre l'alúmina produint clorur d'alumini, entra en competència amb la reacció que es produeix entre els protons de l'àcid clorhídric sobre l'alumini metàl·lic, on segons el treball publicat per Ono et al. [50], es forma un complex quimiadsorvit entre l'alumini i els clorurs que afavoreix la transferència de càrrega de l'alumini, facilitant la reacció redox descrita a Equació 2. D'altres autors com Sridhar [56] també descriuen la formació d'aquest complex estabilitzador.

Finalment, també cal tenir present la reacció entre els cations alumini (Al³⁺) que es formen en l'equació 2 i els anions clorur presents per formar clorur d'alumini segons la reacció de l'equació 3. Indubtablement, és necessari tenir més dades de la composició de la capa per poder establir el mecanisme de les reaccions.

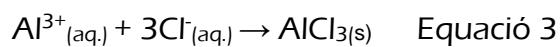


2. El medi àcid, H⁺, proporcionat per l'àcid clorhídric, ataca l'alumini metall tal com es descriu a la següent Equació 2. Aquest atac es produeix de forma preferencial en les dislocacions i límits de gra que puguin haver sobre la superfície de l'alumini metall. Cal afegir que la temperatura de reacció és de 50°C, i aquesta temperatura provoca un augment de la velocitat de les reaccions redox, tal i com es pot comprovar en la bibliografia consultada [44] on es determina que en aquestes condicions de temperatura i de pH, la velocitat de dissolució d'una placa d'alumini pur comercial de la sèrie 1100 és superior a 50 mm l'any. En el sistema estudiat (alumini sèrie AA1070, 10x4x1 mm), suposant que la velocitat és constant, en 10 minuts de reacció en HCl, s'han eliminat 9.5 µm. Per comprovar aquesta dada en el nostre sistema, es pesa una mostra d'alumini desbastada i a continuació, s'introdueix en una dissolució 30:70 de HCl:etanol a 50°C durant 10 minuts, es renta i s'asseca a l'estufa. Quan la mostra està a temperatura ambient es torna a pesar i el resultat dona una pèrdua de pes del 10% en 10 minuts de reacció, per tant, en el cas de canviar d'escala de dimensions de les mostres, s'ha de tenir en compte aquest canvi, encara que en la reacció on també hi ha àcid lauric, l'acció de l'àcid clorhídric sobre la superfície del substrat pot estar afectada. En tot cas, per comprovar si la reacció entre els cations d'alumini i l'àcid lauric redueix l'acció de l'àcid clorhídric sobre el substrat, es torna a fer un experiment igual que l'anterior on la dissolució d'àcid clorhídric i etanol conté 30 g/L d'àcid lauric. Sorprenentment, la pèrdua de pes no s'ha reduït sinó que encara empitjora al 14 %. Amb aquestes dades, es pot concloure que la reacció redox és ràpida i suficientment eficient com perquè el dipòsit dels productes d'altres reaccions que hi tenen lloc no compensin la pèrdua de pes per l'eliminació de l'alúmina i l'alumini de la superfície. Aquesta

pèrdua de material és excessiva, per tant, s'introdueix una modificació en el procés per no permetre que l'acció de l'àcid clorhídric sobre el substrat sigui tan severa. El procés d'immersió en reactius es realitza en dues etapes a la mateixa temperatura, en una primera el medi és HCl/etanol durant 6 minuts i en altre, la dissolució d'àcid lauric/etanol en 10 minuts, obtenint-se resultats d'hidrofobicitat similars. Aquesta modificació en el procés d'obtenció de superfícies superhidrofòbiques es troba àmpliament descrita a l'apartat 4.3.5.

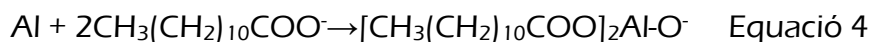


3. Els ions d'alumini generats en la reacció anterior poden combinar-se amb els clorurs segons la següent Equació 3:



Un cop la reacció redox avança, la formació d'hidrogen gas hauria de produir un augment en el pH del medi per la disminució en la concentració dels protons, el seguiment del pH durant la reacció ha permès comprovar que l'excés d'àcid en les condicions de treball és suficientment gran perquè les reaccions que hi tenen lloc no facin variar el pH de la dissolució, per tant, no hi ha les condicions adequades per formar un precipitat blanc i gelatinós corresponent a hidròxid d'alumini.

Cal destacar que la reacció que pren més importància en el procés que s'estudia en la present tesi, és la que es produeix entre la superfície d'alumini i les molècules d'àcid lauric per formar els compostos del revestiment final, tal com es descriu a l'Equació 4, que afavoreixen el comportament superhidrofòbic del material ja que redueixen la tensió superficial de la interfase aigua-superfície. Encara que, amb la informació obtinguda fins al moment, no es pot identificar exactament els compostos formats.



Un cop han quedat descrites les diferents reaccions que s'han produït en el sistema, es fa necessari analitzar adequadament els productes de reacció de la superfície de les plaques d'alumini per poder interpretar correctament el mecanisme de reacció que ha tingut lloc, com a conseqüència de la reacció entre l'àcid lauric, l'àcid clorhídric i la pròpia superfície d'alumini. En aquest cas, es determina mitjançant dues tècniques superficials, espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS) i espectroscòpia de masses d'ions secundaris (TOF-SIMS). Per la particularitat d'aquesta darrera tècnica, es fa necessari reduir el temps de reacció per tal d'aconseguir un revestiment amb un gruix menor i minimitzar les distorsions en els senyals, és per aquest motiu que es preparen mostres anomenades L30D2T3 realitzades en les mateixes condicions que les mostres

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

L30D2 però reduint el temps d'immersió a 3 min i que presenten un elevat grau d'hidrofobicitat.

L'espectroscòpia XPS ens permet identificar els elements que hi ha a la superfície i determinar, en alguns casos, l'estat d'oxidació d'aquests elements mitjançant l'obtenció d'espectres d'alta resolució i realitzant la conseqüent deconvolució de cada pic segons el mode mixte Gaussià-Lorentzià. En la Figura 12 es pot observar l'espectre general obtingut de la mostra L30D2, el qual indica la presència a la superfície de C, O Al i Cl.

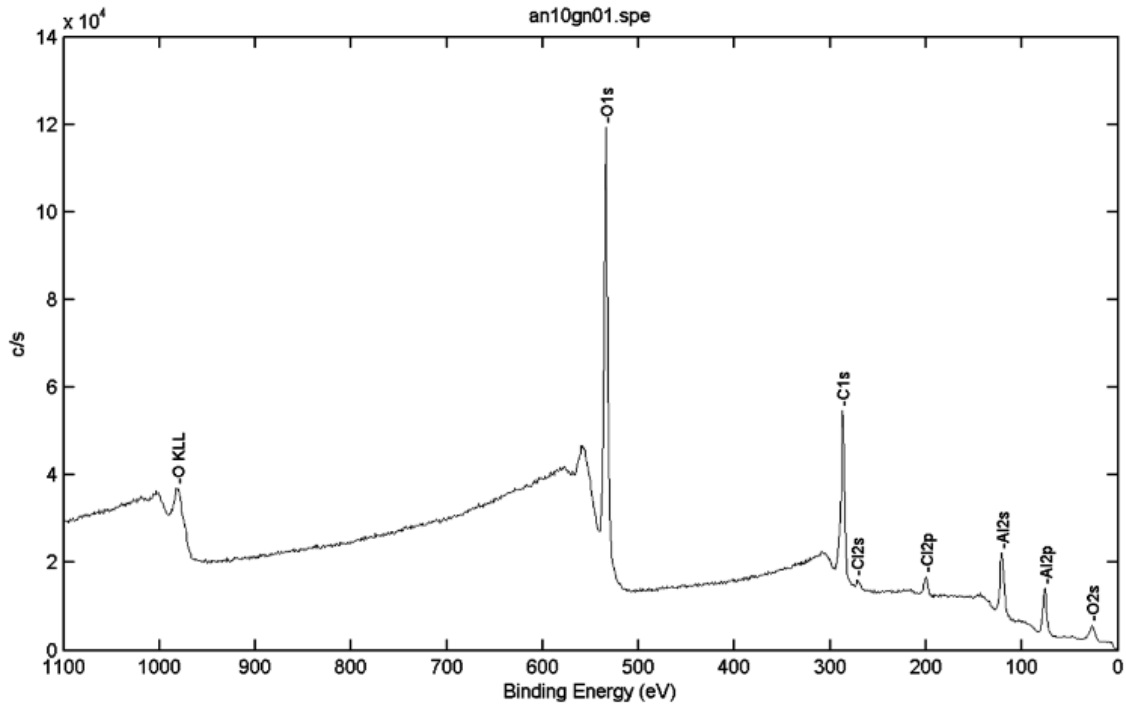


Figura 12. Espectre XPS de la mostra amb la identificació dels pics corresponents a oxigen, carboni, clor i alumini.

Els espectres d'alta resolució d'aquests elements ens permeten identificar alguns compostos presents en la superfície del material realitzant deconvolució de cada pic de l'espectre, els senyals identificats es troben agrupats en la Taula 4.

Taula 4. Enllaços identificats provinents de la deconvolució d'espectres d'alta resolució de Al, C i O.

Espectre	Al-O [57]	Al-Al [58]	O-C èster [59]	O-C carbonil [59]	O-Al	C-O carbonil [59]	C-C metil [60]	C-O èster [61]
Al 2p	76.5	73.7						
O 1s			534.6	533.4	532.0 [62]			
O 2s					27.5 [63]			
C 1s						287.3	285.4	289.0

La interpretació conjunta de les deconvolucions dels espectres 2s (120,8 eV) i 2p (76 eV) de l'alumini i del clor, ens permet identificar l'existència d'alumini metàl·lic a 73.7 eV i 76.5 eV que es relaciona amb l'enllaç Al-O i el pic a 120,8 eV correspon al clorur d'alumini. El senyal Al-O és molt difícil d'identificar, degut a la naturalesa amfòtera de l'alumini ens obliga a contemplar l'existència dels següents compostos d'alumini, l'òxid, l'hidròxid i el compost doble oxohidroxo, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{AlO}(\text{OH})$ respectivament. Tampoc la bibliografia consultada permet identificar inequívocament el compost present. En el cas de l'espectre de l'oxigen, hem pogut determinar l'existència de l'enllaç doble C-O del carbonil i del senzill C-O-, evidenciant la inexistència de l'àcid lauric a la superfície, que s'ha transformat en èster. L'espectre 2s a 27,5 eV ens permet identificar $\text{AlO}(\text{OH})$, encara que els senyals es troben desplaçats a energies superiors a l'esperat per la bibliografia consultada, degut a l'electronegativitat dels oxigens de l'àcid gras.

Els espectres d'alta resolució realitzats sobre la placa d'alumini superhidrofòbic L30D2, i els senyals corresponents a la deconvolució de cadascun d'ells, es mostren a la Figura 13.

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

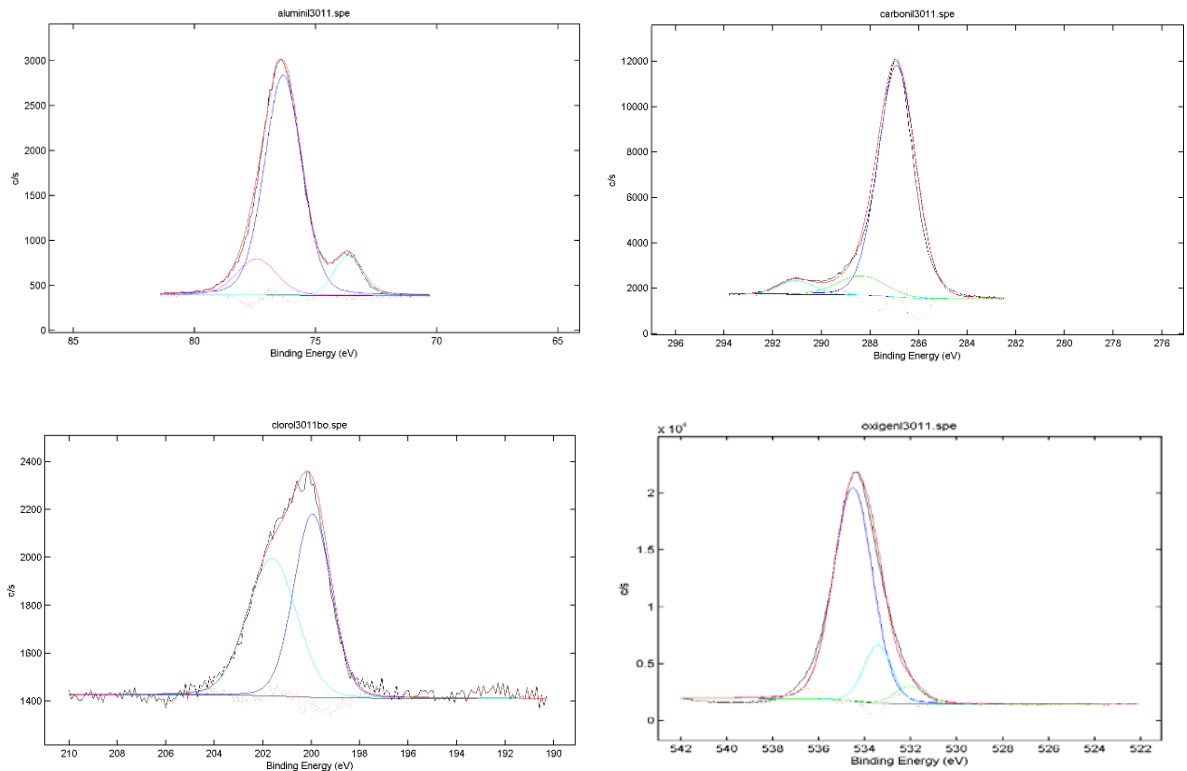


Figura 13. Espectres d'alta resolució dels orbitals 2p Al, 2p Cl, 1s C, 1s O amb les deconvolucions corresponents de la mostra L30D2.

Una altra informació rellevant que es pot extreure d'aquests espectres és la relació composicional entre les mostres recobertes i el substrat. En la Figura 14 es mostra una comparació dels espectres de carboni i oxigen de la mostra L30D2 i el substrat d'alumini, s'observa el gran increment en el contingut de carboni detectat a la superfície de la mostra recoberta atribuïble al contingut de carboni de l'àcid lauric, i l'increment encara que en menor grau del contingut d'oxigen, aquest també degut a l'àcid lauric i els compostos d'alumini oxidat.

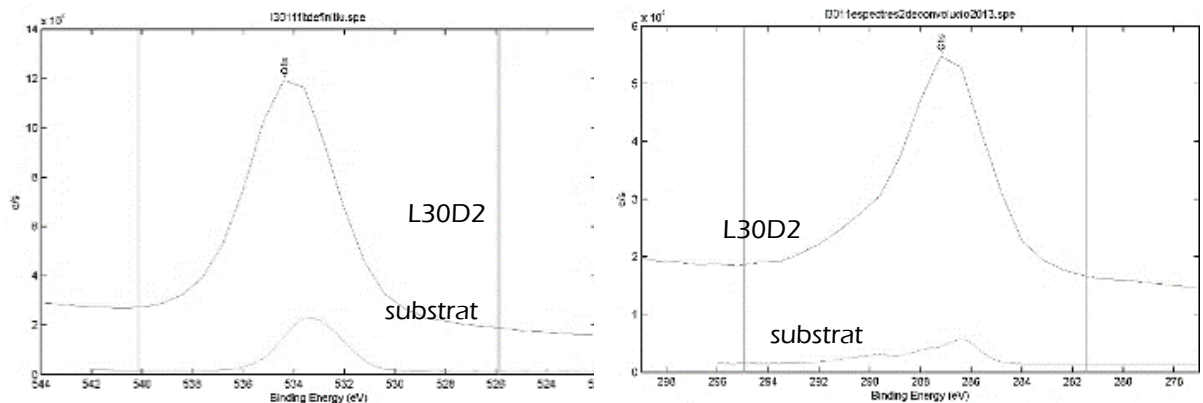


Figura 14. Espectres XPS d'alta resolució dels elements C (dreta) i O (esquerra) de la mostra L30D2 el substrat d'alumini.

Amb els resultats obtinguts fins al moment, podem concloure que la superfície està formada principalment per sals de laurat, compostos oxidats d'alumini i una petita quantitat de clorur d'alumini, aquesta última espècie ja havia estat identificada per espectroscòpia d'energia dispersiva de raigs X (EDS) en l'observació amb el detector del microscopi electrònic que permet aquesta anàlisi espectroscòpica. L'espectroscòpia de masses d'electrons secundaris ens permet identificar fragments de compostos i/o molècules senceres del revestiment.

La Figura 15 ens mostra part de l'espectre positiu (dreta) i de l'espectre negatiu (esquerre) on es troben identificats els principals pics, segons el seu nombre atòmic. Entre ells, el catió alumini, clorurs, fragments de cadenes hidrocarbonades provinents de l'àcid lauric (en alguns casos units amb catió sodi, considerat una contaminació habitual i intrínsec de la tècnica), i entre els fragments més pesats de l'espectre positiu, cal destacar el format per part d'un àcid gras unit a molècules d'alúmina i a alumini. A Z (nombre atòmic) molt elevat, es troba un patró d'increment repetitiu de 102 unitats, corresponents a una molècula d'alúmina que es va addicionant consecutivament:

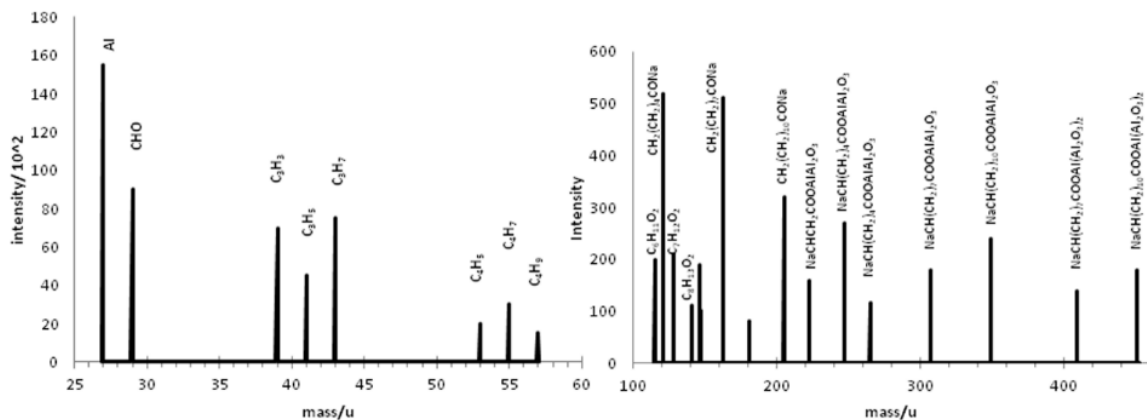


Figura 15. Espectre positiu (dreta) i espectre negatiu (esquerre) TOF-SIMS de la mostra L30D2T3.

Podem concloure que la superfície d'alumini està formada per molècules de laurat unides a alúmina i a alumini, i restes de clorur d'alumini. Aquests resultats són coherents amb les dades obtingudes per XPS, ja que el senyal Al-O correspon a l'enllaç Al-O del laurat i l'altre senyal Al-O correspon a l'espècie oxidada.

Davant dels resultats obtinguts, es proposa el següent mecanisme de reaccions per obtenir alumini pur superhidrofòbic:

L'activació superficial de la placa d'alumini pur com a etapa prèvia al procés produeix un patró de rugositat a nivell micromètric optimitzat, amb RMS de 0.22 micròmetres,

les reaccions que tenen lloc a la immersió posterior modifiquen parcialment aquesta rugositat, però és imprescindible per obtenir el caràcter superhidrofòbic.

Aquesta superfície activada reacciona en el moment que entra en contacte amb la dissolució de reactius a 50°C i immediatament s'observa una turbulència per la producció de H₂, deguda a l'atac per part dels protons sobre l'alumini metàl·lic (reacció redox), produint la morfologia irregular amb forats que s'ha pogut observar en les micrografies de les mostres D1_HCl, D2_HCl, D3_HCl i D4_HCl. Simultàniament, els clorurs lliures reaccionen, principalment, amb els àtoms d'alumini per formar el complex [AlCl] que queda quimiadsorvit a la superfície i facilita la transferència de càrrega de la reacció redox, encara que també ataquen l'alúmina de la superfície per destruir-la i, de forma molt minoritària, també es combinen amb els cations d'alumini per formar clorur d'alumini, formant unes partícules arrodonides a la superfície. Per les anàlisis realitzades per EDS i per TOF-SIMS, la quantitat de clorur d'alumini format és minoritària i l'alúmina natural no es destrueix completament.

El corrent d'hidrogen gas afavoreix el moviment de les espècies i permet que les molècules d'àcid dodecanoic (que es troben en gran concentració) es combinin amb compostos oxidats de l'alumini com AlO(OH) i Al₂O₃ que resten al medi. Aquests productes es formen en la superfície amb una disposició esglaonada en forma de terrasses de menys d'un micròmetre de longitud. Aquests productes es troben per tota la superfície, fins i tot, a l'interior dels forats produïts per l'acció de l'àcid clorhídric. També s'observa creixement en vertical que ha permès l'entrada d'aire que facilita la separació entre l'aigua i la superfície sòlida per garantir el caràcter superhidrofòbic del material.

4.3.5. Verificació de la necessitat d'un sol pas en el procés de formació del revestiment.

Es preparen una sèrie de mostres amb la mateixa preparació superficial però el procés d'immersió es separa en dues etapes, la primera es tracta de la immersió en una dissolució HCl/etanol (30:70), i la segona etapa és la immersió en una dissolució de 30 g/L d'àcid lauric en etanol. La temperatura de les dissolucions de les dues etapes és la mateixa que pel procés d'una única etapa, 50°C. Les mostres preparades es comparen amb les mostres realitzades en les mateixes condicions però en una única etapa, L30D2 on l'angle de contacte va ser de 153°±3.

També es redueix el temps d'immersió de la primera etapa en les mostres L30S4D2, per tal d'observar una menor activitat de l'àcid i reduir la presència de clor en la superfície.

Taula 5 .Característiques de les mostres i mesura d'angle de contacte

Mostres	Àcid lauric/ g/L	Etapa 1	Etapa2	CA
L30S1D2	30	10 min	10 min	147±3
L30S1D2	30	6 min	10 min	149±4

La següent Taula 5 ens indica les característiques de cada assaig i mostra que la separació del procés d'immersió en dues etapes iguals no afavoreix la superhidrofobicitat, encara que les mostres són hidrofòbiques a més, la gran pèrdua de material degut a l'acció de l'àcid clorhídric és inviable, com ja s'ha discutit en apartats anteriors. Una reducció del temps de reacció de la primera etapa, redueix lleugerament la capacitat superhidrofòbica de la superfície, però es redueix l'eliminació de material respecte el procediment d'una etapa de reacció que no garanteixen la superhidrofobicitat.

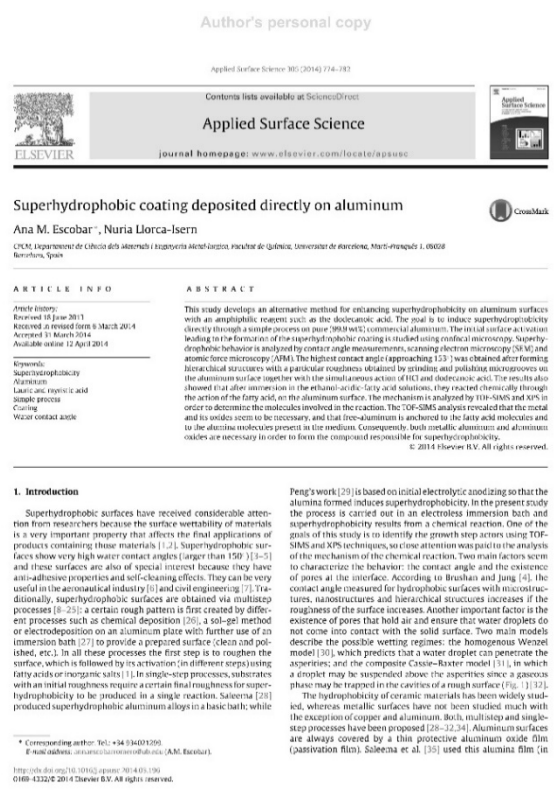
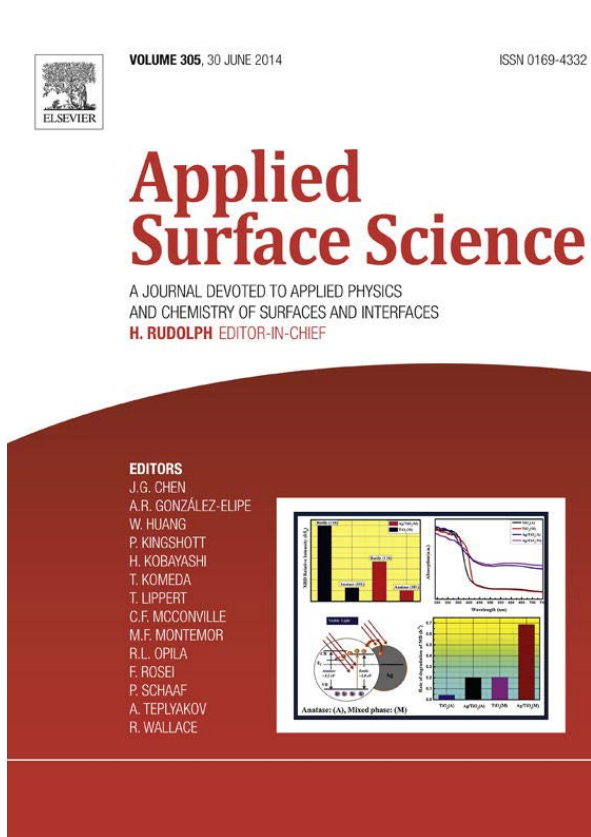
4.4. CONCLUSIONS PARCIALS

- El procediment presentat en aquest capítol d'immersió de plaques d'alumini pur comercial en una dissolució etanol:HCl (70:30) i d'àcid lauric amb una activació superficial prèvia ha estat optimitzada fins a obtenir superfícies superhidrofòbiques estables. Aquest procediment és ràpid, senzill i respectuós amb el medi ambient perquè s'ha substituït la utilització de compostos fluorats amb combinació d'àcid gras i compostos d'alumini i s'ha optimitzat l'acció de l'àcid clorhídric en l'activació de la superfície i com agent actiu en les reaccions químiques que tenen lloc.
- L'activació superficial mitjançant un desbast amb partícules abrasives de desbast final crea una rugositat primària primordial en el creixement en disposició de terrasses dels productes de reacció, afavorint que, en primer lloc, el creixement sigui horitzontal fins arribar a cobrir la superfície i, posteriorment, es produeixi majoritàriament el creixement en vertical, aquest mode de creixement coincideix amb el model de creixement mixt Stransky-Krastanov.
- El mecanisme de reaccions proposat en base als resultats obtinguts i la identificació de les diferents espècies presenten, en una primera etapa, una reacció redox principal on es forma el catió alumini (1), creant-se la rugositat micromètrica característica de l'acció de l'àcid clorhídric (2) amb la destrucció parcial de l'alúmina com a reacció lenta i, una segona etapa, on es forma el compost de laurat d'alumini (3) i alúmina (4) en la superfície i també, encara que de forma molt minoritària, clorur d'alumini (5).

4.5. DIFUSIÓ DE RESULTATS

Els resultats d'aquesta part del capítol han estat publicats en la revista Applied Surface Science amb el títol:

Escobar, A.M., Llorca-Isern, N., Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum, Applied Surface Science (2014) 305 774-82.



Factor impacte l'any de publicació (2013) de 2.54 (Journal of Citation Reports)

Q1 (posició)

Nº de cites en data 06-09-2018 = 26

4.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. De, D.K. Sarkar, Superhydrophobic ZnAl double hydroxide nanostructures and ZnO films on Al and glass substrates, *Mater. Chem. Phys.* 185 (2017) 195–201. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.10.022.
- [2] L. Zhang, C.-H. Xue, M. Cao, M.-M. Zhang, M. Li, J.-Z. Ma, Highly Transparent Fluorine-Free Superhydrophobic Silica Nanotube Coatings, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 244–252. doi:10.1016/j.cej.2017.03.048.
- [3] I. Almeida, P. Division, Surface Modification of Ti6Al4V Alloy by Pulsed Lasers: Microstructure and Hydrophobic 2 fR, 20 (2017) 8–14.
- [4] U. Trdan, M. Hočevár, P. Gregorčič, Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance, *Corros. Sci.* 123 (2017) 21–26. doi:10.1016/j.corsci.2017.04.005.
- [5] S. Sutha, S. Suresh, B. Raj, K.R. Ravi, Transparent alumina based superhydrophobic selfcleaning coatings for solar cell cover glass applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 165 (2017) 128–137. doi:10.1016/j.solmat.2017.02.027.
- [6] J.J. Hernández, M.A. Monclús, I. Navarro-Baena, F. Viela, J.M. Molina-Aldareguia, I. Rodríguez, Multifunctional Nano-engineered Polymer Surfaces with Enhanced Mechanical Resistance and Superhydrophobicity, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43450. doi:10.1038/srep43450.
- [7] J.-H. Kim, A. Mirzaei, H.W. Kim, S.S. Kim, Facile fabrication of superhydrophobic surfaces from austenitic stainless steel (AISI 304) by chemical etching, *Appl. Surf. Sci.* 439 (2018) 598–604. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.211.
- [8] ASM International Committee, VOLUME 2. Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, in: ASM International Committee (Ed.), *ASM Handb.*, USA, 1993: p. 3470.
- [9] ASM International Committee, ed., VOLUME 13. Corrosion, in: *ASM Handb.*, ASM International, USA, 1993: p. 3455.
- [10] J. Estelrich, *Dispersions Col·loïdals*, 1^a edició, Edicions de la Universitat de Barcelona, Barcelona, 2002. doi:84-8338-345-4.
- [11] Milton Rosen, J. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Fourth Ed., Wiley and Sons Publications, New Jersey, 2012.
- [12] R. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, Oxford, 2006.
- [13] Y. Wang, J. Xue, Q. Wang, Q. Chen, J. Ding, Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 3370–3381. doi:10.1021/am400429q.
- [14] Y. Huang, D.K. Sarkar, X. Grant Chen, Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 1012–1024. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.166.
- [15] G. Wang, S. Liu, S. Wei, Y. Liu, J. Lian, Q. Jiang, Robust superhydrophobic surface on Al substrate with durability, corrosion resistance and ice-phobicity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 4–5. doi:10.1038/srep20933.

- [16] R.M. Raj, V. Raj, Ball flower like Superhydrophobic coatings for Combating Bacterial Colonization on Al with Relevance to Marine and Medical Applications, (n.d.).
- [17] A. Barrera, J.A. Montoya, P. Del Angel, J. Navarrete, M.E. Cano, F. Tzompantzi, A. López-Gaona, Surface properties of palladium catalysts supported on ternary ZrO₂-Al₂O₃-WO_x oxides prepared by the sol-gel method: Study of the chemical state of the support, *J. Phys. Chem. Solids.* 73 (2012) 1017–1025. doi:10.1016/j.jpcs.2012.02.001.
- [18] Y. Liu, J. Liu, S. Li, Z. Han, S. Yu, L. Ren, Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface on aluminum alloy, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 1624–1629. doi:10.1007/s10853-013-7845-0.
- [19] I. Bernagozzi, C. Antonini, F. Villa, M. Marengo, Fabricating superhydrophobic aluminum: An optimized one-step wet synthesis using fluoroalkyl silane, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 441 (2014) 919–924. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.042.
- [20] B. Yin, L. Fang, J. Hu, A.O. Tang, J. He, J.H. Mao, A facile method for fabrication of superhydrophobic coating on aluminum alloy, *Surf. Interface Anal.* 44 (2012) 439–444. doi:10.1002/sia.3823.
- [21] N. Saleema, D.K. Sarkar, D. Gallant, R.W. Paynter, X.G. Chen, Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-silane in a base medium, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 4775–4781. doi:10.1021/am201277x.
- [22] N. Saleema, D.K. Sarkar, R.W. Paynter, X.G. Chen, Superhydrophobic aluminum alloy surfaces by a novel one-step process, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 2500–2502. doi:10.1021/am100563u.
- [23] A. Hozumi, D.F. Cheng, M. Yagihashi, Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis, *J. Colloid Interface Sci.* 353 (2011) 582–587. doi:10.1016/j.jcis.2010.09.075.
- [24] K. Lee, J.S. Jur, D.H. Kim, G.N. Parsons, Mechanisms for hydrophilic/hydrophobic wetting transitions on cellulose cotton fibers coated using Al₂O₃ atomic layer deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 30 (2012) 01A163. doi:10.1116/1.3671942.
- [25] H. Wang, D. Dai, X. Wu, Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5599–5601. doi:10.1016/j.apsusc.2008.03.004.
- [26] X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, 36 (2007) 1350–1368. doi:10.1039/b602486f.
- [27] N. Valipour M., F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, Super-non-wettable surfaces: A review, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 93–106. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.016.
- [28] C. Zhang, D.A. Mcadams, J.C. Grunlan, Correction to: Nano/Micro-Manufacturing of Bioinspired Materials: a Review of Methods to Mimic Natural Structures (*Adv. Mater.*, (2016), 28, (6292), 10.1002/adma.201505555), *Adv. Mater.* 28 (2016) 8566. doi:10.1002/adma.201604494.
- [29] A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, N.A. Younan, Corrosion behavior of

- superhydrophobic surfaces: A review, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 749–765. doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
- [30] U. Mehmood, F.A. Al-Sulaiman, B.S. Yilbas, B. Salhi, S.H.A. Ahmed, M.K. Hossain, Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 604–623. doi:10.1016/j.solmat.2016.07.038.
- [31] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces., *Adv. Colloid Interface Sci.* 169 (2011) 80–105. doi:10.1016/j.cis.2011.08.005.
- [32] L. Meng, S. Park, Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications, 15 (2014) 89–104. doi:10.5714/CL.2014.15.2.089.
- [33] D. Khojasteh, M. Kazerooni, S. Salarian, R. Kamali, Droplet impact on superhydrophobic surfaces: A review of recent developments, *J. Ind. Eng. Chem.* 42 (2016) 1–14. doi:10.1016/j.jiec.2016.07.027.
- [34] K. Liu, L. Jiang, Metallic surfaces with special wettability, *Nanoscale.* 3 (2011) 825. doi:10.1039/c0nr00642d.
- [35] B. Qian, Z. Shen, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates, *Langmuir.* 21 (2005) 9007–9009. doi:10.1021/la051308c.
- [36] Y. Zhang, J. Wu, X. Yu, H. Wu, Low-cost one-step fabrication of superhydrophobic surface on Al alloy, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7928–7931. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.096.
- [37] M.N. Costa, B. Veigas, J.M. Jacob, D.S. Santos, J. Gomes, P. V. Baptista, R. Martins, J. Inácio, E. Fortunato, A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: Lab-on-paper, *Nanotechnology.* 25 (2014) 094006. doi:10.1088/0957-4484/25/9/094006.
- [38] B. Bhushan, Y. Chae Jung, Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity, *Ultramicroscopy.* 107 (2007) 1033–1041. doi:10.1016/j.ultramic.2007.05.002.
- [39] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter.* 5 (2009) 1386. doi:10.1039/b818940d.
- [40] B. Bhushan, Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [41] S. Wang, Y. Song, L. Jiang, Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long-chain fatty acids, *Nanotechnology.* 18 (2007). doi:10.1088/0957-4484/18/1/015103.
- [42] L. Yin, Y. Wang, J. Ding, Q. Wang, Q. Chen, Water condensation on superhydrophobic aluminum surfaces with different low-surface-energy coatings, *Appl. Surf. Sci.* (2012). doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.100.

- [43] H. Dagnall, *Exploring Surface Texture*, Rank Taylor Hobson, 1980.
- [44] C. Vargel, Types of Corrosion on Aluminium, in: *Corros. Alum.*, Elsevier, 2004: pp. 113–146. doi:10.1016/B978-008044495-6/50012-4.
- [45] G.F. Vander Voort, *Metallography Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, 1999. doi:10.1361/mpap1999p410.
- [46] R. Vera, R. Schrebler, G. Layana, F. Orellana, A. Olguín, Corrosión por picaduras del aluminio y de la aleación Al-6201 en soluciones de NaCl, *Rev. Metal. Madrid*. 34 (1998) 268–273. doi:10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.793.
- [47] C. Ban, Y. He, Controlling limiting length of tunnels on Al foil electroetched in HCl-H₂SO₄ solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 19 (2009) 601–605. doi:10.1016/S1003-6326(08)60319-2.
- [48] L. Chen, H. Meng, L. Jiang, S. Wang, Fatty-acid-metal-ion complexes as multicolor superhydrophobic coating materials, *Chem. - An Asian J.* (2011). doi:10.1002/asia.201100010.
- [49] K. Muthukrishnan, K.R. Hebert, Kinetic Model for Aluminum Dissolution in Corrosion Pits, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B45. doi:10.1149/1.1635386.
- [50] S. Ono, T. Makino, R.S. Alwitt, Crystallographic Pit Growth on Aluminum (100), *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B39. doi:10.1149/1.1839471.
- [51] ASM International Committee, ed., VOLUME 9. *Metallography and Microstructures*, in: *ASM Handb., USA*, 1993: p. 2733.
- [52] R. Wu, S. Liang, A. Pan, Z. Yuan, Y. Tang, X. Tan, D. Guan, Y. Yu, Fabrication of nano-structured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5933–5937. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.029.
- [53] D. Aurongzeb, Etch front roughening in wrinkly metal, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1717–1721. doi:10.1016/j.apsusc.2006.03.046.
- [54] D.K. Sarkar, M. Farzaneh, R.W. Paynter, Superhydrophobic properties of ultrathin rf-sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces, *Mater. Lett.* (2008). doi:10.1016/j.matlet.2007.08.051.
- [55] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546. doi:10.1039/tf9444000546.
- [56] N. Sridhar, Local Corrosion Chemistry—A Review, *CORROSION*. 73 (2017) 18–30. doi:10.5006/2246.
- [57] C.J. Jenks, S.-L. Chang, J.W. Anderegg, P.A. Thiel, D.W. Lynch, Photoelectron spectra of an Al₇₀Pd₂₁Mn₉ quasicrystal and the cubic alloy Al₆₀Pd₂₅Mn₁₅, *Phys. Rev. B*. 54 (1996) 6301–6306. doi:10.1103/PhysRevB.54.6301.
- [58] C. Hinnen, D. Imbert, J.M. Siffre, P. Marcus, An in situ XPS study of sputter-deposited aluminium thin films on graphite, *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 219–231. doi:10.1016/0169-4332(94)90009-4.
- [59] D.T. Clark, H.R. Thomas, Applications of ESCA to polymer chemistry, core and valence energy levels of a series of polyacrylates, *J. Polym. Sci.* 14 (1976) 1701–1713.
- [60] F. Li, X. Geng, Z. Chen, L. Zhao, A novel and expeditious method to fabricate

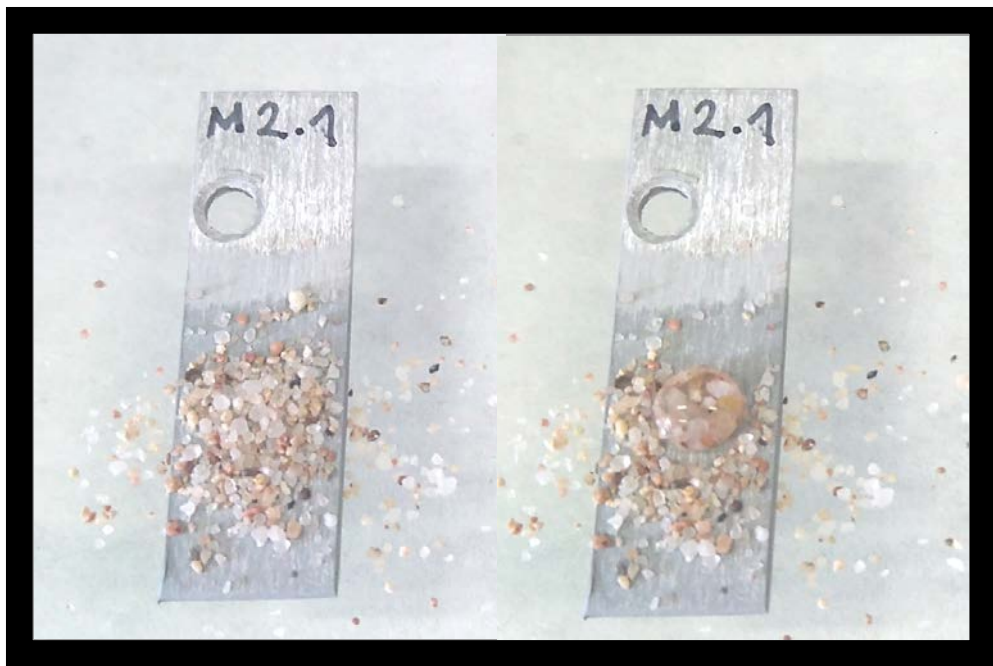
Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

- superhydrophobic metal carboxylate surface, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 106 (2012) 35–40. doi:10.1007/s00339-011-6657-9.
- [61] M. Bou, J.M. Martin, T. Le Mogne, L. Vovelle, Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS, *Appl. Surf. Sci.* 47 (1991) 149–161. doi:10.1016/0169-4332(91)90029-J.
- [62] V.C. George, A.K. Dua, R.P. Agarwala, Study of boron coatings, *Thin Solid Films.* 164 (1988) 135–139. doi:10.1016/0040-6090(88)90123-X.
- [63] S. Thomas, P.M.A. Sherwood, Valence band spectra of aluminum oxides, hydroxides, and oxyhydroxides interpreted by X.alpha. calculations, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2488–2495. doi:10.1021/ac00045a006.

CAPÍTOL 4.

ALUMINI ANODITZAT SUPERHIDROFÒBIC

Part 2



Efecte d'autoneteja associat al comportament superhidrofòbic de l'alumini recobert en dues etapes en la segona part del present capítol

4.7. ANTECEDENTS

L'alumini i els seus aliatges són materials amb bona resistència a la corrosió degut a la capa natural d'òxid d'alumini que es forma. En els darrers anys, nombroses investigacions s'han focalitzat en obtenir materials amb aquesta propietat implementada [1–6]. El procediment optimitzat d'immersió per obtenir alumini superhidrofòbic, ha estat el punt de partida d'aquesta segona part del capítol, degut a que com a conseqüència de les reaccions que hi tenen lloc, la capa d'alúmina natural queda parcialment eliminada i es fa créixer una nova capa de laureat i alumini oxidat. La morfologia de terrasses que presenta aquest nou sistema és susceptible al medi d'aplicació, com per exemple, ambient abrasius o corrosius [7,8]. Amb l'objectiu de millorar la resistència a la corrosió de l'alumini superhidrofòbic, s'ha ampliat el procediment amb una etapa prèvia de formació d'una capa d'alúmina per anoditzat, per tal de reduir la interacció entre el substrat i l'ambient donat el caràcter aïllant de l'òxid, però mantenint les propietats superhidrofòbiques, ja que la morfologia d'aquesta capa permet el contacte entre els reactius i el substrat metàl·lic durant l'etapa d'immersió i també s'amplien les possibilitats d'aplicacions d'aquest nou material com a suport de catalitzador [9]. La Figura 1 mostra un esquema de les etapes de revestiment generat sobre el substrat d'alumini.

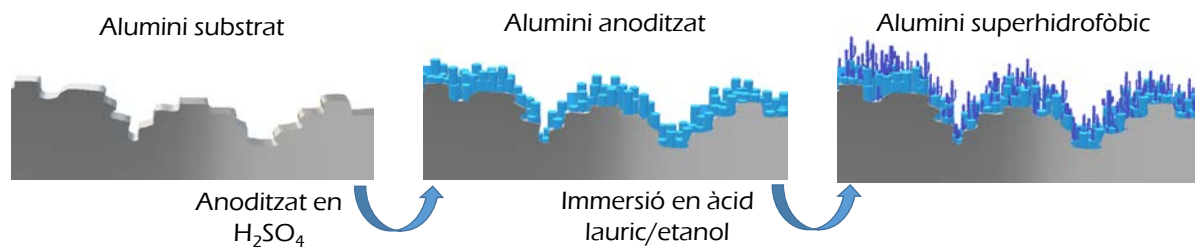


Figura 1. Esquema del procediment en dues etapes per obtenir alumini superhidrofòbic.

En general, el procés electrolític de generar una capa d'òxid d'alumini en la superfície d'alumini i dels seus aliatges situats com a ànode, s'anomena anoditzat [10], el gruix i les propietats d'aquesta capa dependran del procés seleccionat i del tipus de substrat. Actualment, s'ha generalitzat a processos electrolítics on es genera una capa d'òxid del metall utilitzat com a substrat. Exemples d'aquests processos són els treballs de Ni et al. [11] que va produir una capa porosa d'òxid de ferro sobre acer inoxidable 316L per millorar la proliferació de fibroblasts i Jiang et al. [12] que van preparar coure superhidrofòbic mitjançant una capa intermèdia d'òxid de coure que permet fixar adequadament fluorosilans per reduir la tensió superficial del material i obtenir Cu superhidrofòbic.

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

L'anoditzat d'alumini comprèn una àmplia gamma d'electròlits i de condicions de treball, tal com es descriu a l'apartat 1.2.4 del capítol de la Introducció d'aquesta tesi. Principalment, es poden obtenir dos tipus de capa d'òxid d'alumini, els films d'òxid no porosos tipus barrera i els films d'òxid porós. Els primers s'obtenen amb dissolucions d'electròlit a pH neutre (pH 5-7) com són les dissolucions d'oxalat, borat, citrat, fosfat [13]. En el nostre cas, s'ha decidit generar una capa d'òxid d'alumini porosa per augmentar la rugositat superficial i facilitar que l'aire formi una barrera entre la superfície i l'aigua, per millorar la superhidrofobicitat. En aquest cas, els electròlits emprats són els àcids oxàlic i cròmic [14] i l'àcid sulfúric. D'aquests reactius s'ha utilitzat àcid sulfúric com a electròlit perquè la disponibilitat del reactiu en qualsevol laboratori és factible i la capa d'anoditzat que es genera està prou documentada [10,15]. Immediatament després de l'anoditzat de la placa d'alumini, es realitza la immersió en una dissolució etanòlica d'àcid lauric, actuant com l'etapa segelladora imprescindible per obtenir una correcta protecció a la corrosió.

Les peces anoditzades no pateixen un augment dimensional degut al creixement en els primers estadis de forma horitzontal, però a temps llargs també es produeix un creixement vertical que provoca un augment de dimensions de l'ordre dels nanòmetres [16,17]. Per minimitzar aquesta variació de dimensions i reduir el temps de reacció global, el màxim temps d'anoditzat aplicat serà de 120 minuts i es reduirà fins que no s'obtinguin peces superhidrofòbiques amb una millorada resistència a la corrosió. El procediment d'anoditzat seleccionat és l'establert per Wang et al. [18] i es va aplicar sobre les plaques d'alumini pur comercial de dimensions 12x40x1 mm.

4.8. EXPERIMENTAL

El material base seleccionat va ser alumini pur al 99.7% wt (AA1070) en forma de plaques laminades de mida 12x40x2 mm. L'àcid lauric és l'àcid escollit per reduir la tensió superficial del revestiment, de grau extra pur (subministrats per Scharlau). L'etanol absolut (99,9%) de grau extra pur per anàlisi (subministrat per Scharlau) s'ha fet servir com a solvent dels àcids.

4.8.1. Generació de la capa d'òxid d'alumini.

La preparació dels substrats d'alumini comercial 1070 de dimensions (12 x 40 x 1 mm) consta de les següents etapes consecutives:

1. Neteja acurada de la placa d'alumini. Es recomana emprar un equip d'ultrasons, primer en etanol absolut i, a continuació, en aigua desionitzada.
2. Immersió en dissolució d'hidròxid de sodi al 3%wt a 70°C per 5 minuts per eliminar la capa d'òxid i les restes d'olis que hi puguin haver. Passat aquest temps d'immersió, es neteja amb aigua desionitzada.
3. Immersió en dissolució d'àcid clorhídric 3M durant 10 minuts per activar la superfície. Neteja amb aigua desionitzada. Un cop preparades, les mostres que no s'anoditzen de forma immediata, es guarden en un armari de buit.

L'etapa d'anoditzat consta de les següents característiques:

1. Anoditzat en una cel·la electroquímica de dos elèctrodes, el càtode és una placa de plom (15x50x100 mm) amb una àrea submergida entre 2 i 3 vegades superior a l'àrea submergida de l'ànode.
2. La separació entre elèctrodes és de 30 mm.
3. L'ànode són les mostres d'alumini a anoditzar amb una densitat de corrent de 6.25 A/dm². S'aplica el voltatge adequat en cada cas amb diferents temps (10, 20, i 30 minuts).
4. La dissolució d'electròlit està formada per una dissolució d'àcid sulfúric 2M a temperatura ambient.
5. La mostra 1 ha estat preparada segons tots els passos anteriorment descrits però no s'ha anoditzat per poder ser la mostra a la qual fer referència del procés final independentment del substrat, que correspon a la placa d'alumini pur comercial sense cap tractament.

A continuació es renta la mostra amb aigua desionitzada i s'asseca amb un corrent d'aire. Es comprova la mullabilitat de les superfícies i totes són completament hidrofíliques.

La superfície està preparada i es realitza, immediatament després, la última etapa d'immersió per generar el revestiment que ha d'implementar la superhidrofobicitat i segellar la capa d'alúmina creada.

4.8.2. Formació del revestiment superhidrofòbic per reacció en immersió.

Les mostres d'alumini anoditzades es submergeixen en una dissolució etanòlica d'àcid lauric (0.15 M) a 50°C, on el temps d'immersió és de 10 minuts (igual temps que l'aplicat en les mostres d'alumini obtingudes en la primera part del capítol). Un cop passat el temps indicat, les mostres es submergeixen primer en etanol per aturar la reacció i, posteriorment, en aigua. Les mostres s'introdueixen en una estufa a 80°C durant 30 minuts. Un cop refredades, es comprova la mullabilitat de la superfície aplicant una gota d'aigua desionitzada.

4.8.3. Caracterització de la capa formada.

La morfologia i la composició química de la capa s'ha caracteritzat mitjançant les mateixes tècniques que en la primera part del capítol. L'anàlisi electroquímic de la resistència a la corrosió s'ha realitzat mitjançant un potenciòstat controlat per ordinador (AUTOLAB30) en dissolucions aquoses de NaCl al 3.5 % en pes a temperatura ambient. La cèl·lula de corrosió consta d'un sistema de tres elèctrodes, l'elèctrode de referència utilitzat és l'elèctrode Ag/AgCl/3M NaCl, l'elèctrode auxiliar de platí, i com a elèctrode de treball les diferents mostres d'alumini amb àrees de 1 cm². Les mostres es van submergir en la dissolució de NaCl 3.5 % en pes, durant 45 minuts, en mode de potencial en circuit obert per assolir el potencial d'estabilització (Ess). A continuació, es van obtenir les corbes de corrosió realitzant un escombrat potenciodinàmic de Ess-300 fins a Ess+300 mV a una velocitat de 1 mV/s a temperatura ambient.

4.9. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.9.1. Obtenció d'alumini anoditzat hidrofòbic. Assajos preliminars.

Les tres mostres preparades en dues etapes segons el procediment experimental, en primer lloc l'anoditzat i a continuació la immersió en la dissolució d'àcid lauric en etanol, no presenten superhidrofobicitat, però la gota es forma i no mulla completament la superfície com és el cas de la mostra 1 sense anoditzat. Aquest fet indica que les condicions del procediment no són les òptimes i es proposa augmentar el temps d'immersió a 20 minuts en la dissolució d'àcid gras, per afavorir la formació del revestiment final, realitzant una nova sèrie de mostres amb aquesta modificació. Un cop obtingudes es comprova la mullabilitat, els resultats obtinguts es mostren en la Taula 1:

Taula 1. Sèrie de mostres d'alumini anoditzades i submergides en dissolució d'àcid lauric en 2 etapes, la mullabilitat s'indica per NH (no hidrofòbica), H (hidrofòbica) i PH (parcialment hidrofòbica).

Mostra	1	2	3	4
Temps d'anoditzat/ min	0	10	20	30
Temps d'immersió	0	20	20	20
Mullabilitat	NH	PH	H	H

Les mostres han millorat en el seu comportament hidrofòbic, per tant, considerem que l'augment en la duració de la segona etapa del procés ha estat decisiu i, com a conseqüència fixem aquesta condició en els propers assajos. L'observació de les superfícies per microscòpia electrònica de rastreig de la Figura 2 presenta les micrografies de les quatre superfícies (mostres 1, 2, 3 i 4), també es presenta l'angle de contacte mesurat amb gotes de 5 μ L d'aigua desionitzada en cada mostra. El pretractament amb àcid clorhídric previ a l'anoditzat genera una morfologia de terrasses similar a l'observada en la primera part del capítol, tal com es pot veure a la Figura 2a, degut a l'acció dels protons i dels clorurs i presenta caràcter hidrofílic. Les micrografies corresponents a les tres mostres recobertes i anoditzades (Figura 2(b-d)), totes tenen caràcter hidrofòbic, sent superhidrofòbiques les mostres anoditzades amb 20 minuts. L'increment en el temps d'anoditzat ha generat diferències en la morfologia de la superfície obtinguda, encara que la superfície continua presentant terrasses generant una microestructura amb porus que faciliten la superhidrofobicitat, aquestes terrasses tenen un creixement de l'alúmina paral·lel a la superfície del substrat, suavitzant els pous generats durant l'acció de l'àcid clorhídric, el revestiment produït durant la immersió en àcid lauric no ocupa els porus sinó que es disposa sobre les terrasses presentant un creixement tipus illes o mode Volmer-Weber.

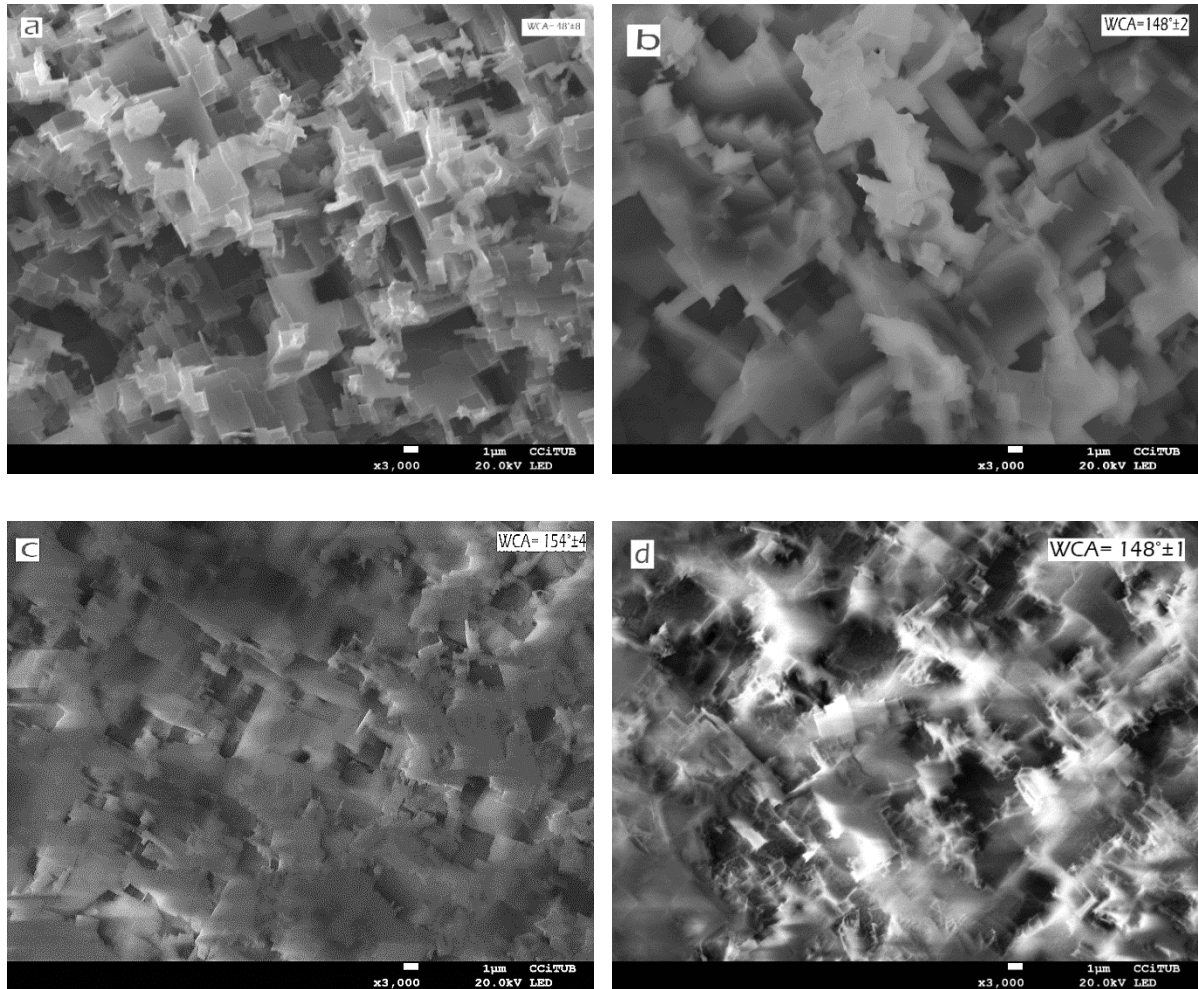


Figura 2. Micrografies SEM d'alumini pur comercial, a) després de la immersió en la dissolució d'àcid clorhídric 3M, i posterior a la immersió de 20 minuts en la dissolució d'àcid lauric 0.15 M en etanol amb diferents condicions d'anoditzat, b) 10 min, c) 20 min, d) 30 min.

A continuació, es prepara una sèrie de mostres on es manté el mateix procediment en l'etapa d'anoditzat i en l'etapa d'immersió en totes elles i l'únic paràmetre que les diferenciarà serà el temps d'anoditzat aplicat, per poder caracteritzar el revestiment que es genera, el seu creixement i les propietats associades.

4.9.2. Optimització del temps d'anoditzat.

Donat l'interès per obtenir un material fàcilment industrialitzable, s'intenta economitzar el temps de reacció. D'altra banda s'estudia la formació de la capa d'anoditzat fins a 2 hores d'anoditzat, per observar la influència del creixement de la capa d'alúmina en l'obtenció d'un material superhidrofòbic i com es dipositen els productes de la immersió en àcid lauric.

Es prepara una sèrie de mostres amb el procediment establert i modificant exclusivament el temps d'anoditzat entre 5 i 120 minuts, s'inclouen les mostres

superhidrofòbiques obtingudes prèviament. Les mostres realitzades segons la Taula 2 s'observen per microscòpia electrònica de rastreig per observar els canvis provocats en la morfologia i es mesura l'angle de contacte estàtic.

Taula 2. Sèrie de mostres d'alumini UNS A91070 recobertes amb dues etapes, anoditzat amb electròlit de H_2SO_4 (2M) i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol (0.15 M).

Mostres	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
$t_{\text{anoditzat}}/ \text{min}$	5	10	15	20	30	60	120
$t_{\text{immersió}}/ \text{min}$	20						

Les micrografies corresponents a les quatre mostres anteriorment no analitzades (mostres A1, A3, A6 i A7) es presenten en la Figura 3., Totes tenen caràcter superhidrofòbic. La variació en el temps d'anoditzat ha generat grans diferències en la morfologia de la superfície obtinguda, les dues mostres amb temps d'anoditzat menor, 5 i 15 minuts, corresponents a les micrografies de la Figura 3a-b, mostren una superfície que continua presentant terrasses com en les mostres dels assajos preliminars, encara que en la mostra A3 s'observa una major uniformitat. Les mostres realitzades amb majors temps d'anoditzat, 60 i 120 min presentades a la Figura 3c-d, presenten una morfologia diferent a les anteriors, on les terrasses han estat substituïdes per una morfologia més característica de les capes d'alúmina poroses amb disposició de rusc d'abelles similars als resultats obtinguts de Liu et al [19] amb dissolució d'electròlit d'àcid oxàlic i a les estructures hexagonals auto-ensamblades referides per Paschanka et al. [20] i Wang et al. [18].

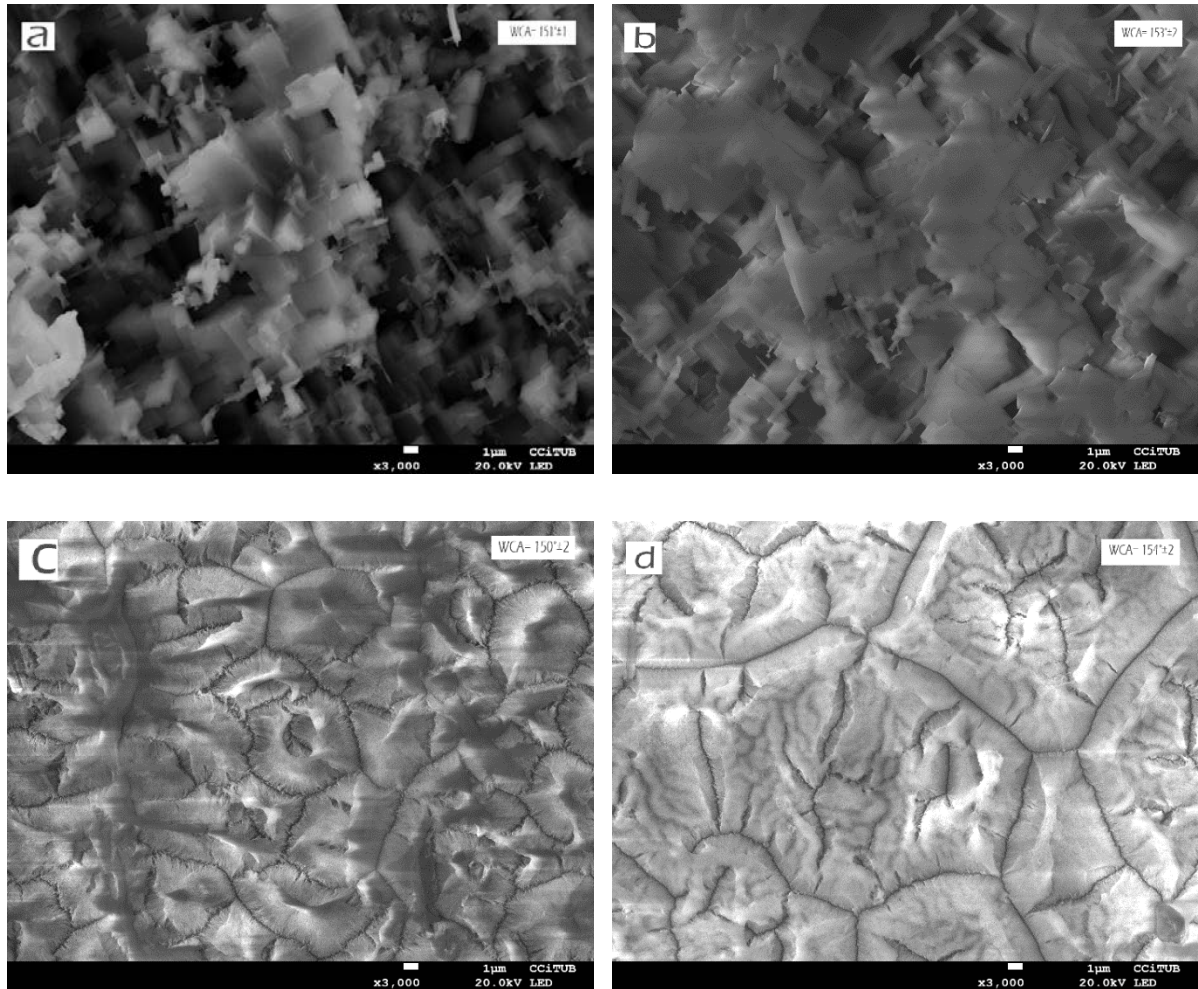


Figura 3. Micrografies SEM d'alumini pur comercial anoditzades a diferents temps d'anoditzat: a) 5 min, b) 15 min, c) 60 min, i d) 120 min, totes han estat posteriorment immerses 20 minuts en la dissolució d'àcid lauric 0.15 M.

L'observació a major nombre d'augments de les mostres 6 i 7, corresponents a les mostres produïdes a major temps d'anoditzat, es mostren en la Figura 4, on destaca la morfologia de filaments d'alúmina que s'ha generat amb 60 i 120 minuts d'anoditzat. Aquesta organització tubular permet el contacte entre el reactiu i el substrat durant la immersió en la dissolució d'àcid lauric i, a la vegada, genera una gran quantitat d'espais on l'aire forma una barrera davant l'aigua. Per aquest motiu s'obtenen angles de contacte tan elevats i s'observa que el revestiment provinent de l'etapa d'immersió en àcid lauric s'ha dipositat continuant la morfologia adquirida durant l'etapa d'anoditzat.

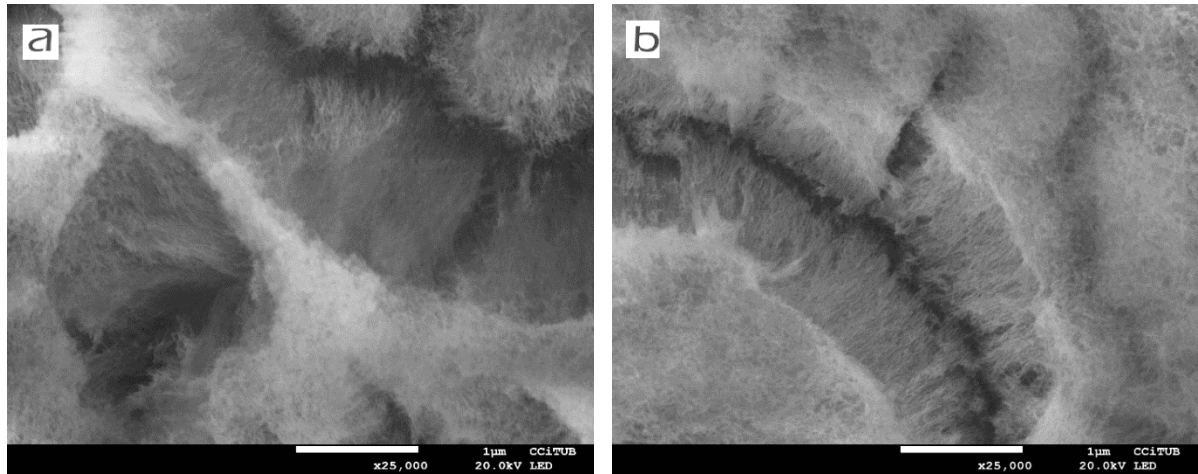


Figura 4. Micrografies SEM d'alumini pur comercial anoditzades i recobertes per immersió de 20 minuts en dissolució d'àcid lauric 0.15 M en etanol amb diferents condicions d'anoditzat: a) 60 min i b) 120 minuts.

Per tal de caracteritzar la rugositat final de totes les superfícies obtingudes, i entendre les causes que originen la diferent mullabilitat de les superfícies d'alumini anoditzades i recobertes, s'estudia el paràmetre normalitzat estadístic anomenat R_q o RMS i les imatges d'aquesta rugositat superficial obtingudes per microscòpia de força atòmica AFM (*atomic force microscopy*). Després d'analitzar superfícies de 3×3 micròmetres, s'ha de considerar que la dimensió de les imatges ens permet observar i mesurar la rugositat del revestiment resultant de les dues etapes de reacció (anoditzat i immersió en àcid lauric) i es compara amb la mostra 1 dels assajos preliminars, que ha estat preparada superficialment com la resta però no s'ha anoditzat ni recobert per immersió. Les dades de rugositat s'han agrupat en la Taula 3.

Taula 3. RMS mesurat a partir de les imatges per AFM.

Mostres	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
RMS/ nm	222± 30	380± 89	419± 60	352± 40	448± 18	323± 81	174± 32	390± 36
$t_{\text{anoditzat}}/$ min	0	5	10	15	20	30	60	120
$t_{\text{immersió}}/$ min	-	20	20	20	20	20	20	20

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

Les imatges obtingudes per microscòpia de força atòmica de la sèrie de mostres d'alumini recobertes corresponents a les dades de la Taula 3, es mostren en la Figura 5 i Figura 6.

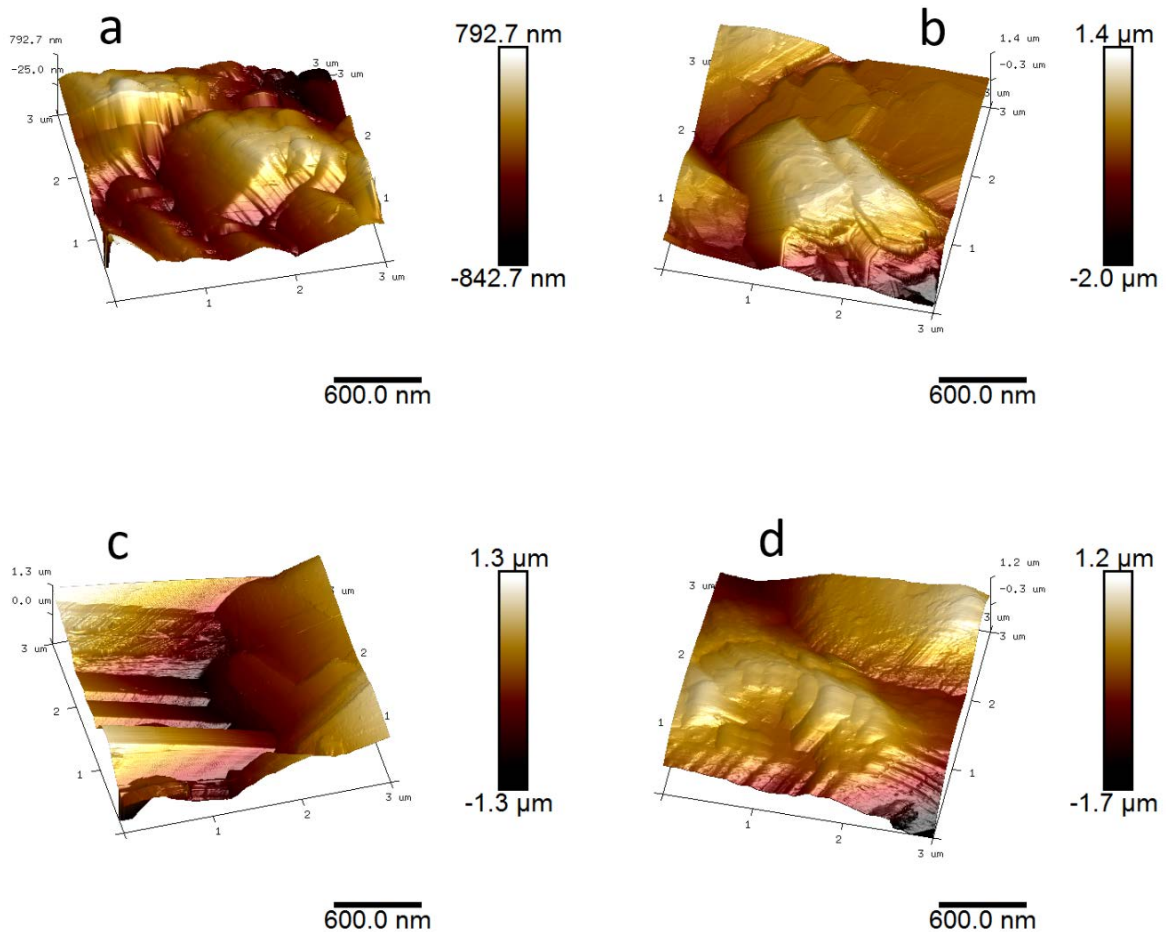


Figura 5. Imatges obtingudes per AFM de 3x3 μm , (a) alumini després de la immersió en HCl 3M, RMS=222 nm, i les 3 mostres d'alumini anoditzades amb menor temps d'anoditzat i recobertes per immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol, (b) 5 min d'anoditzat, RMS= 380 nm, (c) 10 min d'anoditzat, RMS= 419 nm,, (d) 15 min d'anoditzat, RMS= 352 nm.

Els valors de rugositat més elevats són els obtinguts en les mostres amb menor temps d'anoditzat, donat que el procés de preparació superficial i el propi creixement de l'alúmina durant l'anoditzat, promouen nanoflocs interconnectats amb porositat a escala nanomètrica. Aquesta preparació superficial prèvia a l'anoditzat provoca una elevada rugositat a nivell nanomètric amb valor de RMS de 222 nanòmetres, però aquesta preparació que és comuna a totes les mostres avaluades, no és determinant en el creixement del revestiment final tal com ha estat observat per microscòpia electrònica de rastreig, doncs, el factor decisiu de la rugositat que presenten les mostres

és deguda a la capa d'alúmina generada en l'etapa d'anoditzat i a la morfologia que adopta durant el seu creixement.

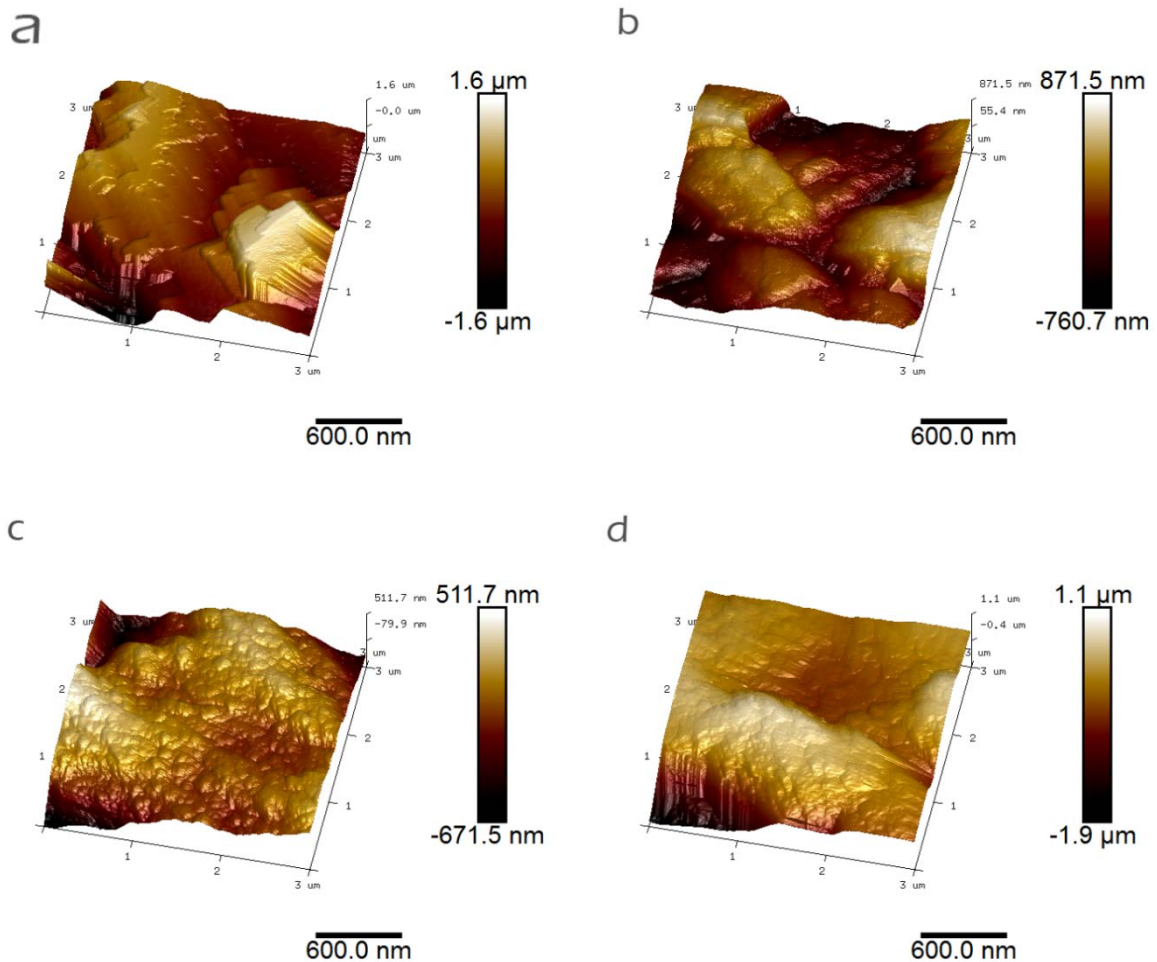


Figura 6. Imatges obtingudes per AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}$ de mostres d'alumini anoditzades amb els majors temps d'anoditzat i recobertes per immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol (a) 20 min d'anoditzat, $\text{RMS} = 435 \text{ nm}$, (b) 30 min d'anoditzat, $\text{RMS} = 265 \text{ nm}$, (c) 60 min d'anoditzat, $\text{RMS} = 196 \text{ nm}$, i (d) 120 min d'anoditzat, $\text{RMS} = 366 \text{ nm}$.

La representació de la rugositat versus el temps d'anoditzat de la Figura 7, s'observen dues tendències, les mostres amb morfologia de terrasses (mostres 2, 3, 4 i 5) presenten una elevada rugositat i, al canviar a morfologia de cel·les hexagonals hi ha una reducció molt important d'aquesta fins als 60 minuts d'anoditzat, encara que al arribar a dues hores d'anoditzat, el gran creixement longitudinal i vertical de la capa d'alúmina provoca un augment de la rugositat mesurada.

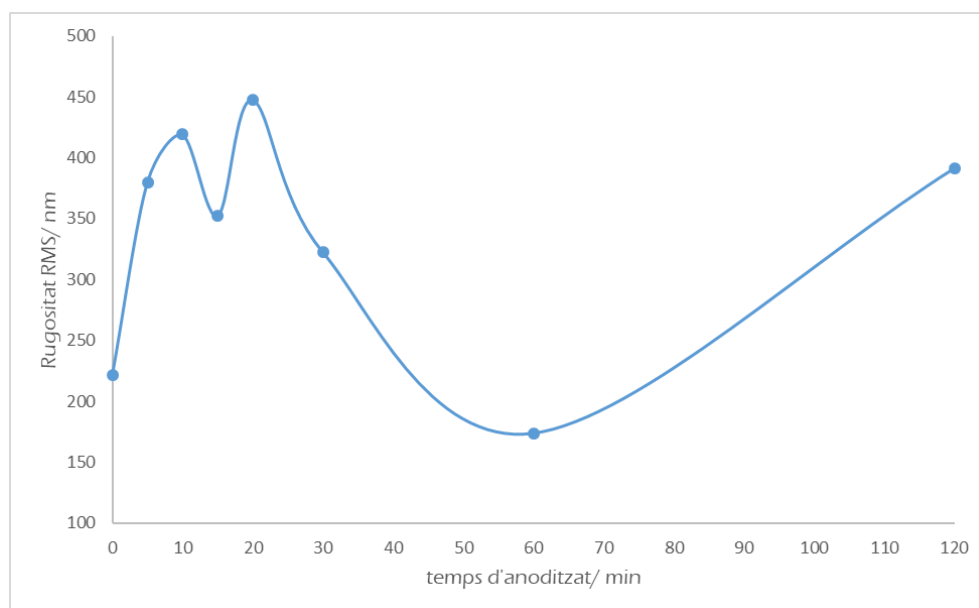


Figura 7. Representació de la rugositat mesurada per AFM amb el paràmetre RMS a les mostres d'alumini amb temps d'anoditzat entre 0 i 120 minuts.

Les anàlisis per les diferents tècniques de microscòpia han confirmat que inicialment, el mode de creixement de l'alúmina i del revestiment d'àcid lauric és perpendicular a la superfície del substrat, a continuació la morfologia d'illes es presenta per agrupació i creixement de diferents pilars fins a cobrir completament la superfície després de cinc minuts d'anoditzat.

En resum, la morfologia observada en les mostres amb l'etapa d'anoditzat curta (5-15 minuts), correspon al mode de creixement d'illes o de Volmer –Weber, en el qual el creixement de l'alúmina és perpendicular i després de la immersió en la dissolució d'àcid lauric, el producte es disposa seguint l'estructura generada durant l'anoditzat. En temps d'anoditzat compresos entre 20 i 60 minuts, l'estructura de terrasses formada per l'acció de l'àcid clorhídric queda completament recoberta per l'estructura d'illes observant-se una reducció de l'angle de contacte fins a perdre la superhidrofobicitat en la mostra 6 (30 minuts) i, finalment, per temps d'anoditzat superiors als 60 minuts, la morfologia està influenciada únicament per l'etapa d'anoditzat que es caracteritza per cel·les hexagonals poroses que permeten el contacte entre el substrat d'alumini i els productes de l'anoditzat i la immersió en àcid lauric, obtenint una rugositat favorable per la superhidrofobicitat.

4.9.3. Comportament davant la corrosió.

L'avaluació de la protecció a la corrosió del revestiment produït en les superfícies d'alumini pur comercial ha estat possible amb la realització de corbes de polarització potenciodinàmiques. En general, valors d'intensitat de corrosió baixos (I_{corr}) comporten

velocitats de corrosió baixes, i valors de potencial de corrosió (E_{corr}) més positius indiquen una menor tendència termodinàmica a la corrosió [21].

Les corbes de polarització del substrat d'alumini i de les mostres recobertes segons el procediment establert en l'optimització del temps d'anoditzat, amb diferents temps d'anoditzat, es mostren en la Figura 8. Cal destacar que la intensitat de corrosió (I_{corr}) del substrat d'alumini net de $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ es redueix dràsticament en les mostres superhidrofòbiques recobertes fins a valors de $5,6 \cdot 10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la mostra amb temps d'anoditzat amb 60 minuts, l'anoditzat i el revestiment superhidrofòbic final, ajuda a millorar la resistència a la corrosió en superfícies metàl·liques. Els resultats de potencial de corrosió i d'intensitat de corrosió es troben en la Taula 4.

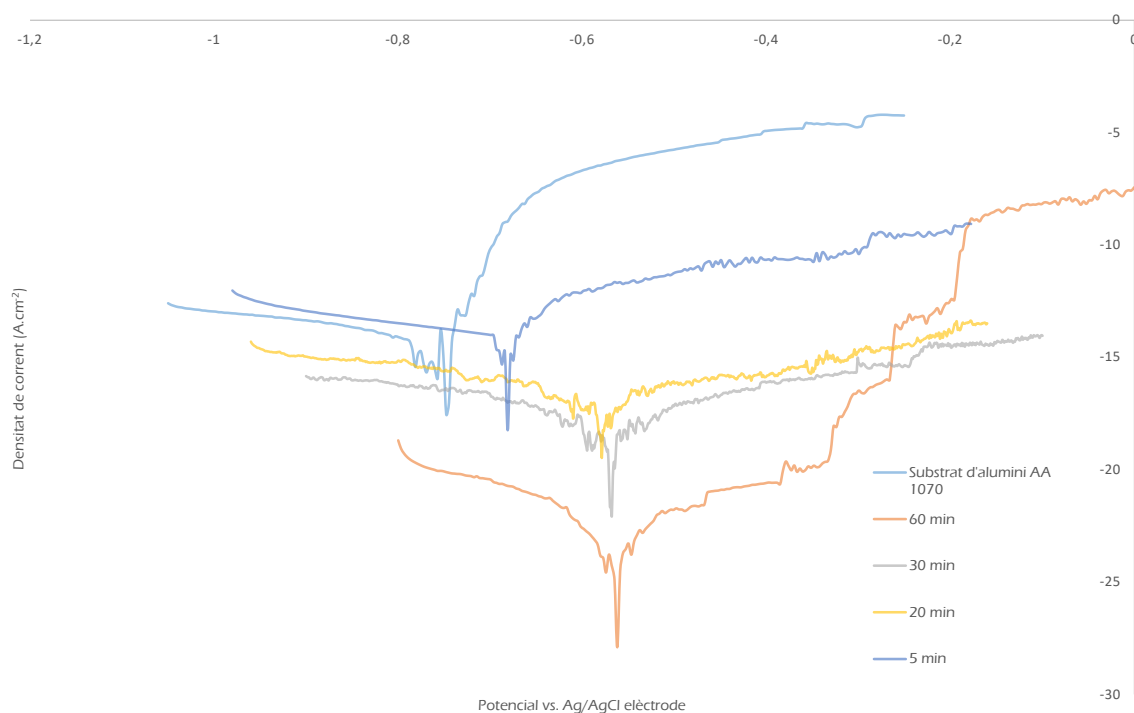


Figura 8. Corbes de polarització potenciodinàmiques del substrat d'alumini AA1070 i de tres mostres superhidrofòbiques d'aquest substrat recobertes en dues etapes (anoditzat i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol) amb diferents temps d'anoditzat (20, 30 i 60 min)

Els resultats obtinguts en les corbes de polarització, també mostren una tendència clara del potencial de corrosió a valors més positius, amb una reducció de fins a 0.192 V en la mostra recoberta amb major temps d'anoditzat mesurada, respecte el substrat d'alumini sense cap tractament. El canvi de morfologia observat en SEM i AFM entre temps de 20 i 30 minuts, també té influència en la protecció amb la corrosió.

Taula 4. Resultats de intensitat i potencial de corrosió, I_{corr} i E_{corr} , respectivament, del substrat d'alumini AA 1070 i de quatre mostres superhidrofòbiques.

Mostres	Substrat	A2	A5	A6	A7
$t_{anoditzat}$	-	5	20	30	60
$J_{corr}/ nA \cdot cm^{-2}$	3040	1310	1.3	19.8	0.28
E_{corr}	-0.754	-0.676	-0.579	-0.564	-0.562

Com a conseqüència, es pot assegurar que el procediment de recobriment proposat d'anoditzat i posterior immersió en la dissolució d'àcid lauric en etanol, obté mostres superhidrofòbiques que presenten excel·lents propietats de resistència a la corrosió en medis fortament salins i es millora la protecció de la corrosió de l'alumini que ja conté la seva inherent capa d'alúmina natural.

4.9.4. Comportament a baixa temperatura.

Algunes de les aplicacions de l'alumini pur AA 170 inclouen connexions elèctriques en condicions atmosfèriques desfavorables, com pot ser a temperatures per sota dels 0°C. L'adhesió de gel a la superfície d'aquestes, pot impedir el bon funcionament de l'equip o un guany de pes que perjudiqui la instal·lació. Per tal d'avaluar l'efecte d'aquestes condicions sobre les mostres d'alumini recobertes i superhidrofòbiques, es va realitzar el següent assaig:

-Es va introduir en un recipient amb nitrogen líquid el substrat d'alumini, i diferents mostres superhidrofòbiques recobertes segons el procediment optimitzat prèviament de dues etapes (anoditzat a diferents temps i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol) en posició vertical.

-Les mostres es van congelar i es va dipositar aigua amb una xeringa a sobre d'elles que es va solidificar.

-A continuació es va esperar a que es descongelés l'aigua

-Finalment, es va comprovar la mullabilitat de les mostres.

Les gotes de gel formades presenten diferent morfologia, en el cas del substrat d'alumini són allargades donat que la superfície és hidrofílica i l'aigua mulla abans de convertir-se en gel, en canvi, la superfície de la mostra que correspon a només 5 minuts d'anoditzat té gotes de gel esfèriques donat el caràcter superhidrofòbic que presenta. Quan la temperatura de les mostres comença a elevar-se, s'observa una gran diferència entre elles: la mostra superhidrofòbica expulsa el gel dipositat més ràpidament que el substrat i al comprovar la mullabilitat de les superfícies després, la superhidrofobicitat de la mostra recoberta es manté.

Aquest experiment ha estat repetit consecutivament tres cicles amb les mateixes mostres i el resultat ha estat positiu.

El comportament de les mostres d'alumini recobertes superhidrofòbiques davant condicions ambientals de baixa temperatura és excel·lent perquè l'adhesió del gel s'ha reduït considerablement i el caràcter superhidrofòbic s'ha mantingut.

4.9.5. Composició del revestiment.

Davant dels resultats presentats fins al moment, es pot concloure que els productes que s'obtenen de l'etapa d'anoditzat i de l'etapa d'immersió en la dissolució d'àcid lauric tenen majoritàriament un creixement tipus il·les. Es fa necessari analitzar adequadament els productes de reacció de la superfície de les plaques d'alumini per poder interpretar correctament el mecanisme de reacció que ha tingut lloc com a conseqüència de la reacció entre l'alúmina produïda, l'àcid lauric i la pròpia superfície d'alumini. Es determina mitjançant dues tècniques superficials, espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS) i espectroscòpia de masses d'ions secundaris (TOF-SIMS), per la particularitat d'aquesta darrera tècnica, s'analitza la mostra produïda en menor temps d'anoditzat (5 minuts) i que presenta superhidrofobicitat per reduir el nombre de senyals que podrien dificultar la correcta interpretació de l'espectre.

L'espectroscòpia de masses d'electrons secundaris ens permet identificar fragments de compostos i/o molècules senceres del revestiment. La Figura 9 ens mostra part de l'espectre positiu i de l'espectre negatiu. L'anàlisi per identificar els espectres obtinguts en la primera part del capítol s'ha seguit per determinar la majoria dels principals pics de l'espectre positiu. Segons el seu nombre atòmic ha estat la següent:

- El pic a 121 unitat correspon a $[\text{NaCH}(\text{CH}_2)\text{COOAl}]^+$; cal recordar que el sodi és una contaminació de la tècnica d'anàlisi.
- El pic a 149 unitats correspon a $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COAl}]^+$.
- El pic a 205 unitats correspon a l'addició d'un grup $-(\text{CH}_2)_3$ a l'anterior pic, formant el fragment $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COAl}]^+$.
- El pic a 223 unitats on es detecta l'addició d'una molècula d'alúmina al fragment de 121 unitats, formant el fragment $[\text{NaCH}(\text{CH}_2)\text{COOAl-Al}_2\text{O}_3]^+$.
- El pic a 265 unitats on es detecta l'addició del fragment $-(\text{CH}_2)_3$ al fragment de 223 unitats, formant el fragment $[\text{NaCH}(\text{CH}_2)_4\text{COOAl-Al}_2\text{O}_3]^+$.
- El pic a 307 unitats és el resultat de la mateixa operació que l'anterior pic, identificat com $[\text{NaCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOAl-Al}_2\text{O}_3]^+$.
- El pic a 349 unitats s'identifica com $[\text{NaCH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOAl-Al}_2\text{O}_3]^+$ que es considera el fragment menys fracturat ja que és producte de la unió d'una molècula d'àcid lauric, alumini i una molècula d'alúmina.
- També s'identifiquen alguns fragments a masses majors com a 451 unitats que correspon a $[\text{NaCH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOAl-(Al}_2\text{O}_3)_2]^+$.

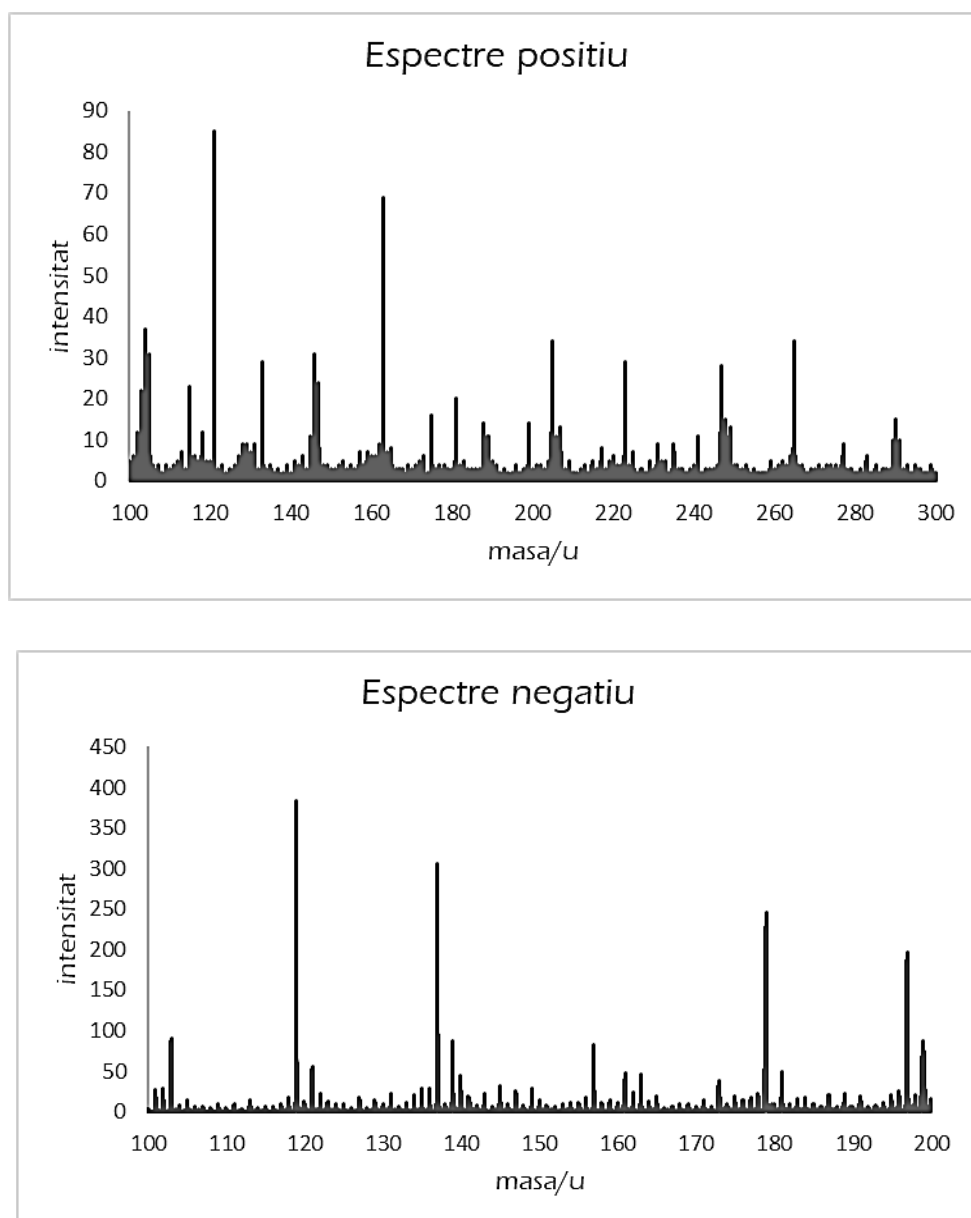


Figura 9. Espectres obtinguts per espectroscòpia d'ions secundaris (TOF-SIMS) després d'analitzar la mostra d'alumini superhidrofòbica recoberta en dues etapes, anoditzat de 5 minuts i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol.

La identificació dels principals pics de l'espectre negatiu, segons el seu nombre atòmic ha estat la següent:

-Pic a 103 unitats correspon al fragment $[\text{CH}_3\text{COO-Al}(\text{OH})]^-$.

-Pic a 119 unitats correspon al fragment $[\text{CH}_3\text{COO-AlO}(\text{OH})]^-$.

-Pic a 137 unitats correspon al fragment format pel guany d'una molècula d'aigua del fragment de 119 unitats, $[\text{CH}_3\text{COO-Al}(\text{OH})_3]^-$.

-Pic a 179 unitats correspon al guany d'un grup $-(\text{CH}_2)_3$, formant-se el fragment $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO-Al}(\text{OH})]^-$.

-Pic a 199 unitats que correspon al pic molecular perquè correspon a l'anió laurat, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]^-$.

-Pic a 239 unitats que correspon al fragment $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO-AIO}(\text{OH})\text{Al}(\text{OH})_3]^-$.

-Pic a 281 unitats que correspon al fragment $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO-AIO}(\text{OH})\text{Al}(\text{OH})_3]^-$.

-Pic a 527 unitats que correspon al fragment format per dues molècules d'àcid lauric unides per oxohidroxoalumina, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-AIO}(\text{OH})\text{Al}(\text{OH})_3\text{-OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]^-$.

La detecció de fragments on dues molècules d'àcid lauric s'han unit a través de compostos d'alumini ens permeten justificar que el revestiment està format per compostos d'alumini oxidats units amb l'anió laureat. Els compostos d'alumini identificats són Al_2O_3 i $\text{AlO}(\text{OH})_x$. Aquests resultats són molt similars als detectats en el revestiment realitzat sobre alumini amb el procediment d'immersió de la primera part del capítol, encara que en les mostres superhidrofòbiques recobertes en dues etapes (anoditzat i immersió), la presència d'alúmina i d'oxohidroxids d'alumini és més evident. L'anàlisi per espectroscòpia XPS ha de permetre identificar els diferents estats d'oxidació de l'alumini per poder assegurar els resultats obtinguts fins el moment.

L'espectroscòpia XPS ens permet determinar els elements que hi ha a la superfície i, en alguns casos, l'estat d'oxidació d'aquests elements mitjançant l'obtenció d'espectres d'alta resolució i realitzant la conseqüent deconvolució de cada pic segons el mode mixte Gaussià-Lorentzià. Aquesta tècnica no té limitacions en el gruix del revestiment com en TOF-SIMS, de forma que es poden analitzar tota la sèrie de mostres produïdes en l'optimització del temps d'anoditzat, corresponent a la Taula 2.

En la Figura 10 es pot observar els espectres generals obtingut de la sèrie de mostres d'alumini superhidrofòbiques recobertes en dues etapes (anoditzat i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol) on només es diferencien pel temps d'anoditzat realitzat entre 5 i 120 minuts. Es pot observar que totes les mostres presenten els mateixos components C, O, Al i S provinent de la dissolució d'electròlit utilitzada en l'etapa d'anoditzat.

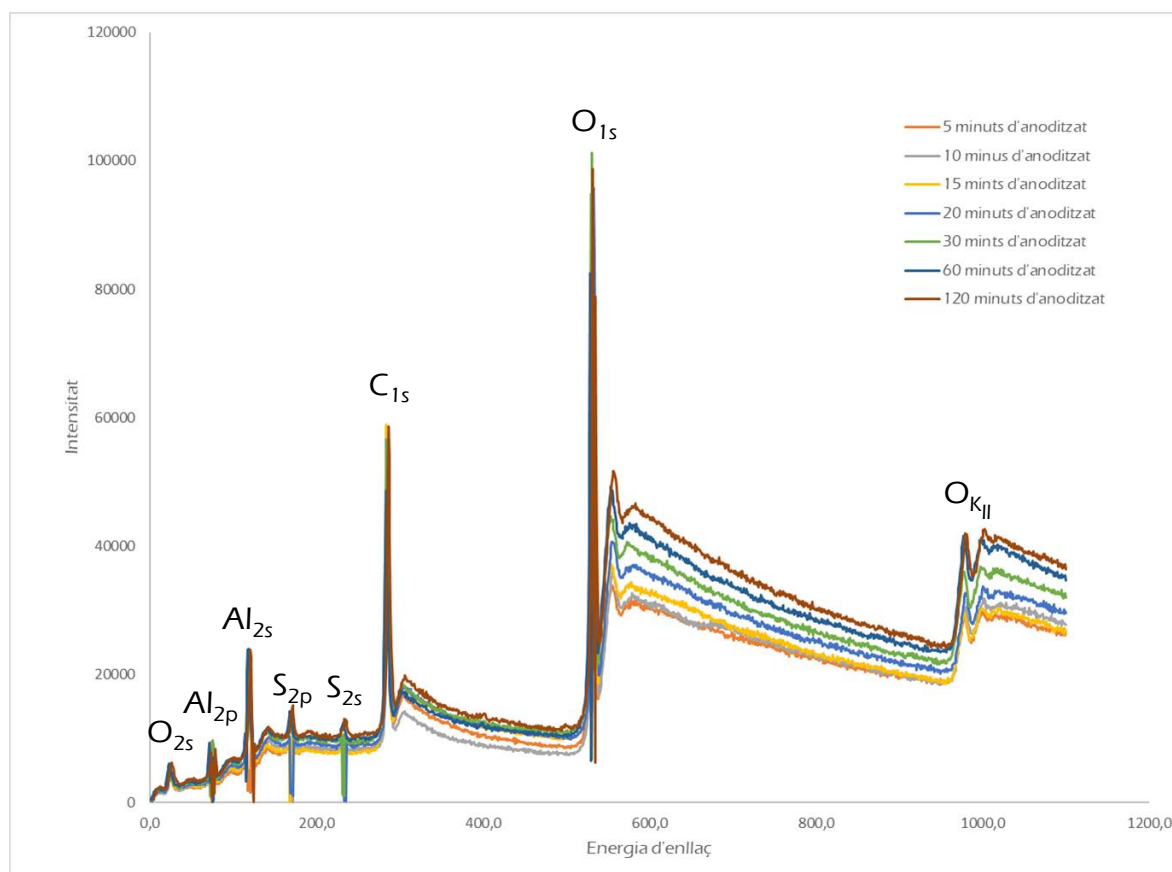


Figura 10. Espectres XPS de la sèrie de mostres d'alumini superhidrofòbiques recobertes en dues etapes on només ha estat modificat el temps d'anoditzat, amb la identificació dels pics corresponents a oxigen, carboni, sofre i alumini.

Per tal d'identificar l'estat d'oxidació, i com a conseqüència, conèixer quins compostos s'han generat durant les reaccions, es realitzen una sèrie d'espectres d'alta resolució dels elements d'interès, realitzant deconvolució de cada pic de l'espectre, la Figura 11 presenta els espectres del carboni 1s, de l'alumini 2p i de l'oxigen 1s de la mostra d'alumini superhidrofòbica i recoberta en dues etapes amb temps d'anoditzat de 5 minuts. La deconvolució de l'espectre de carboni (Figura 11a) es resol en dos pics, 283.0 i 282.2 eV, el primer correspon al carboni inherent a la tècnica i amb el qual es referencien la resta de senyals, i el pic de 282,2 eV correspon al senyal C-O-Al d'un èster carboxílic [22]. El senyal Al-O és difícil d'identificar, degut a la naturalesa amfòtera de l'alumini es poden formar òxid, hidròxid i el compost doble oxohidroxo, Al₂O₃, Al(OH)₃ i AlO(OH) respectivament. La deconvolució de l'espectre d'alumini (Figura 11b), correspon a dos pics, el 2p_{1/2} a 73.9 eV correspon a l'hidròxid d'alumini [23] i el pic 2p_{3/2} a 71.5 eV, identificat com alúmina [23]. La deconvolució de l'espectre d'oxigen (Figura 11c) es resol en 6 pics, els dos pics principals corresponen a 530,6 i 531,2 eV, el primer correspon a l'enllaç Al-O de l'alúmina i el segon correspon a l'enllaç Al-O de AlO(OH), aquests resultats coincideixen als interpretats per Huang [24] i corroboren els resultats obtinguts per l'espectroscòpia d'ions secundaris. Els pics minoritaris 532.3 i 533.6 eV corresponen a l'alúmina hidratada [24] i a l'enllaç Al-O-C del grup carboxílic [25].

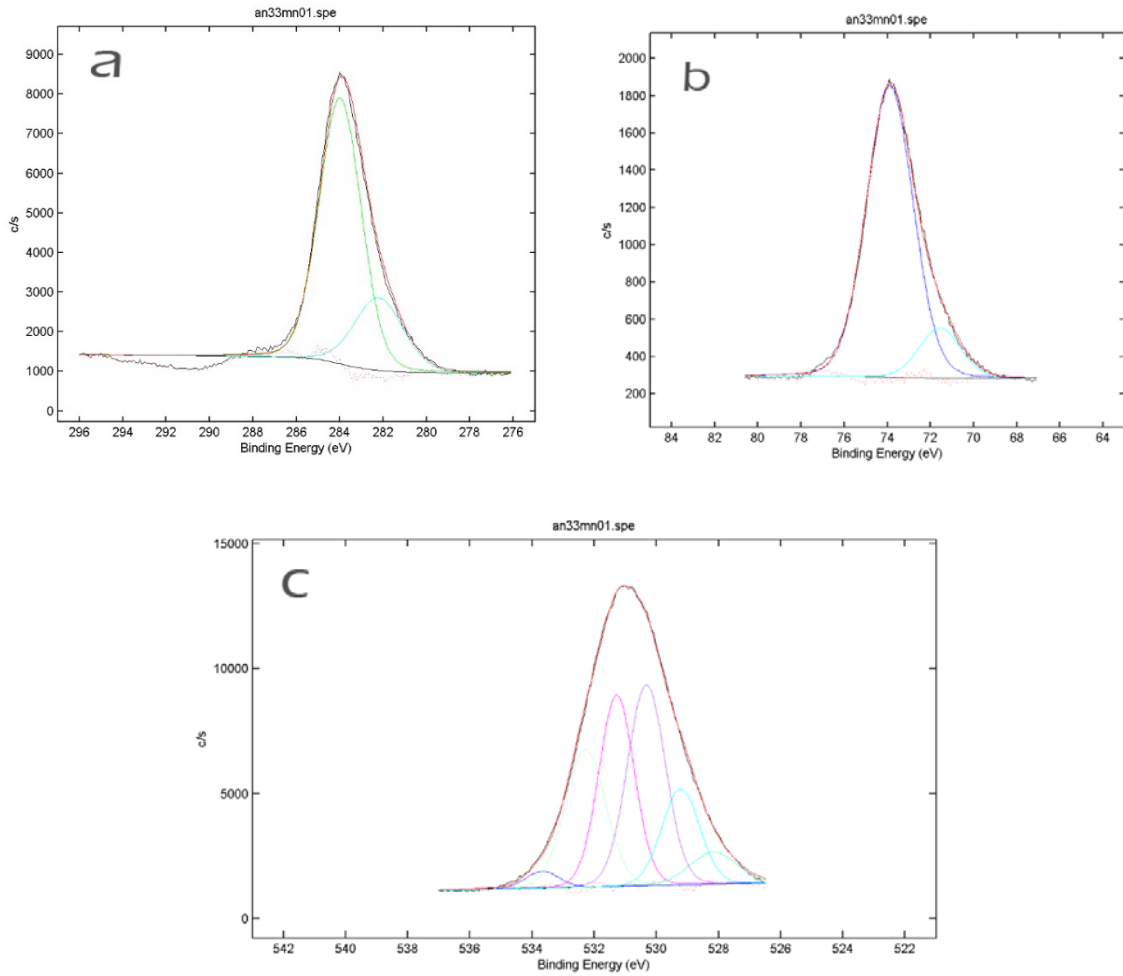


Figura 11. Espectres XPS d'alta resolució dels elements a) C_{1s}, b) Al_{2p}, i c) O_{1s} de la mostra d'alumini superhidrofòbica i recoberta en dues etapes, anoditzat de 5 minuts i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol.

Amb els resultats obtinguts de l'anàlisi dels espectres per espectroscòpia d'ions secundaris i per espectroscòpia de fotoelectrons, podem concloure que les superfícies d'alumini superhidrofòbiques recobertes en dues etapes, anoditzat i immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol, estan formades per molècules de laurat unides a oxohidròxid d'alumini i alúmina.

4.10. CONCLUSIONS PARCIALS

- El mètode per modificar superficialment, presentat en aquesta part del capítol està format per dues etapes, la primera és un anoditzat i la segona és una immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol, i ha estat aplicat sobre plaques d'alumini pur comercial AA 1070, obtenint superfícies superhidrofòbiques estables.
- L'anoditzat previ a la immersió en l'àcid gras, genera una morfologia que afavoreix la superhidrofobicitat en només 5 minuts de tractament i es garanteixen bons resultats fins a 120 minuts, en tots els casos és necessària una segona etapa d'immersió en dissolució d'àcid lauric en etanol de 20 minuts.
- Ha estat demostrat que no es necessari el complet revestiment amb alumina de la superfície per induir caràcter superhidrofòbic al material en el procés global. L'alumina dipositada per anoditzat millora la resistència a la corrosió en medis salins de l'alumini pur comercial, els enllaços generats entre el substrat, l'alumina, l'oxohidroxialumina i el laureat presenten una excel·lent protecció davant la corrosió en medis agressius
- La superhidrofobicitat de les superfícies no es veu afectada en condicions de baixa temperatura, el gel es diposita en la superfície, però un augment de la temperatura recupera l'estat inicial.
- Les tècniques d'anàlisi i identificació XPS i TOF-SIMS, ens han permès descriure la composició del revestiment realitzat. Aquest està format per complexos de laureat d'alumini i alumina i laureat d'alumini i oxohidroxialumini. La superhidrofobicitat està associada a les espècies $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOAl-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-Al-OH}$ formades en la superfície d'alumini.

4.11. BIBLIOGRAFIA

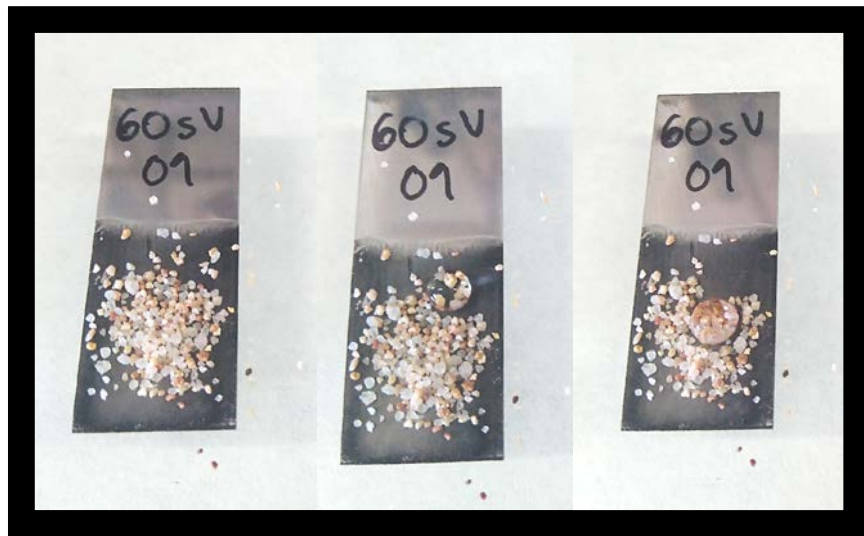
- [1] A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, N.A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 749–765. doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
- [2] M. Alonso Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A.R. Boccaccini, S. Virtanen, Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior, *Appl. Surf. Sci.* (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.199.
- [3] Q. Huang, Y. Yang, R. Hu, C. Lin, L. Sun, E.A. Vogler, Reduced platelet adhesion and improved corrosion resistance of superhydrophobic TiO₂-nanotube-coated 316L stainless steel, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* (2015). doi:10.1016/j.colsurfb.2014.11.028.
- [4] R. Qiu, D. Zhang, P. Wang, Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition, *Corros. Sci.* 66 (2013) 350–359. doi:10.1016/j.corsci.2012.09.041.
- [5] N.M. Valipour, F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, N. Shahtahmasebi, Durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion resistant coating on the stainless steel surface using a scalable method, *Appl. Surf. Sci.* (2013). doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.160.
- [6] N. Valipour, F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, Super-non-wettable surfaces: A review, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 93–106. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.016.
- [7] G. Wang, T.-Y. Zhang, Easy route to the wettability cycling of copper surface between superhydrophobicity and superhydrophilicity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 273–279. doi:10.1021/am2013129.
- [8] G. Wang, T.Y. Zhang, Oxygen adsorption induced superhydrophilic-to-superhydrophobic transition on hierarchical nanostructured CuO surface, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 438–441. doi:10.1016/j.jcis.2012.03.035.
- [9] C. Wang, J. Ding, G. Zhao, T. Deng, Y. Liu, Y. Lu, Microfibrous-Structured Pd/AIOOH/Al-Fiber for CO Coupling to Dimethyl Oxalate: Effect of Morphology of AIOOH Nanosheet Endogenously Grown on Al-Fiber, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 9795–9804. doi:10.1021/acsami.7b00889.
- [10] ASM International Committee, ed., VOLUME 5. Surface engineering, in: *ASM Handb.*, USA, 1993: pp. 1446–1471. doi:10.1007/s11548-011-0634-9.
- [11] S. Ni, L. Sun, B. Ercan, L. Liu, K. Ziemer, T.J. Webster, A mechanism for the enhanced attachment and proliferation of fibroblasts on anodized 316L stainless steel with nano-pit arrays, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 102 (2014) 1297–1303. doi:10.1002/jbm.b.33127.
- [12] W. Jiang, J. He, F. Xiao, S. Yuan, H. Lu, B. Liang, Preparation and Antiscaling Application of Superhydrophobic Anodized CuO Nanowire Surfaces, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6874–6883. doi:10.1021/acs.iecr.5b00444.
- [13] W. Lee, S.-J. Park, Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7487–7556. doi:10.1021/cr500002z.

Capítol 4. Alumini superhidrofòbic.

- [14] C.S. Law, A. Santos, T. Kumeria, D. Losic, Engineered therapeutic-releasing nanoporous anodic alumina-aluminum wires with extended release of therapeutics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 3846–3853. doi:10.1021/am5091963.
- [15] M. Lelonek, M. Knoll, In situ wetting of aluminium during the growth of porous alumina by anodic oxidation, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 4818–4823. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.090.
- [16] K. Zhu, J. Cheng, M. Chang, W. Wang, W. Wei, G. Ge, Growth of alumina oxide nanowires in an aluminum anodization process, *Chinese Sci. Bull.* 56 (2011) 1947–1950. doi:10.1007/s11434-011-4507-y.
- [17] U. Jessensky, O. Müller, M. Gosele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1173–1175.
- [18] G. Wang, S. Liu, S. Wei, Y. Liu, J. Lian, Q. Jiang, Robust superhydrophobic surface on Al substrate with durability, corrosion resistance and ice-phobicity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 4–5. doi:10.1038/srep20933.
- [19] W. Liu, Y. Luo, L. Sun, R. Wu, H. Jiang, Y. Liu, Fabrication of the superhydrophobic surface on aluminum alloy by anodizing and polymeric coating, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 872–878. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.167.
- [20] M. Pashchanka, J.J. Schneider, Origin of self-organisation in porous anodic alumina films derived from analogy with Rayleigh–Bénard convection cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18761. doi:10.1039/c1jm13898g.
- [21] W. Plieth, *Electrochemistry for materials science* (Google eBook), Elsevier, Amsterdam, 2008. http://cataleg.ub.edu/record=b1830479~S1*cat (accessed June 20, 2018).
- [22] P.R. Davies, M.W. Roberts, N. Shukla, The reactive chemisorption of formic acid at Al(111) surfaces and the influence of surface oxidation and coadsorption with water: a combined XPS and HREELS investigation, *J. Phys. Condens. Matter*. 3 (1991) S237. <http://stacks.iop.org/0953-8984/3/i=5/a=037>.
- [23] T.N. H., Estimates of peak areas and relative atomic amounts from wide-scan XPS spectra, *Surf. Interface Anal.* 18 (2018) 47–51. doi:10.1002/sia.740180108.
- [24] Y. Sen Huang, T.S. Shih, C.E. Wu, Electrochemical behavior of anodized AA6063-T6 alloys affected by matrix structures, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 410–418. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.036.
- [25] D.T. Clark, H.R. Thomas, Applications of ESCA to polymer chemistry, core and valence energy levels of a series of polyacrylates, *J. Polym. Sci.* 14 (1976) 1701–1713.

CAPÍTOL 5.

ACERS SUPERHIDROFÒBICS



Efecte d'autoneteja associat al comportament superhidrofòbic dels acers inoxidables (316L part superior i 304 part inferior) recoberts en el present capítol

5.1. ANTECEDENTS

La producció mundial dels acers inoxidable en els últims anys ha anat augmentant progressivament com es pot observar en la Figura 1, degut principalment a l'augment de la demanda d'aquest material per part de països com la Xina, segons dades de *International Stainless Steel Forum*. En una primera part del capítol, s'analitza la modificació de la superfície d'acer inoxidable austenític UNS S31603, convertint-la en superhidrofòbica, i en la segona part, s'estudia aquesta mateixa modificació en un dels acers inoxidable més àmpliament utilitzats, com és el UNS S30400.

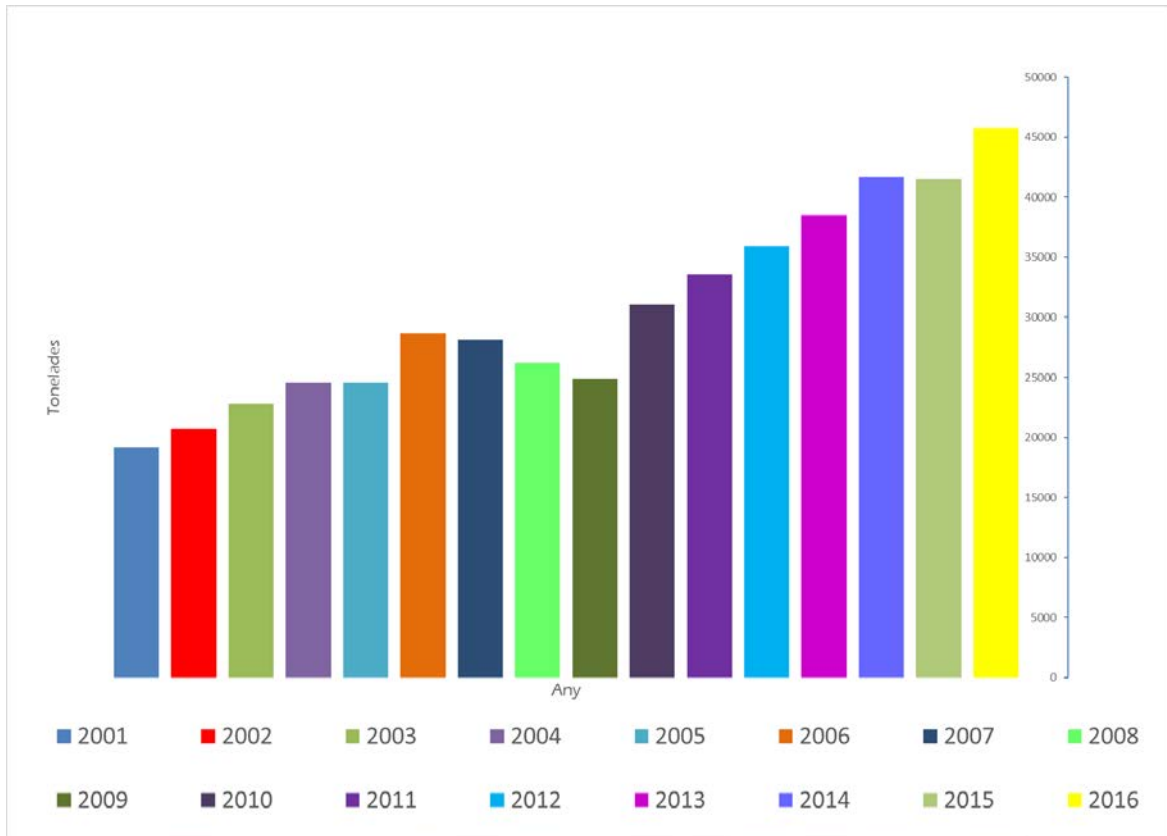


Figura 1. Producció d'acer inoxidable a nivell mundial, dades obtingudes de *International Stainless Steel Forum*.

En el present treball, s'han utilitzat dos aliatges de la sèrie 300 degut a que són els acers inoxidable austenítics de més aplicació dins de la família dels acers inoxidable i tenen un gran nombre d'aplicacions en diferents sectors. Entre les aplicacions més habituals destaquen en construcció i en el sector de l'alimentació i de begudes, encara que tenen aplicacions finals diverses degut al diferent comportament davant la corrosió, i així el molibdè present en l'acer 316L confereix una major resistència a la corrosió i permet treballar en medis salins. Pel que fa al tractament superficial d'aquests acers per proveir-los de propietats hidrofòbiques els estudis no aprofundeixen en precisar el mecanisme que hi té lloc. Tenint en compte aquest fet, en aquest capítol ens proposem esbrinar el mecanisme de formació i creixement que té lloc.

5.1.1 Substrats d'acer inoxidable UNS S31603 i UNS S30400.

L'acer és el metall més àmpliament utilitzat en el món, degut a diferents motius, els principals són, en primer lloc, que el conformat en grans quantitats es considera relativament econòmic [1], en segon lloc, els acers comprenen una gran varietat de propietats mecàniques que permeten l'ús en múltiples aplicacions i, finalment, l'abundància del ferro en el planeta i la facilitat de la seva reutilització i reciclabilitat. Els acers inoxidable presenten un alt contingut en crom (superior al 10%) que, en contacte amb medis corrosius, s'oxida i forma una capa protectora en la superfície de l'acer.

La sèrie 300 dels acers correspon a acers inoxidable austenítics amb una estructura cristal·lina CCC. La Taula 1 indica la composició dels dos aliatges emprats com a substrat en el present capítol, analitzats per espectroscòpia d'absorció atòmica (CAA) amb font d'arc.

Taula 1. Composició química dels substrats seleccionats.

% pes	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Cu	Mo
316L	0.02	0.86	0.44	0.001	0.03	10.04	16.7	0.32	2.03
304	0.01	1.71	0.52	0.000	0.034	8.6	19.9	0.13	0.06

5.1.2 Tractament d'hidrofobicitat sobre acer.

La superhidrofobicitat minimitza el contacte sòlid-aigua i, com a conseqüència, pot minimitzar el creixement de fongs i altres espècies vegetals en la superfície. Aquesta propietat pot ser de gran interès en la indústria alimentària, com per exemple, en l'ús d'acer en dipòsits, i en el sector del transport marítim, per reduir l'efecte de l'aigua sobre els contenidors de transports.

A diferència d'altres metalls com l'alumini i el coure, els acers tenen una menor protecció contra la corrosió, encara que en el cas dels acers inoxidable, l'oxidació del crom a la superfície el permet aïllar parcialment de l'ambient. La superhidrofobicitat en acers permet reduir la neteja de superfícies exposades en construccions o reduir el medi de fongs i bacteries en eines quirúrgiques o en microelectrònica.

5.2. ACER INOXIDABLE 316L. EXPERIMENTAL

En aquesta part del capítol, s'analitza l'obtenció d'acer inoxidable 316L superhidrofòbic, el mecanisme de formació, la variació del temps de reacció i la influència en la superhidrofobicitat de la rugositat inicial del substrat, en concret, es produeixen quatre patrons de rugositat inicial, com en el cas de l'alumini en el capítol 4.

Disposem de plaques laminades de 100x40x2 mm d'acer inoxidable 316L proporcionades per Thyssen Krupp. La informació donada pel proveïdor és que el conformat s'ha realitzat per laminat en calent. En primer lloc, es talla una placa en mostres de dimensions 20x10x2 mm per poder treballar a escala de laboratori. Per conèixer la microestructura de l'acer inoxidable 316L es segueix el següent procediment:

Les mostres seleccionades han estat embotides en reïna polimèrica tipus epòxid per facilitar la seva manipulació, i s'ha procedit a realitzar la preparació metallogràfica convencional de desbast i polit. Finalment, la superfície de les mostres han estat atacades electrolíticament en una dissolució d'àcid oxàlic al 10% durant 1 minut amb 15 V de corrent aplicat.

Un cop preparades les mostres s'observen per microscòpia de llum visible (Figura 2).



Figura 2. Micrografia realitzada per microscòpia de llum visible en un acer inoxidable 316L atacat electrolíticament amb àcid oxàlic (10%, 15 V, 1 min). La microestructura està formada per grans d'austenita.

S'observa una microestructura de grans equiaxials d'austenita maclats, no s'observa cap direccionalitat, es confirma el procés de fabricació del conformat per laminatge en calent de les plaques en la morfologia de la microestructura de l'acer.

5.3. ACER INOXIDABLE 316L. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.3.1. Obtenció d'acer inoxidable 316L hidrofòbic

1. Activació superficial.

Donats els resultats obtinguts prèviament en l'alumini, és objectiu del present capítol modificar la superfície de l'acer inoxidable 316L per reduir la seva mullabilitat i que tingui un comportament superhidrofòbic davant l'aigua, aplicant el mateix procediment de l'alumini pur comercial presentat al capítol 4.

L'activació de la superfície és una etapa clau per obtenir la rugositat i la reactivitat superficial necessàries. En el cas de l'alumini s'obtenia conjuntament per la realització d'una rugositat mitjançant desbast i per l'acció de l'àcid clorhídric durant la immersió en àcid lauric/HCl/etanol, per aquest motiu es fan una sèrie d'assajos per triplicat sobre plaques de 10x20x2 mm d'acer inoxidable 316L seguint el mateix procediment.

Les superfícies de les mostres d'acer inoxidable 316L es sotmeten a 3 graus de desbast superficial diferent. La neteja entre cada etapa de desbast es realitza amb aigua desionitzada i etanol. Quan la mostra presenta la rugositat desitjada, es neteja en un bany d'ultrasons, inicialment en aigua, i posteriorment, en etanol. Les mostres s'assequen amb un corrent d'aire forçat. A continuació, es submergeixen individualment en 80 ml de dissolució HCl/etanol (30/70) que conté 30 g/L d'àcid lauric, la temperatura de treball és 50°C i es manté durant 10 minuts per una superfície a recobrir de 400 mm². Un cop passat el temps indicat, les mostres es treuen i ràpidament es submergeixen primer en etanol per aturar la reacció i, posteriorment, en aigua. Les mostres s'introdueixen en una estufa a 80°C durant 30 minuts per assecar.

Finalment, s'observa la superfície de les mostres i es comprova la mullabilitat d'aquestes. En tots els casos s'observen zones oxidades, no hi ha revestiment i continua sent hidrofílica com a l'inici.

Per evitar que la superfície s'oxidi tan massivament, es decideix reduir la proporció d'àcid en la barreja HCl:etanol a 20:80, 15:85 i 10:90. Mantenint la resta del procediment exactament igual que en el cas anterior. La superfície d'aquestes mostres continua essent en tots els casos hidrofílica.

Una alternativa als experiments realitzats fins al moment és generar la rugositat amb un atac electrolític lleu. Per conèixer en quines condicions s'ha de realitzar l'atac electrolític, cal observar el diagrama de Pourbaix de l'acer inoxidable austenític que es presenta a la Figura 3 on es representa quina espècie es troba més afavorida termodinàmicament depenent del voltatge aplicat i del pH de la dissolució. La informació que presenten els diagrames de Pourbaix és exclusivament termodinàmica i ens indica la zona d'immunitat, on no es produeix corrosió, la zona de passivat, on

està afavorit que es generi una capa protectora insoluble d'òxid o d'hidròxid, i per últim, la zona de corrosió del metall.

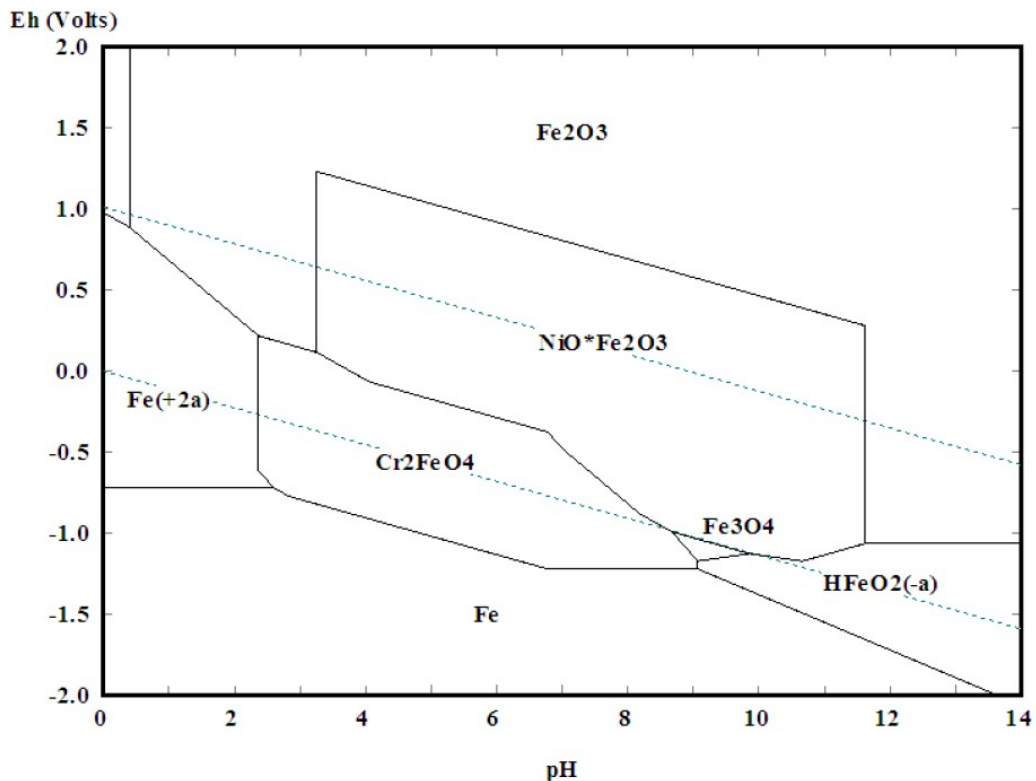


Figura 2. Diagrama de Pourbaix per ferro, crom, níquel (acer inoxidable austenític) a 300°C.[1]

En base a aquesta informació es realitza la següent sèrie d'experiments:

- 1) La formació d'una capa passivant d'òxid de ferro (magnetita) es pot produir a pH entre 9-9.5 amb un potencial entre -1.0–1.25 V. Per tant, es decideix preparar un dissolució d'electròlit amoníac/acetat d'amoni de pH 9. Es connecta un elèctrode d'acer inoxidable (ànode) i un elèctrode de coure (càtode) a un potenciòmetre i s'aplica -1.5 V aconseguint que passin 0.08 A d'intensitat de corrent continu. S'observa la generació de bombolles i s'atura la reacció passats 2 minuts. Finalment, la mostra d'acer es renta amb aigua desionitzada i s'asseca amb un corrent d'aire forçat. La superfície de la mostra d'acer està ennegrida per la formació de magnetita a la superfície. Immediatament després, la mostra s'introdueix en una dissolució etanòlica de 30 g/L d'àcid lauric a 50 °C durant 10 minuts. Passat el temps indicat, la mostra es renta amb etanol i aigua desionitzada successivament i s'introdueix a l'estufa a 80 °C per assecar. Quan la superfície està a temperatura ambient es comprova la mullabilitat dipositant una gota d'aigua. Totes les mostres assajades són hidrofíliques.

- 2) Per evitar la possible formació d'òxid de crom i níquel que pot haver en les condicions de l'experiment 1, basifiquem les condicions, canviant de dissolució d'electròlit per una dissolució d'hidròxid de sodi 0.1 M a pH 13.2. Es connecta la mostra d'acer inoxidable 316L com a ànode i un fil de Pt com a contraelectrode. El voltatge es decideix en funció de que es detecti intensitat de corrent durant 5 minuts. Cal aplicar -2.3 V per aconseguir tenir intensitat de 0.01A. Es renta la mostra amb aigua desionitzada i, a continuació, s'introdueix la placa d'acer en una dissolució etanòlica de 30 g/L d'àcid lauric a 50 °C durant 10 minuts. Passat aquest temps, la mostra es renta primer amb etanol i després en aigua, i s'asseca en una estufa a 80 °C per assecar. Quan la superfície està a temperatura ambient es comprova la mullabilitat dipositant una gota d'aigua. Totes les mostres assajades són hidrofíliques.

- 3) Es repeteix l'assaig anterior però s'introdueix agitació en l'electròlisi per afavorir l'homogeneïtat de la dissolució i afavorir el transport de les substàncies. No presenta cap canvi superficial i continua sent hidrofílica la superfície.

- 4) Es decideix repetir l'experiment de l'apartat 2, encara que augmentant el voltatge a -5.0 V (0.13 A). El resultat és negatiu en hidrofobicitat i la dissolució d'electròlit s'ha tornat de color blanc degut a la formació d'hidròxid de ferro (II). Per saber si és correcte i no tenim Fe^{3+} , s'afegeix HCl per baixar el pH de la dissolució d'electròlit, en el cas de que hi hagi Fe^{2+} es formarà més precipitat blanc. Al baixar el pH no augmenta el precipitat blanc, com a conseqüència, s'ha de comprovar la presència de catió Fe^{3+} degut a la reacció d'electròlisi o a l'addició d'àcid clorhídric. Com el tiocianat de sodi en presència d'aquest catió forma el cianur de ferro (III), de color vermellós, afegim una petita quantitat a la dissolució d'electròlit i la coloració de la dissolució canvia a vermellosa, per tant, es comprova que s'han format cations de ferro (III).
Per saber si els cations de Fe^{3+} es formen durant l'electròlisi, es repeteix l'assaig en les mateixes condicions amb una dissolució d'electròlit nova. Un cop finalitzada l'electròlisi, s'afegeix tiocianat de sodi a la dissolució d'electròlit i no s'observa cap reacció, per tant, l'electròlisi genera cations de Fe^{2+} que és el que s'esperava. Encara que no són les condicions adequades per obtenir un canvi en la mullabilitat de la superfície.

Donat que no s'obtenen resultats positius es canvia d'estratègia, com l'atac químic metal·logràfic actúa sobre la superfície polida, podria ser una forma d'activar la superfície:

- Immersió en una dissolució HCl/HNO₃ (10:1) durant 5 minuts.
- Neteja amb aigua desionitzada i immediatament després, submergir la mostra atacada en una dissolució de 30 g/L d'àcid lauric en etanol a 50 °C durant 10 minuts.
- Neteja amb etanol i posteriorment en aigua desionitzada per finalment, assecar la mostra en una estufa durant 30 minuts a 70 °C.

La superfície de les mostres perd la brillantor metàl·lica. Es comprova la mullabilitat de les superfícies i continuen sent hidrofíliques.

En base aquest experiment, es realitzen les següents modificacions:

- 1) Es prepara una dissolució única d'atac i reacció, mantenint l'objectiu de realitzar el revestiment en el menor nombre d'etapes possible per simplificar els processos.

Es prepara una dissolució d'etanol a 50°C ,amb la següent proporció, 30 g/L d'àcid lauric i 350 g/L d'àcid clorhídric, a més, mantenint la proporció 10:1 en volum, entre els àcids clorhídric i nítric. A continuació, es submergeixen per separat, 3 mostres durant 40 minuts, seguidament, es renten amb etanol i aigua desionitzada i s'assequen a l'estufa a 80°C durant 1 hora. La superfície de les mostres perd la brillantor metàl·lica. Un cop refredades, s'observa la mullabilitat de la superfície abocant, amb l'ajut d'una xeringa, petites gotes d'aigua desionitzada a la superfície atacada, el resultat és que totes les mostres són hidrofíliques com a la zona no atacada.

- 2) Es decideix realitzar dues etapes, l'activació superficial amb la barreja d'àcid clorhídric i àcid nítric i posteriorment la reacció amb la dissolució àcid lauric/HCl/etanol:

Es preparen plaques per desbast consecutiu de papers de desbast de SiC fins a obtenir una rugositat RMS de 0.48 ± 0.03 micròmetres. Es submergeixen de forma individual en la dissolució d'àcid clorhídric i nítric durant 40 minuts, a continuació es renten amb aigua i s'assequen completament. Es prepara una dissolució de 30g/L d'àcid lauric/350 g/L HCl amb proporció 30:70 entre l'àcid clorhídric i etanol. Es fan 3 assajos diferents modificant el temps d'immersió en 20,30 i 40 min. Un cop passat el temps seleccionat, es renten les mostres primer amb etanol i seguidament, amb aigua desionitzada. Finalment, s'introdueixen a l'estufa durant 1 hora per assecar la superfície. Un cop refredades, s'observa la mullabilitat de la superfície abocant, amb l'ajut d'una xeringa, petites gotes d'aigua desionitzada per observar la superfície i les mostres a temps menors de reacció són hidrofíliques, en canvi, les mostres amb activació de 40 minuts mantenen la gota d'aigua a la seva superfície encara que amb un canvi de planaritat de la mostra la gota no s'escola, per tant, aquestes mostres són només hidrofòbiques .

- 3) Es modifica la concentració d'àcid lauric (10,20 i 40 g/L)i es fixa el temps d'activació en 40 minuts, donat que ha mostrat caràcter hidrofòbic:

Es desbasten mostres i s'introdueixen en la dissolució d'àcid clorhídric i àcid nítric (10:1) durant 40 minuts. Immediatament, es renten amb aigua desionitzada i s'assequen completament. Es preparen 3 dissolucions de 10, 20 i 40 g/L d'àcid lauric en HCl/etanol (30:70) i es submergeixen les mostres atacades durant 30 minuts. Un cop extretes, es renten amb etanol i aigua desionitzada i s'assequen a l'estufa 1 hora. S'observa la mullabilitat de la superfície abocant, amb l'ajut d'una xeringa, petites gotes d'aigua desionitzada

Capítol 5. Acers inoxidable superhidrofòbics.

per observar la superfície i totes les mostres amb concentració 10 i 20 g/L d'àcid lauric són hidrofíliques. Les mostres amb major concentració no són completament hidrofíliques, però en cap cas es pot considerar que la superfície presenti hidrofobicitat.

Donada la manca de resultats positius en hidrofobicitat, es decideix atacar electrolíticament la superfície:

- 1) Activació mitjançant atac electrolític en una dissolució d'àcid oxàlic al 10%, aplicant 15 V durant 60 segons.

La mostra es neteja amb aigua desionitzada, s'asseca i es submergeix en una dissolució de 30 g/L d'àcid lauric amb 350 g/L d'àcid clorhídric i una proporció 30:70 d'àcid i etanol, respectivament a 50 °C per 10 minuts.

Es comprova la mullabilitat de les mostres recobertes i, encara que la gota es manté suspesa a la superfície, no rodola.

- 2) Activació per *sembrat* mitjançant la immersió en una dissolució de sulfat de coure 0.05M a temperatura ambient un interval de temps de 1-3 minuts seguint el treball de Guo et al. [2].

Es desbasten 3 mostres fins a grau P1200, es netegen amb aigua i etanol, s'assequen i es submergeixen en una dissolució de CuSO₄ 0.05 M 3 minuts, es renta amb aigua desionitzada, s'asseca i a continuació es submergeix en una dissolució de 30 g/L d'àcid lauric en HCl i etanol (30:70) durant 10 minuts a 50 °C, a continuació es renten en etanol i aigua i s'assequen durant 1 hora en una estufa a 80°C.

S'aboca a la superfície de les mostres (a temperatura ambient), petites gotes d'aigua i el resultat és negatiu en hidrofobicitat.

- 3) Es preparen mostres mantenint el mateix procediment que a l'anterior apartat però reduint el temps d'immersió en la dissolució de sulfat de coure a 1 minut i modificant el temps d'immersió en la dissolució d'àcid lauric/HCl/etanol en 10, 20 i 30 minuts.

Les mostres continuen sent hidrofíliques.

- 4) Activació mitjançant electròlisi i reacció. El reactiu seleccionat és clorur de níquel hexahidratat a 0.05 M, el Ni²⁺ és un catió amb un potencial de reducció (-0.25 V) similar al catió Co²⁺ (-0.28 V), es considera que la reacció de reducció, $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni_{(s)}$, $E^\circ = -0.25 V$, ha de permetre obtenir resultats similars en hidrofobicitat als descrits per Chen et al [3] utilitzant clorur de cobalt.

En primer lloc, les mostres es desbasten fins obtenir una rugositat RMS de 0.27 ± 0.03 micròmetres, es netegen profundament en un bany d'ultrasons en aigua durant 10 minuts i seguidament en etanol també 10 minuts. Les mostres s'assequen a l'aire. Es prepara un únic bany d'immersió format per una dissolució de NiCl₂ (0.05M)/àcid lauric (0.1M)/etanol. Es col·loquen dues plaques desbastades i rentades, d'acer inoxidable 316L de dimensions 15x50x2 mm, dins de la cubeta d'electròlisi a una distància de 3

cm i es connecten al potenciòmetre. S'omple la cubeta amb la dissolució de reactius preparada i s'aplica el mínim potencial per tal d'assegurar pas de corrent i que les reaccions d'oxidació ($\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ $E^\circ = -0.44 \text{ V}$, $\text{Cr}_{(s)} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$ $E^\circ = -0.74 \text{ V}$) tinguin lloc. L'oxidació més afavorida és la del crom, i també es produirà l'oxidació del ferro, les reaccions globals es troben descrites a continuació: $3\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cr}_{(s)} + 6e^- \rightarrow 3\text{Ni}_{(s)} + 2\text{Cr}^{3+} + 6e^-$ $\Delta E^\circ(1) = 0.49 \text{ V}$ i $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}_{(s)} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ $\Delta E^\circ(2) = 0.19 \text{ V}$.

Per dur-les a terme es fan passar 30.0 volts donant 0.04 A d'intensitat, i s'apliquen durant 900 segons. El potencial estàndard de reacció i el càlcul de l'energia de Gibbs estàndard dels sistemes níquel-crom i níquel-ferro, respectivament, $\Delta G^\circ(1, \text{níquel-crom}) = -n \cdot 96486 \text{ C} \cdot E^\circ = -283.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ(2, \text{níquel-ferro}) = -n \cdot 96486 \text{ C} \cdot E^\circ = -36.7 \text{ kJ/mol}$, ens indica que són dues reaccions termodinàmicament estables perquè els valors obtinguts d'energia lliure de Gibbs són negatius, encara que l'efecte de l'electròlit no conductor provoca que sigui necessari aplicar un elevat corrent, la bibliografia consultada [4,5] indica que el potencial estàndard de reducció d'una espècie M^{n+} es redueix en solvents que tenen major poder solvatant, el cas que aquí es presenta és la situació contrària, ja que l'etanol és un solvent amb menor capacitat de solvatar ions, per tant la reacció està menys afavorida que en medi aquós. S'observa que el càtode (corresponent a la polaritat negativa perquè s'està realitzant electròlisi) es recobreix d'una capa de color negre que s'analitzarà la seva composició, i l'ànode perd la seva brillantor metàl·lica. Els elèctrodes es netegen amb etanol i aigua desionitzada successivament i s'assequen a l'aire.

Es comprova la mullabilitat de les dues superfícies i el càtode repelleix les gotes d'aigua completament, en canvi, l'ànode es mulla en contacte amb les gotes d'aigua. Per tant, aquest mètode basat en una reacció d'electròlisi durant 15 minuts de dues mostres a 30.0 V en una dissolució d'electròlit NiCl_2 (0.05M)/àcid lauric (0.1M)/etanol, ha obtingut resultats positius en hidrofobicitat.

2. Caracterització dels elèctrodes.

Les superfícies dels elèctrodes es caracteritzen amb l'ajut del microscopi electrònic per observar la superfície de cada mostra i com ha estat afectada per la reacció d'electròlisi. La Figura 4 mostra la superfície de l'ànode a diferent nombre d'augment, on l'eliminació de ferro i del crom de la superfície per les reaccions d'oxidació ha provocat que hi hagi una gran quantitat de forats que s'observa en tota la superfície submergida. La morfologia d'aquests forats és similar als forats provocats en la corrosió per picada [6–9].

En la Figura 5 es pot observar la superfície de la mostra d'acer inoxidable 316L que s'ha connectat a la polaritat negativa durant l'electròlisi i que presenta hidrofobicitat. El revestiment de la superfície està format per unes bandes paral·leles que semblen coincidir amb les ratlles de desbast aplicades, amb aglomerats blancs. Observant la superfície a un nombre major d'augment, la diferència de tonalitat és principalment deguda a una diferència d'alçades i l'estructura bàsica del revestiment són pilars. En l'anàlisi per EDS sembla indicar que els pilars que no han acabat de créixer en vertical, tenen un major contingut de níquel i oxigen, indicant que la reacció de creixement ha

estat interrompuda. La composició del revestiment està format per C, O i Ni, encara que també es detecta els compostos majoritaris del substrat, Fe, Cr i Ni. També s'observen gradients de composició dins de la mateixa estructura.

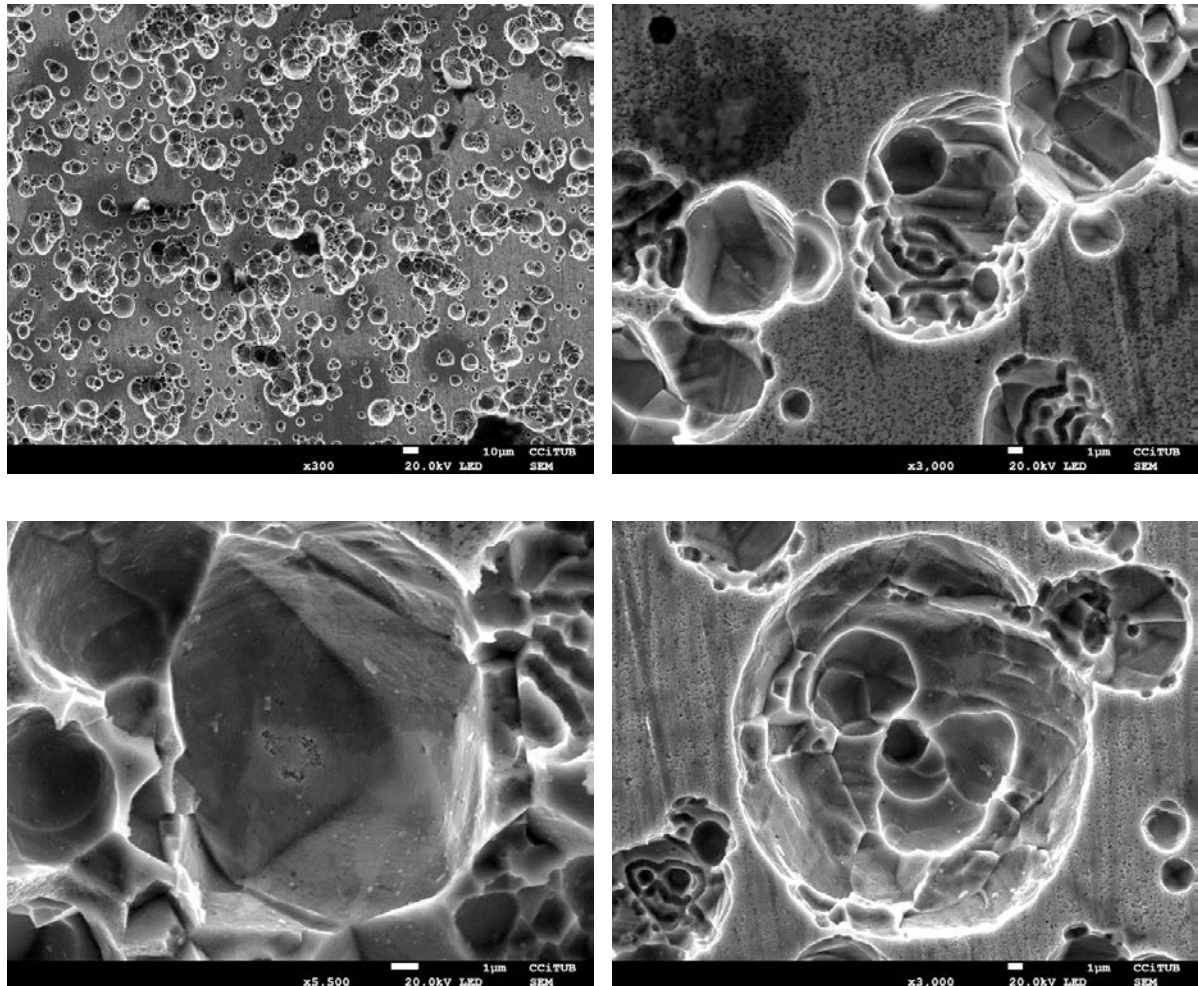


Figura 3. Micrografia SEM de la superfície d'una mostra d'acer inoxidable 316L després d'electròlisi de 30 V connectada com a ànode durant 900 segons.

La direccionalitat observada pot tenir diversos orígens, el substrat, el desbast aplicat i la morfologia del revestiment. Es descarta que aquesta direccionalitat preferencial estigui imposada per una direccionalitat dels grans de l'acer laminat, perquè en la seva observació prèvia per microscòpia de llum visible ja es va observar equiaxialitat dels grans en la secció longitudinal. Cal realitzar un estudi més exhaustiu per poder explicar l'origen d'aquesta particular disposició del revestiment.

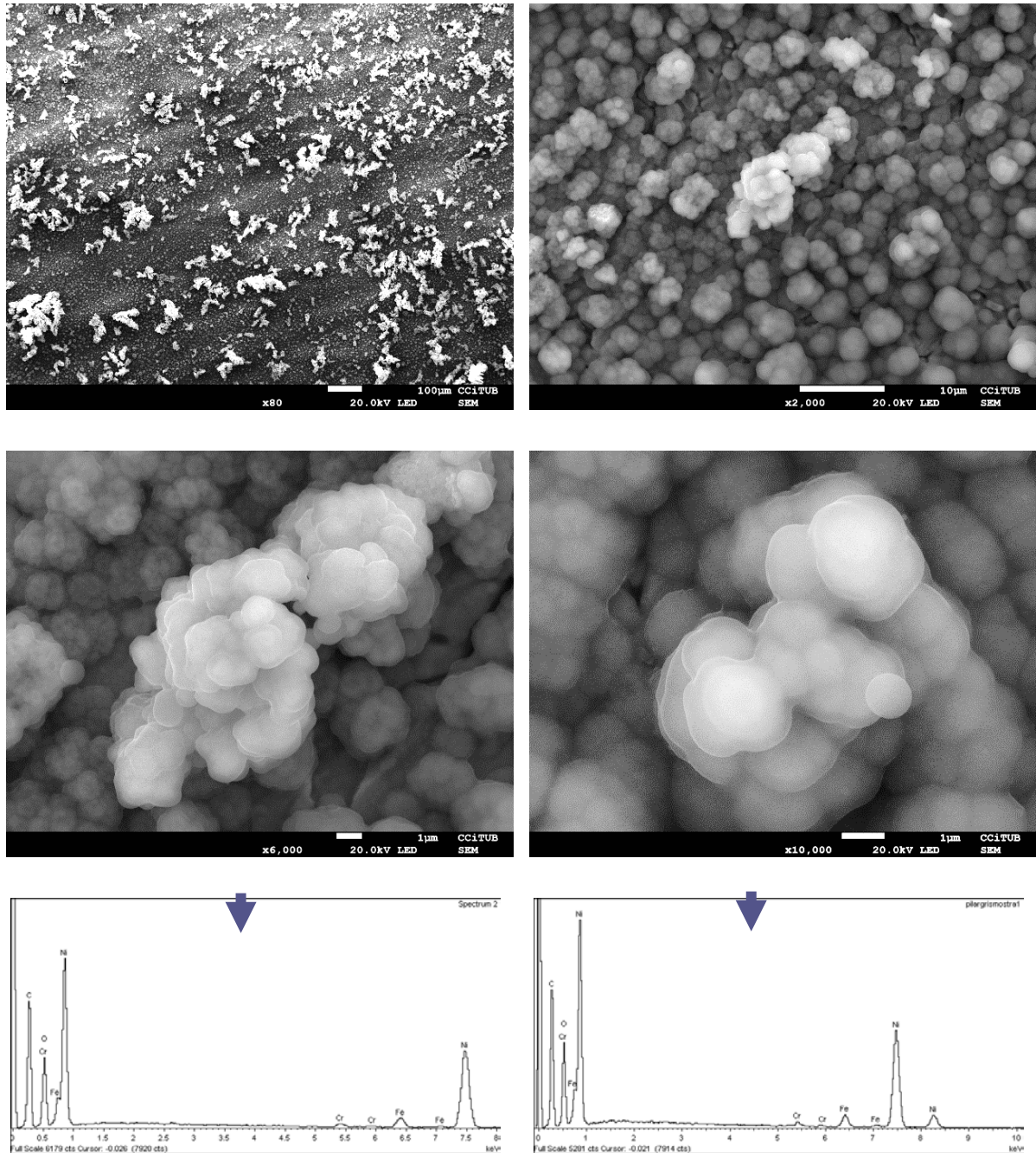


Figura 4. Seqüència de micrografies SEM de l'elèctrode d'acer inoxidable 316L recobert durant l'aplicació de 30.0 V de corrent 900 segons. En la part inferior es mostren els espectres EDS corresponents als dos tipus de pilars observats.

L'anàlisi de la superfície d'un pilar ens permet identificar que els pisos d'aquest, no són superfícies llises sinó que hi ha una rugositat a nivell nanomètric (Figura 5). També s'observen pilars que no han acabat de créixer i mostren el seu interior, amb una estructura similar a les plantes de la família dels bròquils, per la seva gran rugositat i contenir una estructura jerarquitzada. L'anàlisi per EDS de les diferents parts d'aquest pilar obert (marcades amb números en la Figura 6 dreta) indica petites diferències de composició en la proporció Fe:Ni, la zona 2 interna té major contingut de ferro que al centre (1) i a la zona externa (3 i 5).

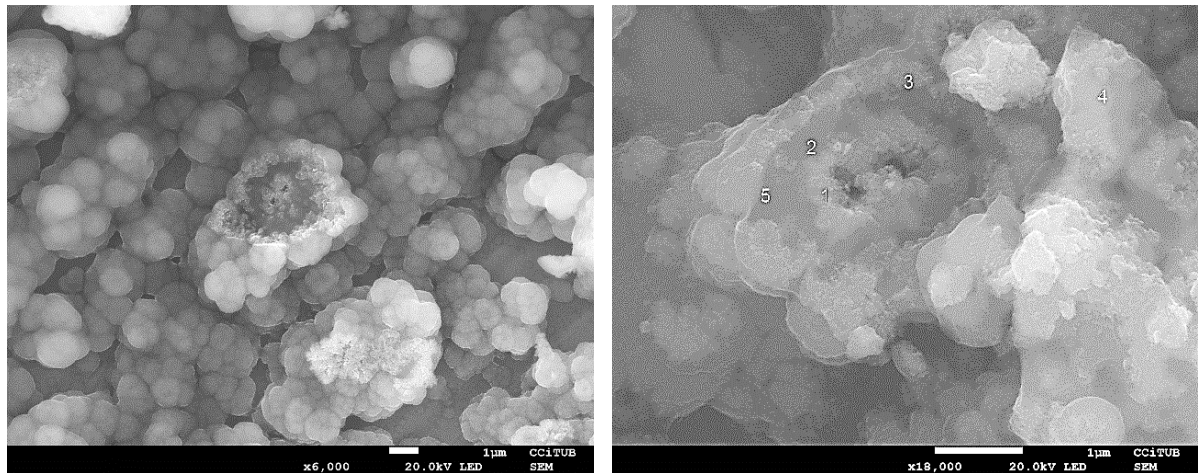


Figura 5. Micrografies SEM a diferents augments d'un pilar sense finalitzar. Els números indiquen els punts on s'han realitzat anàlisis semiquantitatives per EDS.

Un cop hem aconseguit un procediment per obtenir l'acer inoxidable 316L hidrofòbic, planifiquem els experiments per optimitzar-lo i caracteritzar el nou material obtingut assolint la superhidrofobicitat.

La dissolució d'electròlit es contamina amb part del revestiment fosc que es genera durant la reacció. Amb l'objectiu de conèixer quan es satura la dissolució d'electròlit, es realitzen electròlisis consecutives sense canviar la dissolució d'electròlit, seguint les pautes del procediment prèviament descrit. Després de cada reacció, es comprova la mullabilitat del càtode per saber si la superfície és hidrofòbica i que la reacció s'ha realitzat de forma satisfactòria. En cas afirmatiu, es torna a fer una electròlisi amb 2 mostres noves.

Després de produir plaques hidrofòbiques, la dissolució d'electròlit es troba molt contaminada. Per evitar treballar amb la dissolució d'electròlit contaminada i assegurar que les reaccions que hi tenen lloc, ho fan en les millors condicions, es decideix recobrir només tres mostres d'acer inoxidable 316L consecutivament utilitzant la mateixa dissolució.

Per confirmar que el caràcter superhidrofòbic sobre l'acer inoxidable 316L, exclusivament es produeix com la suma de totes les etapes que conformen el procés prèviament descrit, es realitzen una sèrie d'experiments per descartar que la superhidrofobicitat es presenti en una etapa prèvia a la reacció d'electròlisi, o que no sigui necessària l'aplicació de corrent. Amb aquest objectiu s'ha preparat una sèrie de mostres d'acer inoxidable 316L preparades metal·logràficament fins rugositat RMS de 0.27 ± 0.03 micròmetres. Es netegen en un bany d'ultrasons, en primer lloc en aigua desionitzada i a continuació en etanol. Les mostres s'assequen i es troben preparades per l'aplicació de cada blanc on es modifica una variable del procés:

- Electròlisi amb l'aplicació de 30.0 V de corrent durant 900 segons, on la dissolució d'electròlit només conté etanol. Els elèctrodes es connecten a 3 cm de separació, al connectar-se es comprova que no hi ha intensitat de corrent, encara que per poder comparar tots els blancs, es mantenen els 900 segons d'aplicació de voltatge. Un cop passat el temps de reacció, es netegen primer en etanol i a continuació amb aigua desionitzada, finalment s'assequen a l'aire. Es comprova la mullabilitat del càtode i la superfície és hidrofílica. Es corrobora la necessitat de reactius en la dissolució d'electròlit.
- Electròlisi amb l'aplicació de 30.0 V de corrent durant 900 segons, on la dissolució d'electròlit només conté àcid lauric (30 g/L) en etanol. Els elèctrodes es connecten a 3 cm de separació i un cop passat el temps de reacció, es netegen primer en etanol i a continuació amb aigua desionitzada, finalment s'assequen a l'aire. Es comprova la mullabilitat del càtode i la superfície és hidrofílica. Es descarta que l'àcid lauric pugui dipositar-se únicament amb corrent.
- Electròlisi amb l'aplicació de 30.0 V de corrent durant 900 segons, on la dissolució d'electròlit només conté clorur de níquel (0.05 M) en etanol. Les plaques es connecten a 3 cm de separació i un cop passat el temps de reacció, es netegen primer en etanol i a continuació amb aigua desionitzada, finalment s'assequen a l'aire. La superfície del càtode s'ha modificat lleugerament amb una pèrdua de brillantor. Es comprova la mullabilitat del càtode i la superfície és hidrofílica. Es descarta que el clorur de níquel pugui reaccionar amb la superfície d'acer inoxidable 316L únicament amb corrent per donar hidrofobicitat.
- Immersió en una dissolució de NiCl_2 (0.05M)/àcid lauric (0.1M)/etanol durant 900 segons a temperatura ambient, s'emula el procés d'electròlisi però sense l'aplicació de corrent. Les plaques es connecten a 3 cm de separació i un cop passat el temps de reacció, es netegen primer en etanol i a continuació amb aigua desionitzada, finalment s'assequen a l'aire. Es comprova la mullabilitat del càtode i la superfície és hidrofílica. Es descarta que la reacció pugui produir-se sense l'aplicació de corrent.

Els resultats obtinguts ens permeten concloure que el procés per obtenir acer inoxidable 316L hidrofòbic o superhidrofòbic necessita que es produeixi una reacció d'electròlisi on estan involucrats tots aquests agents: potencial, àcid lauric i clorur de níquel en etanol com a dissolvent.

Per tal d'obtenir un procés reproduïble, a continuació s'analitzen les reaccions i els productes que s'obtenen durant la reacció d'electròlisi.

5.3.2. Anàlisi del rendiment del procés d'electròlisi.

L'àcid lauric és insoluble en aigua, per tant, la utilització d'etanol com a dissolvent és el recomanat. Aquest medi durant l'electròlisi, implica la seguretat de que no es produirà la formació de H_2 ni de O_2 als elèctrodes.

Per comprovar que el fet de realitzar tres reaccions d'electròlisi consecutives amb la mateixa dissolució d'electròlit no afecta al caràcter superhidrofòbic, es produeixen tres mostres noves en les mateixes condicions, de forma consecutiva sense canviar la dissolució d'electròlit i s'analitza el contingut:

La dissolució d'electròlit després de tres reaccions d'electròlisi de 900 segons cadascuna, es filtra amb paper de filtre comercial per eliminar les partícules negres que es formen, i s'analitza per espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES), d'aquesta manera sabrem quins són els canvis que pateix la composició de l'electròlit després de les tres reaccions consecutives.

La composició inicial de la dissolució d'electròlit conté clorur de níquel hexahidratat de puresa 97% (Panreac) aquest conté impureses de zinc (0.05%), plom (0.005%), ferro (0.005), i coure (0.01%). La concentració de la dissolució d'electròlit inicial és 0.057M de $NiCl_2$, per tant, conté 7.2 g Ni^{2+}/L (7200 ppm) i si es tenen en consideració les impureses presents són 7 ppm Zn, 0.7 ppm Pb, 0.7 ppm de Fe i 1.3 ppm de Cu.

La quantitat d'ions níquel que es redueixen durant l'electròlisi es pot calcular per l'equació de Faraday on es relaciona la càrrega amb la intensitat del corrent d'electròlisi i el temps de reacció. A partir de l'estequiometria de la reacció global d'electròlisi es pot calcular el pes de cations níquel transformats a níquel metàl·lic que s'han dipositat en el càtode que resulta ser de 0.036 g Ni^{2+} . La quantitat d'ions de níquel màxima que es redueix durant l'electròlisi amb l'etapa d'oxidació del crom, es troben en la dissolució d'electròlit que era de 250 ml, i que és de 14 ppm de Ni^{2+} reaccionats.

Com és previsible que la reacció d'oxidació del ferro també tingui lloc, es calcula també el nombre de cations níquel que reaccionaran en l'electròlisi amb el ferro i que resulta ser de 0.011 g de Ni^{2+} . La quantitat d'ions de níquel màxima que es redueix durant l'electròlisi on l'etapa d'oxidació del ferro, es troben en la dissolució d'electròlit que era de 250 ml, i que resulta ser de 44 ppm de Ni^{2+} reaccionats.

Finalment, considerant que les dues reaccions d'oxidació es produiran, i que el rendiment sigui del 100%, teòricament, es consumiran 58 ppm de catió níquel en 900 segons de reacció. Aquesta quantitat d'ió níquel és molt petita degut, entre d'altres, a la manca de conductivitat elèctrica del solvent de la dissolució d'electròlit, ja que l'etanol no facilita la mobilitat iònica perquè no afavoreix la ionització dels compostos que es troben dissolts [4,5], en el nostre cas els ions clorur i níquel (II).

Es necessari considerar que el rendiment de les reaccions d'electròlisi no és del 100%, en les electròlisis de dissolucions metàl·liques per l'obtenció d'un metall es troben valors entre el 60% i el 98% [10]. Aquests rendiments baixos són deguts a un atac químic del metall per part de l'electròlit en contacte i per corrosió del dipòsit com a conseqüència de la formació de parells galvànics amb impureses més nobles que el metall base

dipositat. Tanmateix, la dissolució inicial d'electròlit conté 7200 ppm de Ni^{2+} per tant, aquest reactiu es troba en un elevat excés.

Els resultats de la concentració d'elements metàl·lics detectats per ICP en la dissolució d'electròlit, després d'haver-se produït tres reaccions consecutives de 900 segons cadascuna, es troben resumits a la Taula 2.

Taula 2. Elements detectats per ICP-OES en una mostra d'electròlit després de tenir lloc 3 reaccions d'electròlisi consecutives de 30 V i 900 s de duració cadascuna d'elles.

Element	Co	Mn	Zn	Fe	Ni	Cr
ppm	7	5	16	201	3258	52

La presència de crom i ferro després de reaccionar ens ratifica que es produeixen les dues reaccions d'oxidació corresponents. També la reducció del contingut en níquel indica que la reacció de reducció s'ha realitzat satisfactòriament.

Amb les dades obtingudes sobre la composició inicial de la dissolució d'electròlit i la composició de la dissolució després de tres reaccions consecutives, es pot calcular la quantitat de crom i de ferro que teòricament han reaccionat:

- 1) En la dissolució d'electròlit inicial no hi havia impureses de crom, amb el nombre de mols d'electrons que han circulat durant una reacció de 900 segons calculats amb l'equació de Nerst, s'han produït a l'etapa d'oxidació 0.003 g de Cr^{3+} que corresponen a 13 ppm de Cr^{3+} . En 3 cicles d'electròlisi, teòricament, s'han de produir 39 ppm de Cr^{3+} .
- 2) Considerant la reacció d'oxidació del substrat, podem fer el càlcul del contingut de ferro en la dissolució d'electròlit final, restant la impuresa que hi havia en la dissolució inicial, 200 ppm de ferro en el cicle de 3 reaccions de 900 segons, per tant, durant una electròlisi, s'han detectat 67 ppm de Fe^{2+} . A partir de l'estequiometria de la reacció global d'electròlisi i anàlogament al càlcul del cations níquel i crom, es generen 0.01 g de Fe^{2+} . La quantitat d'ions de ferro que s'oxiden durant l'electròlisi es troben en la dissolució d'electròlit que era de 250 ml, finalment es generen 40 ppm de Fe^{2+} .

En resum, donats els resultats calculats i els obtinguts per espectroscòpia d'emissió atòmica, considerant que les tres reaccions han tingut lloc exactament igual, l'ànode ha patit l'oxidació del crom i del ferro i per tant, la reducció del níquel s'ha produït per una doble redox que dóna el següent balanç resumit en la Taula 3.

Taula 3. Balanç d'ions a la dissolució d'electròlits durant tres reaccions consecutives de 900 s aplicant 30 V.

Balanç	Ni ²⁺ /ppm	Cr ³⁺ /ppm	Fe ²⁺ /ppm	Mètode d'anàlisi
Inici (electròlit)	7200	0	1	Càlcul
Final (electròlit)	3258	52	201	ICP-OES
Teòrics per 3 reaccions	174	39	120	Càlcul
Teòric per 1 reacció	58	13	40	Càlcul

Després d'aquestes dades podem concloure que durant l'electròlisi, s'han produït altres reaccions on ha intervingut el catió de níquel per dipositar-se en el substrat, ja que la reducció d'aquest catió és major que el consum teòric que s'ha calculat per la reacció redox. Tanmateix, l'excés de reactiu és suficientment elevat com per garantir que una mateixa dissolució d'electròlit es pot utilitzar per tres reaccions consecutives. També cal destacar la comprovació de que s'ha produït dues reaccions d'oxidació per la presència de ferro i de crom en l'anàlisi per espectroscòpia de l'electròlit després de reaccionar.

5.3.3. Efecte de la rugositat inicial del substrat en la superhidrofobicitat.

Tal com es va comprovar en el capítol de l'obtenció d'alumini superhidrofòbic, la rugositat inicial realitzada sobre els substrats és imprescindible en la generació de les estructures jerarquitzades i promoure així el caràcter superhidrofòbic [11], per aquest motiu, es van realitzar quatre tipus de rugositat sobre les plaques d'acer inoxidable 316L per estudiar quina és la rugositat òptima en el procediment obtingut en l'anterior secció.

Les quatre rugositats es van realitzar amb diferents etapes consecutives de desbast amb papers de SiC i de polit amb suspensió de diamant, i posteriorment, es va realitzar el mateix procediment d'electròlisi en totes les mostres, on la dissolució d'electròlit està formada per 30g/L d'àcid lauric, 0.05 M NiCl₂ en etanol, aplicant 30 V de corrent durant 900 segons. La rugositat produïda prèvia a la electròlisi i la nomenclatura de les mostres es resumeix en la Taula 4 .

Taula 4. Rugositats realitzades sobre acer inoxidable 316L i posterior electròlisi en dissolució d'àcid lauric/ NiCl₂/etanol a 30V i 900 segons.

Mostres	RMS/micròmetres	Caràcter Hidrofòbic
L30D1	0.48±0.03	Positiu
L30D2	0.27±0.03	Positiu
L30D3	0.11±0.02	Negatiu
L30D4	0.06±0.02	Negatiu

En el cas de substrats d'acer inoxidable 316L s'han obtingut resultats positius en hidrofobicitat en el cas de les mostres amb major rugositat inicial, tant en el cas de finalitzar amb paper de desbast de grau P800 (granulometria de 25.8 µm segons la FEPA Federació Europea de Fabricants de Productes Abrasius) i amb paper de SiC de grau P1200 (granulometria de 15.3 µm segons la FEPA). Per tant, els substrats d'acer inoxidable 316L permeten un ventall més ampli de rugositats inicials que els obtinguts per l'alumini pur comercial, on només l'acabat amb paper de desbast de granulometria P1200 permetia obtenir el caràcter hidrofòbic.

5.3.4. Optimització del procés d'obtenció de superfícies superhidrofòbiques.

La direccionalitat observada per microscòpia electrònica en les primeres mostres hidrofòbiques obtingudes, indicava que el desbast aplicat podia ser l'origen d'aquesta, per tal de discutir aquest possible efecte, es van realitzar 2 sèries de mostres: en una primera sèrie el desbast es produeix paral·lel a la longitud del substrat i una segona sèrie on el desbast és perpendicular a aquesta mateixa longitud. La Figura 7 indica aquesta direccionalitat aplicada als substrats. Tanmateix, es va decidir realitzar dins de cada sèrie, experiments iguals però reduint el temps d'electròlisi fins a obtenir mostres hidrofíliques, mantenint constant la resta de variables del procés donat que el temps d'aplicació del corrent és una variable que pot optimitzar-se per reduir costos de producció, i a la vegada, pot permetre identificar els compostos que formen el revestiment i permetre així la correcta interpretació del mode de creixement del revestiment des de l'inici de la formació d'aquest. La Taula 5 resumeix les principals condicions del procés en cada sèrie, sobre mostres de dimensions 20x10x2 mm.

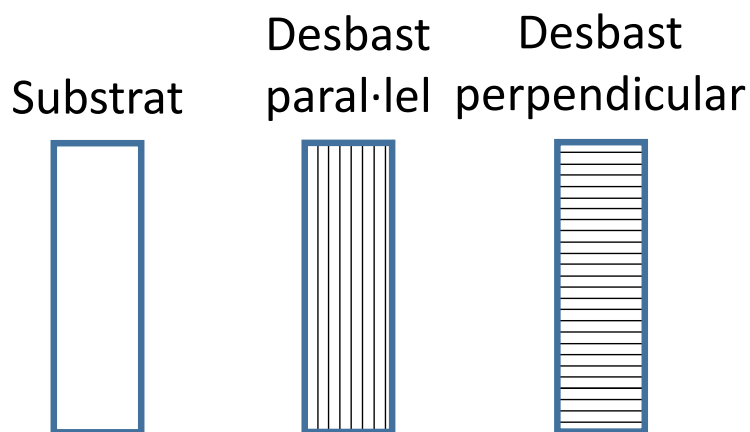


Figura 6. Esquema de la direcció del desbast en cada sèrie de mostres.

Totes les mostres es netegen en profunditat després de realitzar la rugositat inicial amb immersió durant 10 minuts en un equip d'ultrasons en aigua i a continuació, en etanol. S'assequen a l'aire i s'introdueixen dues peces iguals en el bany d'electròlisi a 3 cm de distància entre elles, es connecten a un potenciòmetre i s'aplica el corresponent voltatge durant el temps seleccionat. Un cop passat el temps, s'atura el pas de corrent i s'extreuen les mostres. El càtode es neteja primer en etanol i a continuació, amb aigua desionitzada i es deixa assecar a l'aire durant 10 minuts. Finalment es comprova la mullabilitat de la superfície tirant una gota d'aigua amb una xeringa.

Taula 5. Característiques del procés per obtenir acer inoxidable 316L hidrofòbic, amb reducció del temps d'electròlisi.

Experiment	Grau desbast màxim	Àcid lauric/g/L	NiCl ₂ / M	Voltatge / V	t _{electròlisi} / s	Hidrofobicitat
1	P1200	30	0.05	20	900	Positiu
2	P1200	30	0.05	30	600	Positiu
3	P1200	30	0.05	30	300	Positiu
4	P1200	30	0.05	30	60	Positiu
5	P1200	30	0.05	30	30	Positiu/Negatiu
6	P1200	30	0.05	30	20	Positiu/Negatiu
7	P1200	30	0.05	30	15	Positiu/Negatiu
8	P1200	30	0.05	30	10	Negatiu

Les mostres amb electròlisi superior a 30 segons són totes hidrofòbiques independentment de la direccionalitat del desbast realitzat, a temps inferiors, les mostres amb desbast paral·lel no presenten hidrofobicitat, per contra, el desbast perpendicular sí que afavoreix aquesta propietat. L'observació de la superfície de dues mostres recobertes amb el mateix temps d'electròlisi, en aquest cas 20 segons, per microscòpia electrònica de rastreig en la Figura 8, amb direcció de desbast diferent, mostren diferències en el grau de recobriment de la superfície i en la direccionalitat que segueix el revestiment. La posició en vertical de les mostres dins de la cubeta d'electròlisi i la manca d'agitació de la dissolució implica que el procés d'electròlisi tingui una direccionalitat preferent al llarg de la mostra. En el cas de temps molt curts on el revestiment es troba en les primeres etapes de creixement, el fet de generar valls i pics perpendiculars a aquesta direccionalitat de la reacció, afavoreix la unió dels productes de reacció amb el substrat d'una manera més eficient.

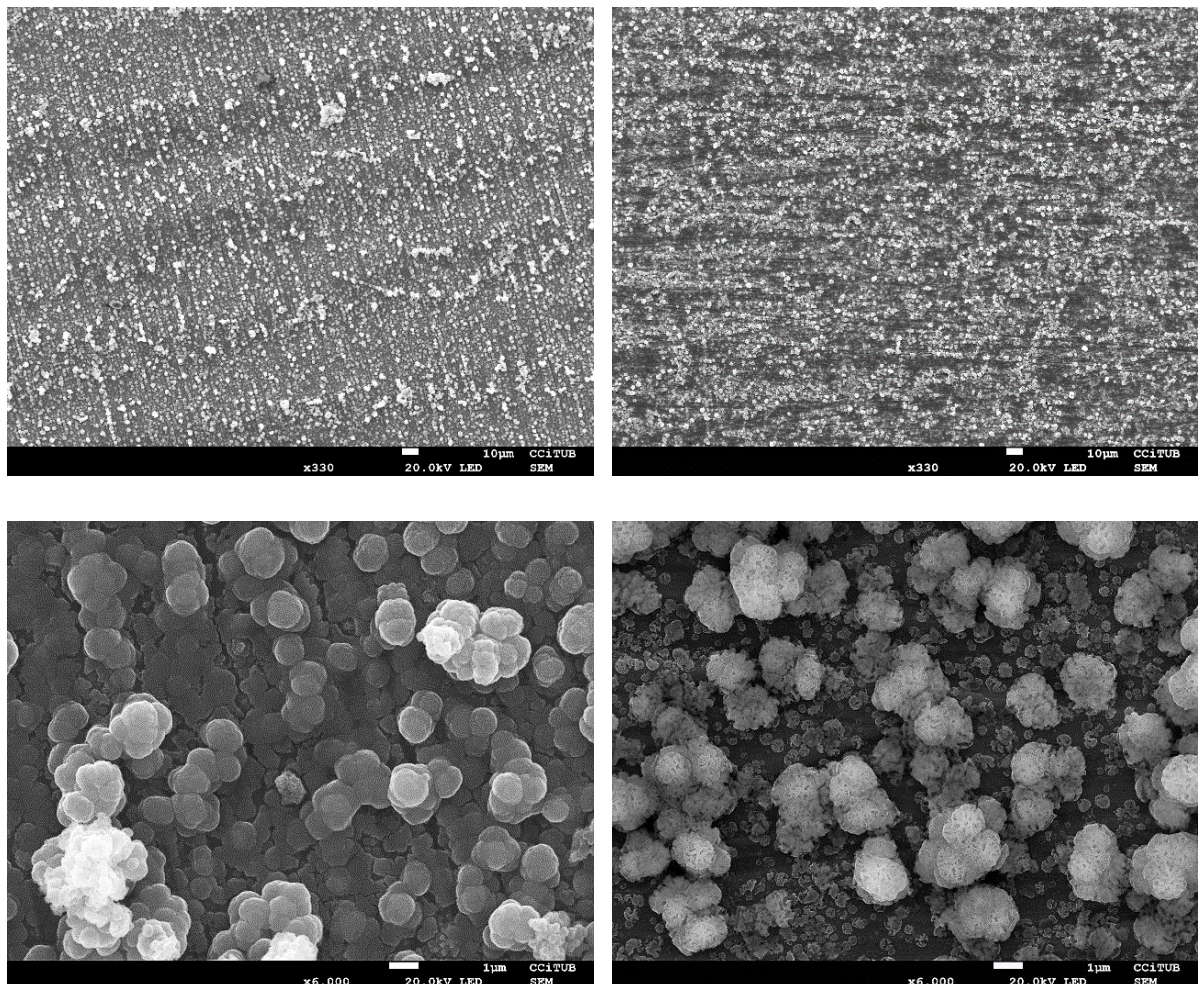


Figura 7. Micrografies SEM de la superfície de dues mostres amb 20 segons d'electròlisi i desbast paral·lel (dreta) i desbast perpendicular (esquerra).

Al observar en detall les estructures que es generen, cal destacar que el revestiment no ha ocupat tota la superfície del substrat en la mostra amb desbast paral·lel i que la

Capítol 5. Acers inoxidable superhidrofòbics.

morfologia dels pilars generats és diferent. En el cas de la superfície amb desbast perpendicular son pilars arrodonits i que a grans augments contenen protuberàncies, també s'observen agrupacions o aglomeracions. En canvi, l'altre direccionalitat de desbast ha afavorit uns pilars més rugosos, homogenis i sense agrupar-se, les ratlles efectuades en el substrat son zones de creixement del revestiment en totes dues superfícies, però la manca de revestiment és clau per permetre que el contacte amb l'aigua sigui major i el seu comportament sigui hidrofílic.

Un cop realitzades totes les mostres es mesura l'angle de contacte estàtic amb un equip d'anàlisi de gota, per assegurar el caràcter superhidrofòbic i també es mesura l'angle de lliscament o *sliding angle* (SA), que correspon als graus d'inclinació que es pot aplicar a la mostra abans de que la gota d'aigua llisqui de la superfície. Les mesures s'han dut a terme amb un equip fet al laboratori que es caracteritza per una superfície de vidre plana i llisa on es posa la mostra, a continuació s'aboca una gota d'aigua suficientment petita perquè es mantingui a sobre de la mostra, i amb l'ajut d'uns cargols s'aixeca un extrem de la mostra fins que la gota rellisca per la superfície i cau, l'angle que es forma entre la mostra i el vidre és l'anomenat angle de lliscament. Els resultats obtinguts es presenten en la Taula 6 on també s'ha mesurat el substrat d'acer inoxidable 316L i les mostres amb menys de 60 segons d'electròlisi amb desbast perpendicular. El volum de la gota ha de ser el mínim possible, en aquest cas, ha estat necessari mesurar l'angle de contacte amb gotes de 10 µL donat que volums inferiors d'aigua promouen gotes que lliscaven per la superfície amb l'energia potencial de la caiguda i no es podia realitzar cap mesura.

Taula 6. Angles de contacte estàtic (WCA) i angles de lliscament (SA) sobre mostres d'acer inoxidable 316L recobertes per electròlisi.

Mostres	Substrat	900D1	900D2	600D2	300D2	60D2	30D2	20D2	15D2
CA	46±2	162±1	162±7	160±1	167±5	172±2	175±3	160±2	162±3
SA	-	4	4	5	5	3	4	5	5

Amb aquests resultats, podem concloure que s'han obtinguts superfícies superhidrofòbiques ja que es supera àmpliament els 150° d'angle de contacte superfície-aigua. La reducció del temps d'electròlisi no ha reduït el caràcter superhidrofòbic fins als 15 segons, ja que les mostres realitzades amb 10 segons d'electròlisi no formaven gota, tal com es pot observar a la Figura 9 (dreta).

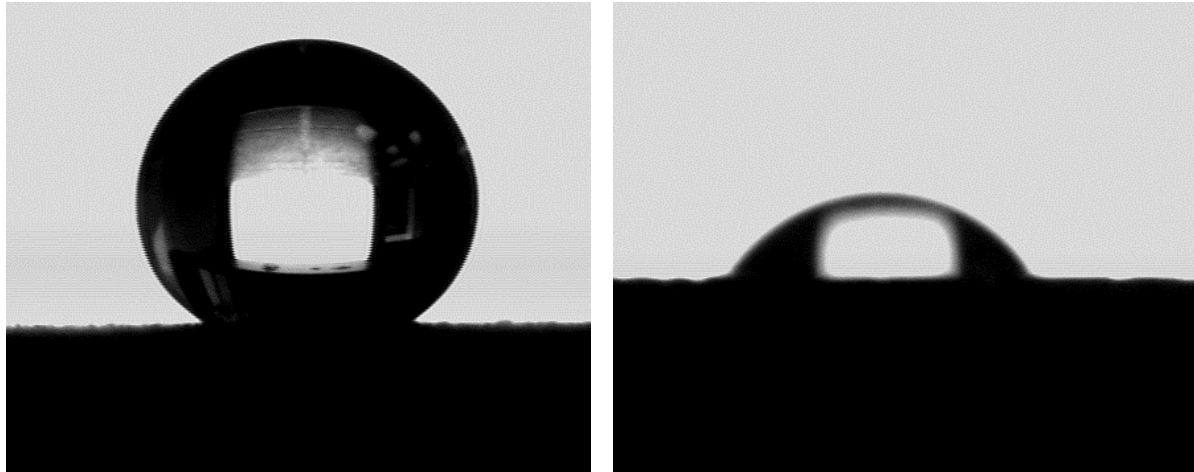


Figura 8. Fotografies obtingudes per l'equip en la mesura de l'angle de contacte d'una superfície superhidrofòbica com la mostra 900D2 (esquerra) i una superfície hidrofílica com és la mostra 10D2 (dreta).

Per altre banda, s'ha comprovat que en immersió, la morfologia de la superfície és crítica i requereix de punts que podríem dir d'ancoratge que determinaran l'estabilitat dels nuclis i posterior creixement en els pilars observats. Aquest és el motiu perquè el polit com a prèvia operació no ha donat bon resultat.

L'angle de lliscament mesurat és molt petit, i sempre menor a 10° , que conjuntament al caràcter superhidrofòbic de les superfícies garanteixen els efectes d'autoneteja i antiadhesiu que caracteritzen les mostres produïdes.

5.3.5. Caracterització morfològica del revestiment superhidrofòbic.

L'observació de la superfície de la sèrie de mostres produïdes pel mateix procediment d'electròlisi, però variant el temps d'electròlisi fins a perdre la superhidrofobicitat, ha permès caracteritzar la morfologia del revestiment que s'ha generat durant la reacció.

1. Observació de la superfície per microscòpia electrònica de rastreig.

La microestructura de totes les mostres està formada principalment per pilars arrodonits i illes de diferents alçades. La Figura 10 mostra una sèrie de micrografies de la superfície realitzades per microscòpia electrònica de rastreig (SEM), en el cas de la superfície de les mostres amb major temps d'electròlisi, corresponents a temps de 900, 600 i 300 segons, (Figura 10 a-c) es troben completament recobertes i s'observen agrupacions del revestiment amb creixement vertical, anomenades illes, formades per terrasses a diferents alçades i de mides variables. En canvi, les superfícies de les mostres amb temps de reacció menor, corresponents a 60, 30 i 20 segons (Figura 10 d-g), es troben parcialment cobertes i es pot observar el substrat d'acer inoxidable 316L. El revestiment està format bàsicament per pilars amb terrasses a diferents alçades de

petites dimensions i algunes aglomeracions d'aquests que corresponen a les estructures de major alçada, segons la bibliografia consultada [12], aquest tipus de creixement en illes, sense una capa prèvia en 2D, correspon al mode en 3D o també anomenat model de Volmer-Weber. La mostra on s'ha aplicat un menor temps d'electròlisi presenta pilars molt aïllats entre si i dispersos aleatòriament per la superfície sense la presència d'illes, que dona lloc a un canvi en la mullabilitat de la superfície ja que no presenta hidrofobicitat (Figura 10h).

Donats aquests resultats, la unitat de creixement del revestiment és el pilar, seguit de la formació d'illes que són agrupacions de pilars connectats. El revestiment complet de la superfície no és imprescindible per promoure superhidrofobicitat, ja que la disposició d'illes i pilars permet l'existència d'espai per la introducció d'aire de forma similar a l'efecte dels porus en l'obtenció de l'alumini superhidrofòbic, que afavoreix la manca de contacte entre les fases sòlid-aigua, encara que un elevat aïllament dels pilars fa impossible aquesta manca de contacte i, per tant, de mullabilitat davant l'aigua, com és el cas de la superfície de la mostra amb només 10 segons d'electròlisi (Figura 10h).

L'observació d'aquestes microestructures a major nombre d'augment en la Figura 11, permet descobrir que la superfície de les protuberàncies no és llisa, sinó que té protuberàncies en el cas de majors temps de creixement (900 i 600 segons) i una elevada irregularitat superficial que també es coneix com rugositat. La superfície d'aquestes protuberàncies és de 5x5 micròmetres aproximadament en els dos casos, per tant, es pot interpretar que s'ha arribat al màxim creixement. Els augment per observar superfície és diferent en cada cas, degut a que predominava l'adquisició d'una imatge detallada de la morfologia del revestiment. En el cas de les superfícies on el temps de reacció ha estat menor, s'observa una reducció progressiva de la superfície d'aquestes protuberàncies i de les seves agrupacions en pilars, fins arribar a 300x300 nanòmetres de la superfícies superhidrofòbica formada amb només 15 segons d'electròlisi.

S'ha realitzat l'anàlisi de la composició del revestiment amb 30 segons de creixement i del substrat mitjançant l'anàlisi per espectroscòpia d'energia dispersiva (EDS). Aquesta anàlisi és semiquantitativa i ens permet comparar la composició de les dues superfícies, el resultat es presenta dins de l'espectre a la Figura 11. La composició del substrat és la corresponent a un acer inoxidable 316L i després de realitzar el corresponent tractament, s'observa un elevat increment en el contingut de níquel, carboni i oxigen, en detriment del ferro. Respecte aquests resultats, el revestiment està format per níquel, carboni i oxigen, tal com s'espera de les reaccions predites que hi tenen lloc durant l'electròlisi. L'anàlisi de la morfologia del revestiment amb diferents graus d'irregularitat superficial a nivell micromètric i nanomètric s'anomena morfologia jerarquitzada i és similar a la que es troba a la Natura [13–17], com és el cas d'algunes verdures com els bròquils i la coliflors amb disposicions fractals [18–21].

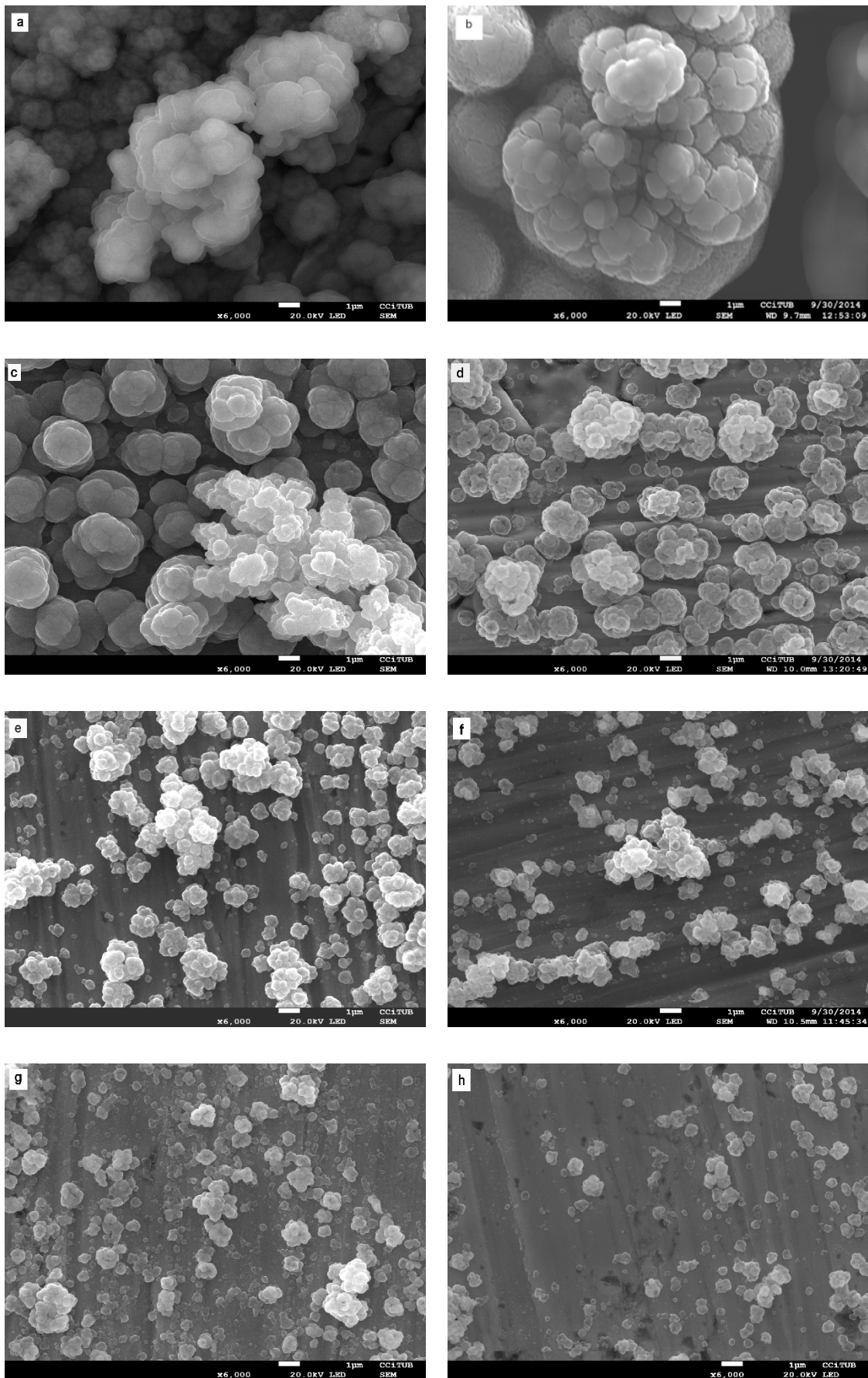


Figura 9. Micrografies SEM de les superfícies a diferents temps d'electròlisi a) 900 s, b) 600 s, c)300 s, d) 60 s, e) 30 s, f)20 s, g) 15 s, h) 10 s.

Capítol 5. Aceres inoxidable superhidrofòbics.

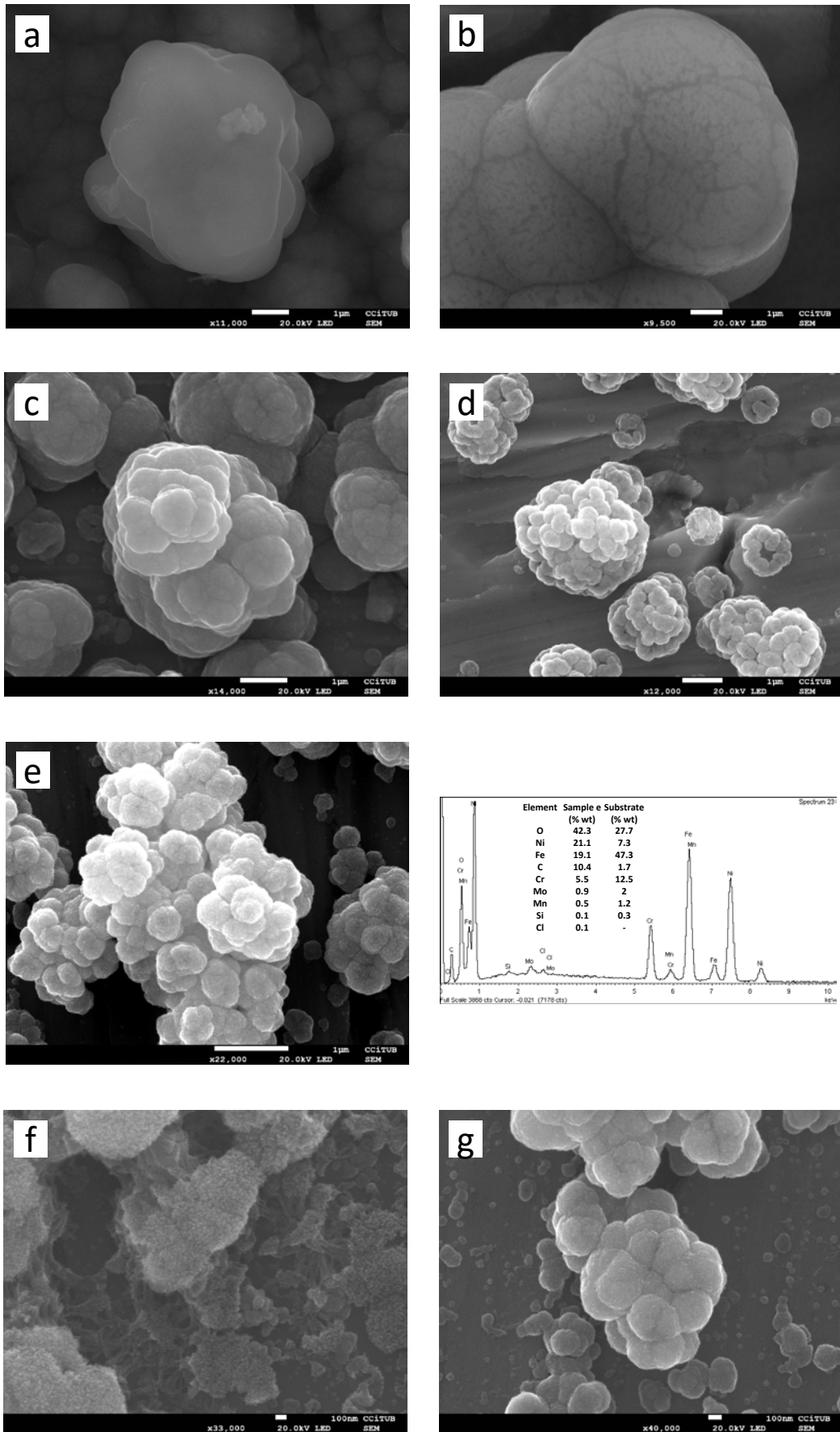


Figura 10. Micrografies SEM de les superfícies tractades a diferents temps d'electròlisi, a) 900 s, b) 600 s, c) 300 s, d) 60 s, e) 30 s, f) 20 s, g) 15 s. S'ha incorporat l'anàlisi de la diferència de composició per EDS entre la mostra e) i el substrat.

2. Anàlisi per microscòpia de força atòmica.

L'observació de la superfície de les mostres ha permès comprovar que el revestiment format té una rugositat molt accentuada. Amb l'objectiu de poder caracteritzar estructures de mida tan reduïda, es va analitzar la superfície de les mostres superhidrofòbiques per microscòpia de forces atòmiques (AFM, *atòmic force microscopy*).

La mesura de la rugositat es pot expressar de diferents formes, segons el model matemàtic que es faci servir[22], els paràmetres més habituals són Ra i RMS, en aquest cas es decideix expressar la rugositat mitjançant el paràmetre RMS perquè aquest paràmetre té una major contribució de les distàncies entre pics i valls que no corresponen al valor mig aritmètic. Degut a que les superfícies de les mostres amb menor revestiment hi pot haver mesures de la rugositat on també es tingui en compte el substrat, els valors mesurats als pilars es trobaran més representats.

Les imatges obtingudes per aquesta tècnica es poden observar a la Figura 12, on s'ha analitzat una superfície de 1x1 micròmetres, per tant, estem observant la protuberància o terrassa en el cas de les dues mostres amb major temps de creixement del revestiment. En la resta de superfícies observarem part d'una illa o d'un pilar, de forma que la seva morfologia presenta similitud amb la família dels bròquils.

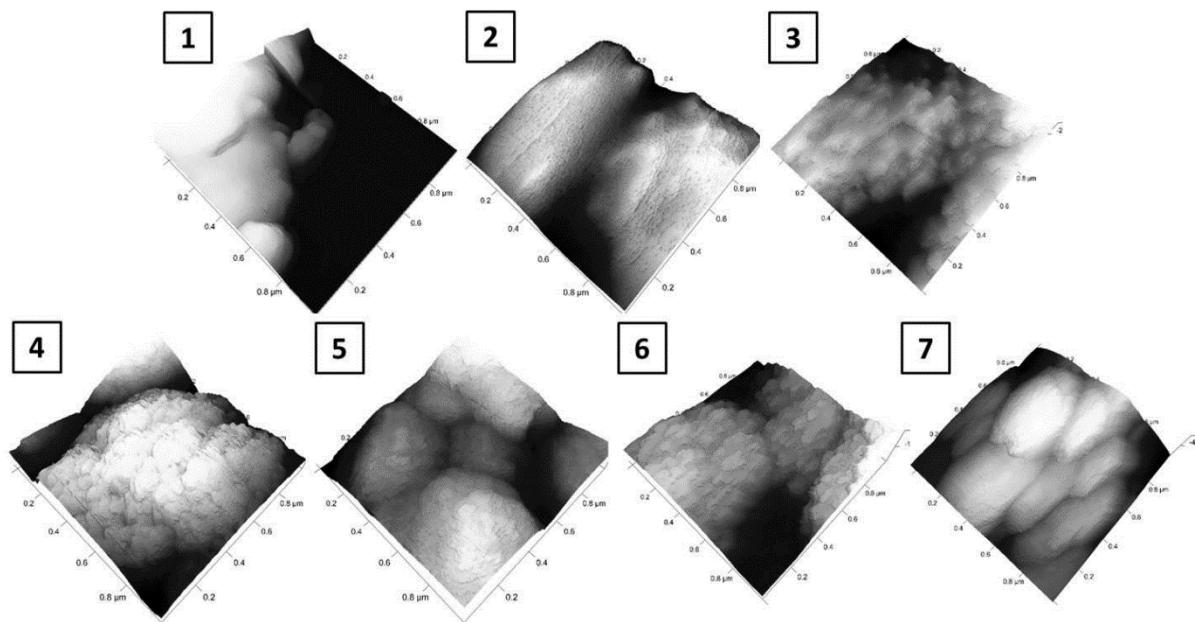


Figura 11. Imatges obtingudes per microscòpia de força atòmica de mostres d'acer inoxidable 316L amb diferent temps d'electròlisi, 1- 900 s, 2- 600 s, 3- 300 s, 4- 60 s, 5- 30 s, 6- 20 s, 7- 15s. Imatges obtingudes d'àrea 1µm x 1µm.

Els valors mesurats es presenten en la Taula 7 on es pot observar dues tendències diferenciades, en les mostres amb major temps de creixement del substrat, la rugositat s'ha mesurat a l'interior de les protuberàncies i per aquest motiu són baixos, en canvi

al reduir el temps de creixement, es canvia la tendència i es mesura la rugositat de l'estructura de la illa, com en el cas de la superfície amb 300 segons d'electròlisi, arribant al màxim de rugositat degut a que no està cobert tot el substrat i en canvi, els pilars i les illes han tingut suficient temps per créixer en alçada. Les mostres que han tingut menys temps de creixement mostren una rugositat similar entre elles fins arribar al mínim en la mostra on només s'observen pilars.

Taula 7. Rugositat mesurada per microscòpia de forces atòmiques en les diferents superfícies amb diferents temps d'electròlisi

Mostra	900s	600s	300s	60s	30s	20s	15s
RMS (nm)	26±2	16±2	60±7	30±7	35±11	28±12	13±6

L'anàlisi per microscòpia de forces atòmiques també ha permès mesurar l'alçada dels pilars, en els casos on es pot observar aquesta estructura de forma aïllada com és el cas de la superfície d'acer inoxidable 316L amb 20 i 15 segons de tractament. La Figura 13 mostra dues imatges d'aquestes superfícies on s'ha mesurat la distància vertical, donant valors entre 104 i 146 nanòmetres, en el cas de la mostra amb major temps d'electròlisi (20 segons, Figura 13 esquerra) i valors entre 70 i 212 nanòmetres en la mostra de 15 segons (Figura 13 dreta).

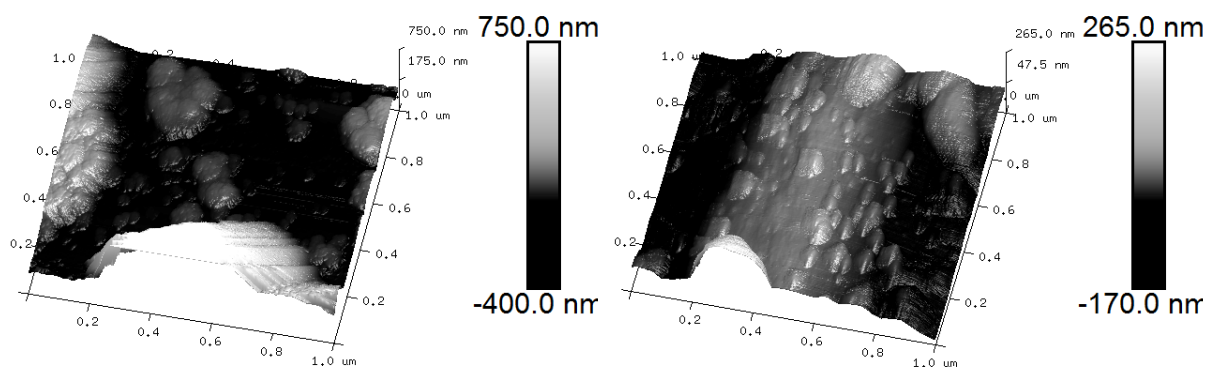


Figura 12. Imatges obtingudes per microscòpia de forces atòmiques per mesurar l'alçada dels pilars de la superfície de les mostres superhidrofòbiques amb menor temps de creixement, 20 segons (esquerra) i 15 segons (dreta).

Com a conseqüència d'aquests resultats, es pot concloure que pilars amb alçada mínima de 70 nanòmetres generats pel procediment optimitzat en aquest present treball promouen la superhidrofobicitat.

L'elasticitat del revestiment, mitjançant la mesura del mòdul de Young, és un altre anàlisi que la tècnica ens permet realitzar. Aquest paràmetre es mesura en zones poc rugoses i estables, degut a que pendents topogràfics poden generar falsa resposta en la nanomecànica de la tècnica d'adquisició de dades. La Figura 14 mostra un recull representatiu de les imatges (de 1x1 micròmetre) generades sobre les diferents superfícies superhidrofòbiques obtingudes per diferents temps de reacció. A cada imatge es presenta una zona encerclada que pertany a la zona de la qual s'han extret les dades i en la part inferior de cada imatge es presenta el valor del mòdul d'elasticitat que al tractar-se de valors tan baixos es donen en MPa.

En primer lloc cal destacar el baix mòdul d'elasticitat obtingut en totes les mostres, com calia esperar degut a la naturalesa orgànica del recobriment [23]. Els valors més baixos del mòdul d'elasticitat corresponen a les mostres on el creixement del revestiment ha estat més elevat. El laureat degut al seu caràcter amfifílic pot tenir diferents disposicions moleculars, formant capes o bicapes, per minimitzar les repulsions que es poden generar en les parts hidrofòbiques i hidrofíliques, aquest fet provoca una diferent compacitat del revestiment que pot provocar diferències en la resposta mecànica [25]. S'ha observat per microscòpia electrònica que després de 900 segons de reacció, el revestiment es caracteritza per tenir una estructura més compacta, com a conseqüència d'aquesta compacitat, és més rígid que en el cas de la mostra de 600 segons, on el revestiment cobreix totalment el substrat però no s'ha produït un creixement vertical tan elevat, per aquest motiu la superfície té una rugositat menor. En temps de creixement menor a 300 segons, s'observa un nou augment de E, en aquests casos, s'ha comentat anteriorment que el revestiment està format per pilars d'alçada molt petita i, per tant, la rigidesa augmenta lleugerament degut a una millor unió amb el substrat però també degut a que la influència del substrat d'acer en la mesura de l'elasticitat és major.

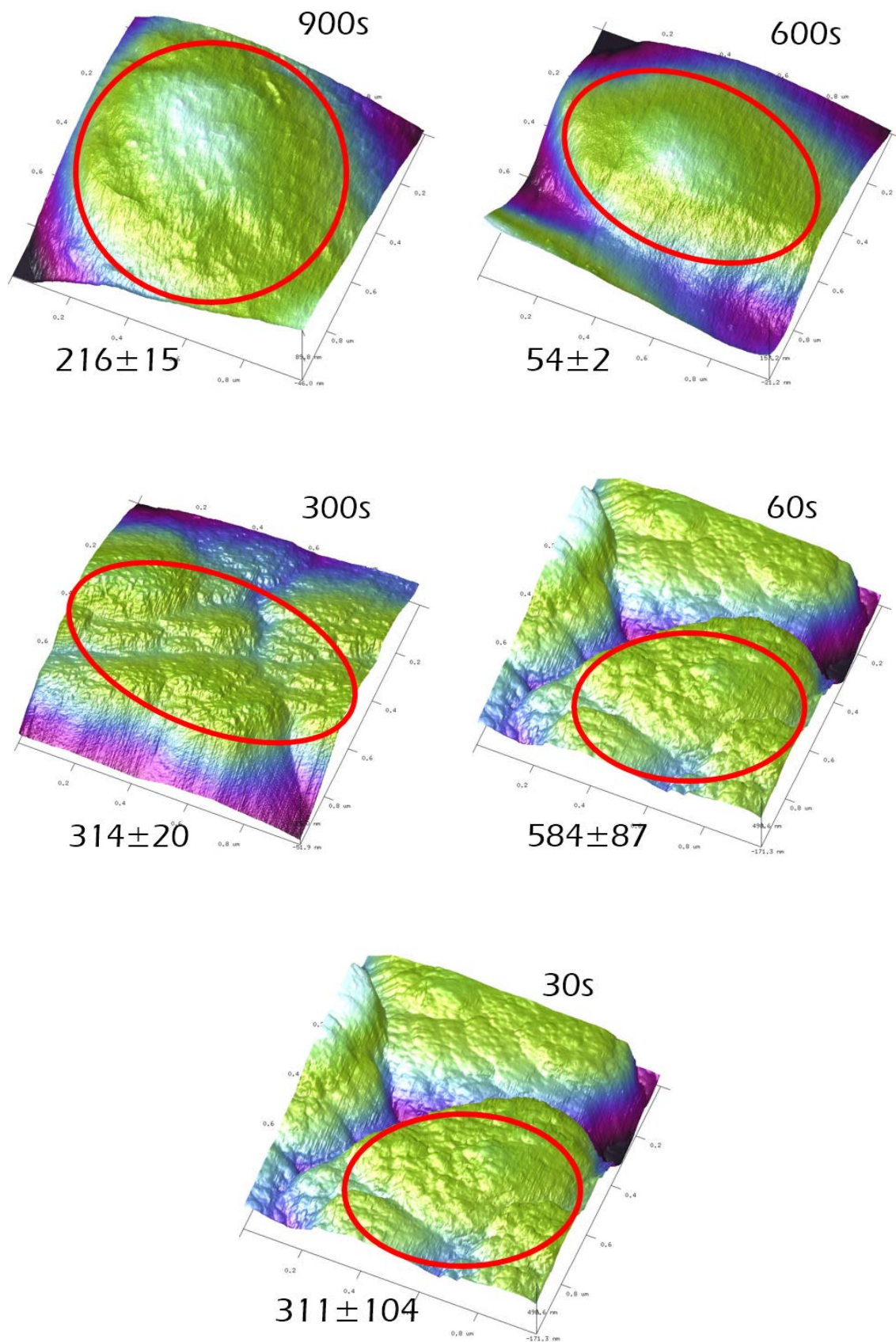


Figura 13. Imatges per AFM on s'indica la zona on s'ha realitzat la mesura de E (MPa) de superfícies d'acer inoxidable 316L superhidrofòbic realitzades en diferents temps de reacció d'electròlisi.

5.3.6. Anàlisi de la composició del revestiment.

El revestiment que es forma durant la reacció d'electròlisi no és només producte de la reacció d'oxidació i reducció, com ha estat explicat en l'anterior apartat 5.2.2, sinó que hi ha un dipòsit d'algun complex de níquel i àcid lauric. Per tal de discernir quins productes conformen el revestiment superhidrofòbic s'han analitzat les mostres en primer lloc, per microscòpia d'infraroig per transmissió que pot ser útil per comprovar l'existència d'àcid lauric.

Totes les mostres analitzades presenten el mateix nombre de bandes, encara que les mostres amb menor temps de reacció (20 i 15 segons) no presenten bandes degut a que hi ha menys quantitat de revestiment i el límit de detecció de la tècnica no ha permès detectar-lo (s'ha decidit no incloure-les en la Figura 15 per tal de no interferir en els espectres). L'anàlisi dels espectres obtinguts permeten identificar les bandes de tensió asimètrica del grup metil i metilè corresponents a 2850 i 2919 cm^{-1} i la banda a 1535 cm^{-1} de la tensió corresponent al grup carbonil. Cal destacar l'absència de la banda a 1700 cm^{-1} corresponent al característic grup àcid si es compara amb l'espectre de l'àcid lauric MICC-73396-421X (nombre CAS 143-07-7) [24], en canvi es troba present una banda a 1590 cm^{-1} corresponent al grup èster segons l'espectre de laureat de níquel amb codi NIDA 71076 (amb nombre de registres CAS 13282-11-6)[25]. Com a conseqüència, podem afirmar que en la composició del revestiment hi ha present el laureat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$).

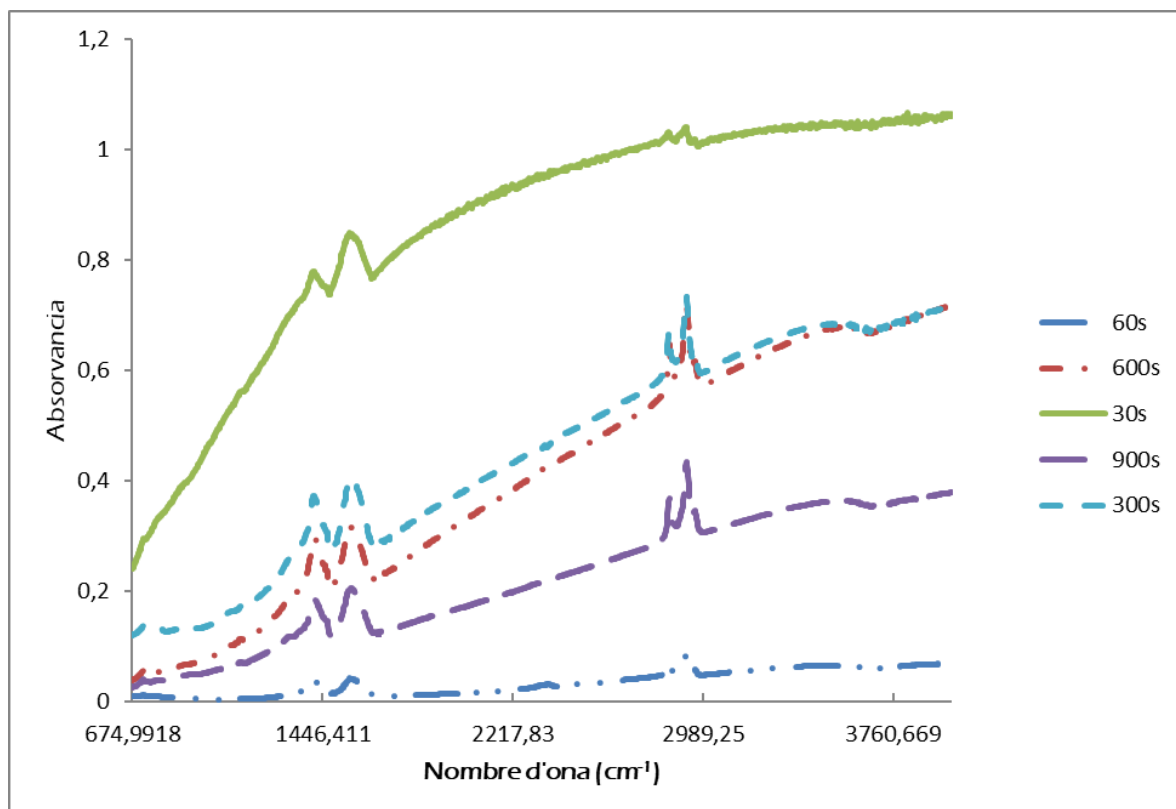


Figura 14. Espectres IR de les diferents mostres segons el temps d'electròlisi aplicat.

Davant dels resultats obtinguts, es fa evident que cal analitzar la composició del revestiment amb tècniques amb major poder de resolució i un límit de detecció menor. Les tècniques seleccionades per analitzar el substrat in-situ són l'espectroscòpia d'ions secundaris amb detector de masses moleculars tipus *Time of Flight* (TOF-SIMS) i, en paral·lel per espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS o ESCA).

TOF-SIMS s'utilitza per analitzar els productes d'una reacció en estat sòlid. Per evitar interferències del propi revestiment, s'analitzen dues àrees de $50 \times 50 \mu\text{m}$, una mostra d'interès però que presenti el menor gruix d'aquest i el substrat d'acer inoxidable 316L per tenir una referència (els espectres d'ions positius i els espectres d'ions negatius es presenten en l'Annex2). La Figura 16 mostra una part de l'espectre de masses obtingut de l'anàlisi de la mostra superhidrofòbica amb 20 segons d'electròlisi.

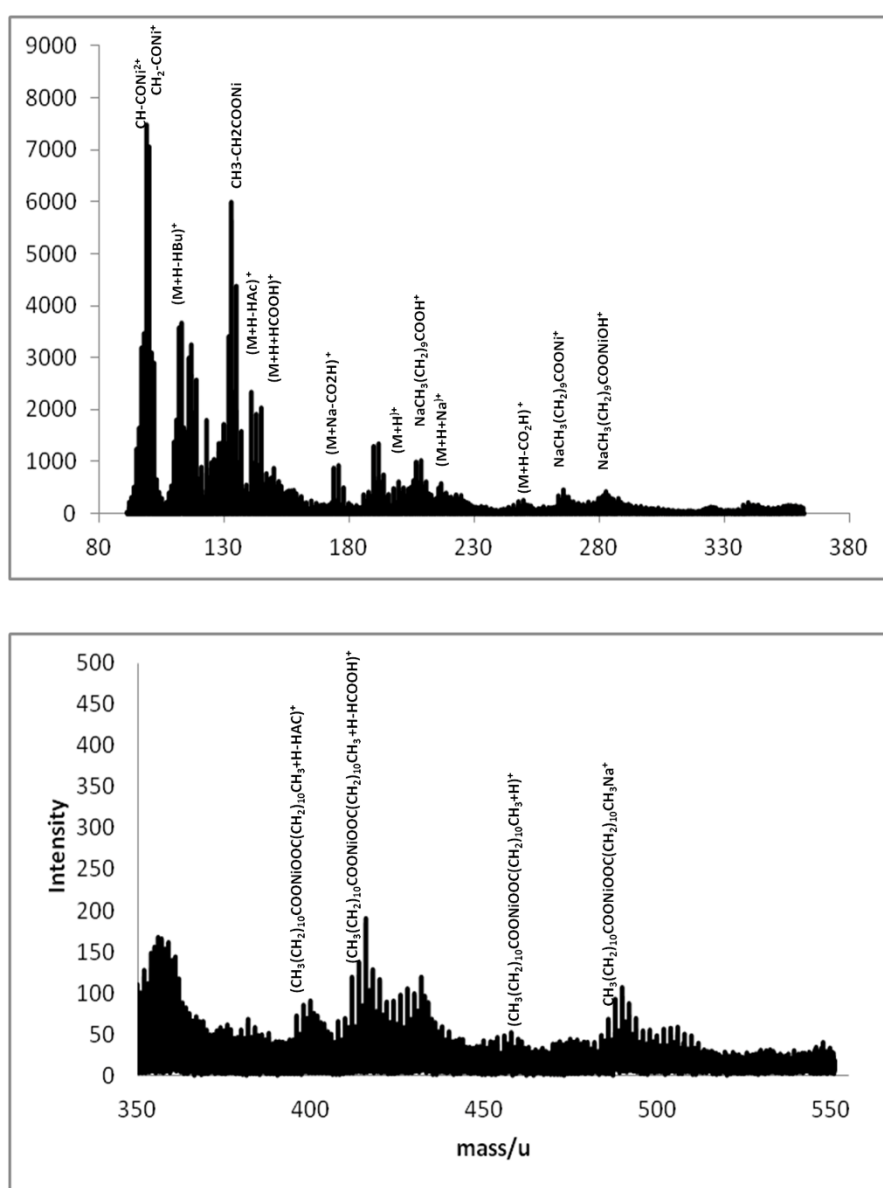


Figura 15. Espectres TOF-SIMS d'ions positius realitzat sobre una mostra d'acer inoxidable 316L superhidrofòbica amb 20 segons d'electròlisi.

La correcta interpretació dels pics detectats ha permès identificar la interacció directa entre l'àcid lauric i el níquel, per l'observació de l'ió molecular que correspon a la massa de l'anió laurat, el catió níquel i $\text{Ni}(\text{laurat})_2$. L'espectre negatiu presenta pics importants de diferents hidròxids i òxids de níquel, cal esperar que el revestiment no només estigui format pel laurat de níquel sinó que també es presenti en la forma $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-Ni-OH}]$. Les assignacions s'han realitzat d'acord a patrons de fragmentació clàssics en espectroscòpia de masses [26]. El pic de 199 unitats detectat en l'espectre negatiu és clau en la interpretació de l'espectre ja que correspon a l'anió de l'àcid lauric $[\text{M-H}]^-$. L'estudi de Wandass et al. [27] sobre àcids grassos dipositats en superfícies de plata detectats per TOF-SIMS, inclou senyals identificades que també s'han obtingut en el present treball, degut a que en l'anàlisi dels àcids grassos es detecten parts característics d'aquests, com és el cas dels pics de masses moleculars següents:

-100 unitats correspon al catió $(\text{CH}_2\text{CONi})^+$ i la massa de 133 unitats a $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONi})^+$.

-El pic $[\text{M}+\text{Na}]$ de 223 unitats, molt important ja que el Na està considerat un contaminant habitual i fàcilment detectable per SIMS, però que dificulta la interpretació per sumar amb 23 unitats els pics detectables, on M correspon a la massa molecular de l'àcid lauric.

-El pic $[\text{M}+\text{H}-(\text{H}_3\text{C-COOH})]^+$ de 141 unitats i el pic $[\text{M}+\text{H}-(\text{HCOOH})]^+$ de 155 unitats.

-El pic $[\text{M}+\text{H}-(\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-COOH})]^+$ de 127 unitats i el pic $[\text{M}+\text{H}-(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-COOH})]^+$ de 113 unitats.

-El pic de 266 unitats de $\text{Na}[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COONi})]^+$, i finalment, el pic de 411 unitats que correspon a la molècula $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-Ni-OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3)+\text{H}-(\text{HCOOH})]^+$.

Un cop s'han interpretat el màxim nombre de pics existents, es pot concloure que el revestiment està format per 2 molècules d'àcid lauric enllaçades a un àtom de níquel, encara que no es descarta que també hi puguin haver parts d'aquest compost, ja que la pròpia tècnica d'anàlisi trenca els compostos, per tant no es pot saber si en origen ja es trobaven o només són producte de la radiació.

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X ens permet detectar l'estat d'oxidació de les espècies presents en el revestiment. S'han analitzat les superfícies de les set mostres amb diferents temps d'electròlisi per poder comparar els espectres entre elles, la Figura 17 conté l'espectre general de totes elles de la zona de l'espectre on es detecta el níquel. El pic a 852 eV s'atribueix a l'orbital $2p_{3/2}$ del níquel metàl·lic, aquest pot provenir de la composició del substrat d'acer inoxidable 316L i com a producte de la reacció d'electròlisi, com a conseqüència, es pot observar com la intensitat d'aquest pic augmenta al incrementar-se el temps de reacció i, per tant, el contingut d'aquest metall dipositat augmenta. Cal destacar que per realitzar una correcta interpretació de l'estat d'oxidació és necessari realitzar espectre d'alta resolució de cada element que es troba present en el revestiment, els més rellevants es presenten a la Figura 18 per poder diferenciar els tipus d'enllaços presents.

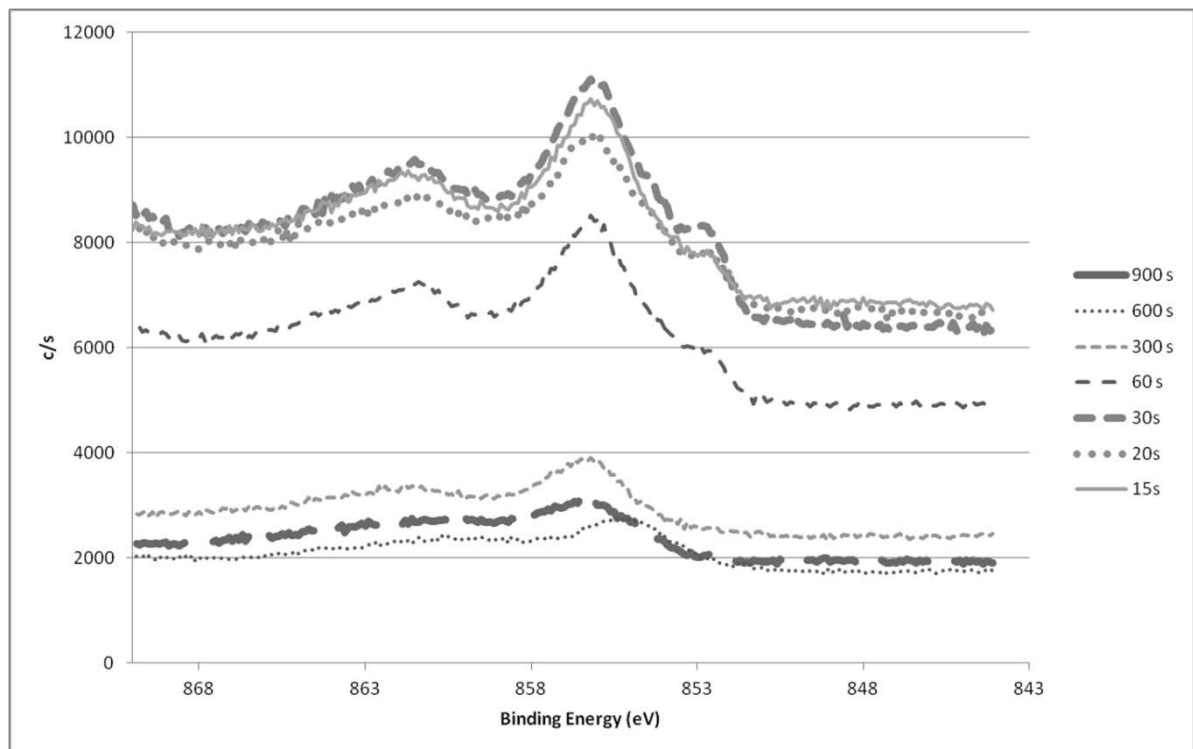


Figura 16. Espectres XPS generals de la col·lecció de mostres amb diferents temps d'electròlisi aplicat en la zona detectat el níquel.

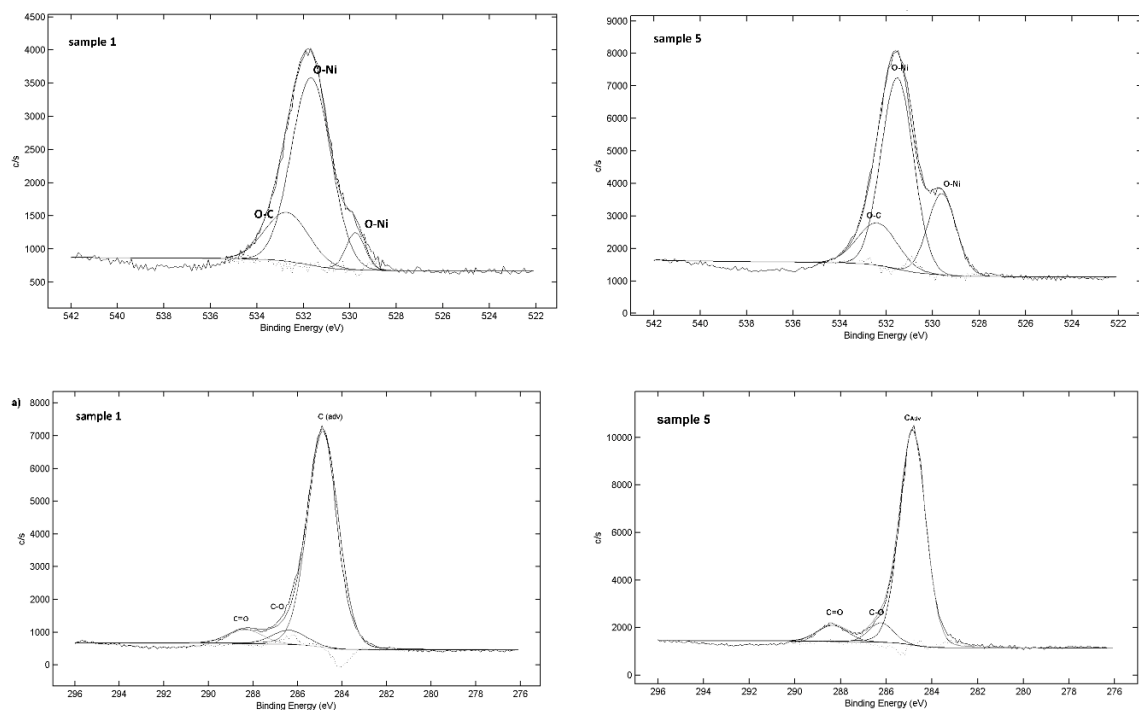


Figura 17. Espectres XPS d'alta resolució de l'oxigen (superior) i del carboni (inferior) en les mostres 1 i 5, 900 i 30 segons, respectivament.

El pic de 284,6 eV s'atribueix al C-1s i la seva deconvolució genera dos pics, el primer pic es troba a 288 eV i correspon al grup èster de l'àcid lauric [28,29] i el segon pic a 284 eV correspon al carboni de contaminació present durant l'anàlisi [29]. La deconvolució del pic d'oxigen 2s situat a 531.7 eV genera dos pics, l'energia d'enllaç del primer es situa a 529 eV i s'assigna a l'enllaç Ni-O, l'altre pic localitzat a 531 eV s'atribueix a la presència de Ni(OH)₂ [30]. Finalment, el pic localitzat a 711 eV correspon a Fe-2p_{3/2} i s'associa al substrat d'acer inoxidable 316L [31].

Aquests resultats confirmen els obtinguts per TOF-SIMS, la presència de níquel oxidat en el revestiment i el seu enllaç amb la molècula d'àcid lauric, no només com a enllaç Ni-O, sinó que també es presenta en forma d'hidròxid. També cal destacar la presència de níquel metàl·lic com a producte de l'electròlisi i que encara que de forma minoritària permet el creixement del revestiment en el seu conjunt.

5.4. ACER INOXIDABLE 304. EXPERIMENTAL.

En aquesta segona part del capítol, s'analitza l'obtenció d'acer inoxidable 304 superhidrofòbic mitjançant la mateixa reacció que en el cas de l'acer inoxidable 316L. Es caracteritzarà el mecanisme de formació, la variació del temps de reacció per reduir costos de producció i la influència en la superhidrofobicitat de la rugositat inicial del substrat. En concret, es produeixen els dos patrons de rugositat inicial que han estat favorables en hidrofobicitat en l'acer inoxidable 316L.

L'acer inoxidable 304 pertany al grup d'acers inoxidable austenítics com és el cas de l'acer 316L, la diferència principal és l'absència de Mo en la composició de l'acer 304.

Per tal d'observar aquesta microestructura, es preparen metal·logràficament tres mostres i s'ataquen químicament amb el reactiu de Marble [32], es tracta d'una dissolució 1:1 de HCl:H₂O amb 10 g de CuSO₄ i el temps d'aplicació en aquests casos va ser de 10 segons.

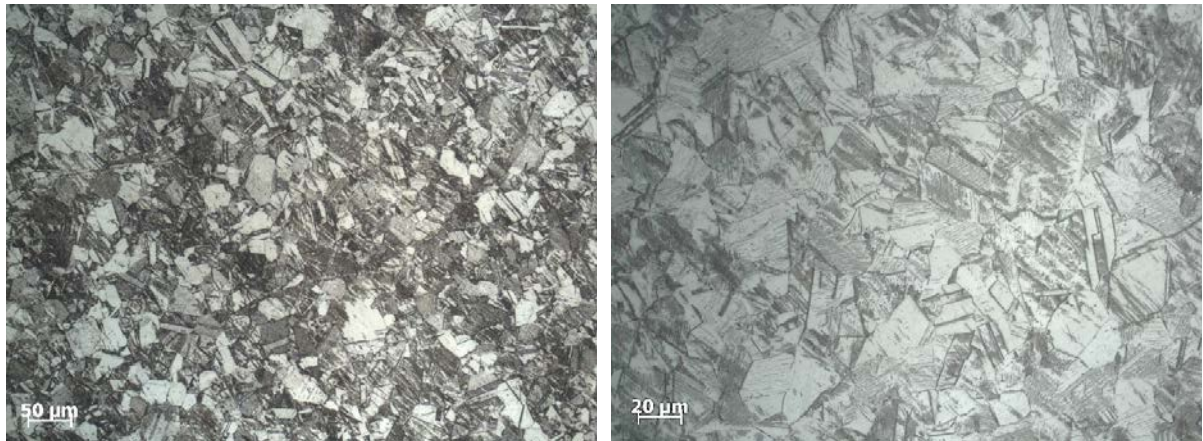


Figura 18. Micrografies realitzades sobre acer inoxidable 304 amb reactiu d'atac Marble.

La microestructura observada en la Figura 19 presenta grans d'austenita maclats, com a conseqüència de la recristal·lització en la recuita després del conformat en fred. El reactiu Marble ataca els límits de gra.

5.5. ACER INOXIDABLE 304. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

5.5.1 Obtenció de la superhidrofobicitat en substrats d'acer inoxidable 304.

La possibilitat de que la superhidrofobicitat es presenti en la superfícies dels dos acers inoxidable mitjançant el mateix procés és la primera suposició amb la qual s'inicia aquesta recerca. Per aquest motiu, es preparen una sèrie de plaques de 10x20x2 mm i es segueix el mateix procediment que en el cas de l'acer inoxidable 316L:

- Desbast consecutiu amb papers de SiC fins a grau P1200.
- Neteja amb immersió en bany d'ultrasons, primer en aigua desionitzada i a continuació en etanol. Assecat amb corrent d'aire.
- Es connecten dues mostres al potenciòmetre a 3 cm de distància entre elles i es fa servir una dissolució d'electròlit formada per 0.05M de NiCl_2 , 30 g/L d'àcid lauric en etanol. S'apliquen 30.0 V de voltatge i la intensitat de corrent és de 0.03 A, s'aplica aquest corrent durant 1000 segons.
- Immediatament, es submergeix el càtode primer en etanol i a continuació en aigua desionitzada. Cau part del revestiment negre que s'ha format. S'asseca a l'aire durant 10 minuts.

Es comprova la mullabilitat de la superfície dipositant gotes d'aigua desionitzada amb una xeringa. Les mostres són hidrofòbiques majoritàriament, però la zona on ha caigut el revestiment no permet que la gota rodoli, per tant, la manca d'adhesió del revestiment no permet obtenir una superfície homogènia. Aquesta mostra i l'ànode s'observen per microscòpia electrònica de rastreig. La Figura 20 permet observar la superfície del substrat desbastat amb les característiques ratlles realitzades durant el desbast i l'acció de l'electròlisi a la superfície de l'ànode on s'observa una superfície completament atacada per picada, l'oxidació de la superfície recorda a l'ànode de l'acer inoxidable 316L, però en aquest cas s'observa un major grau de reactivitat.

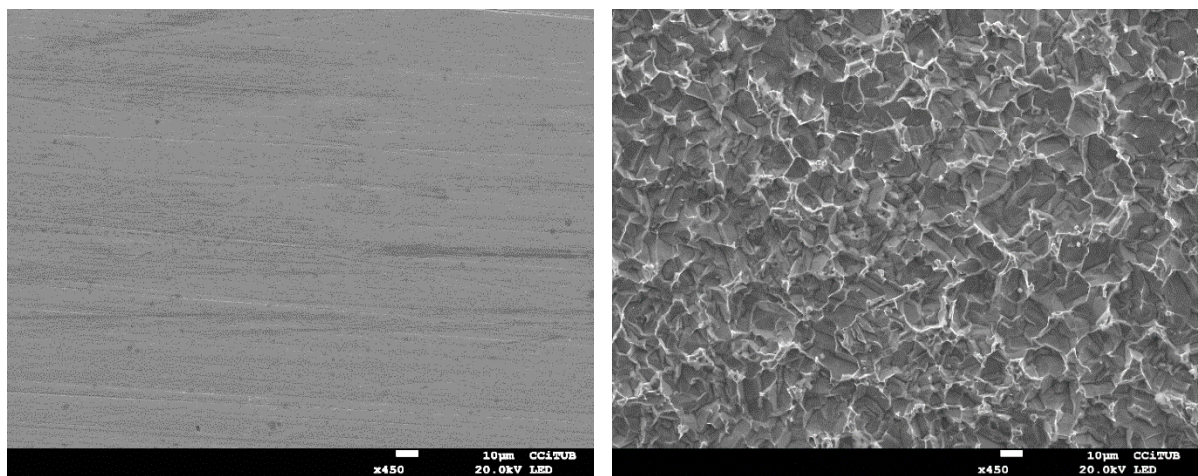


Figura 19. Micrografies SEM del substrat sense tractament d'electròlisi (esquerra) i de l'ànode després de realitzar 1200 segons d'electròlisi (dreta).

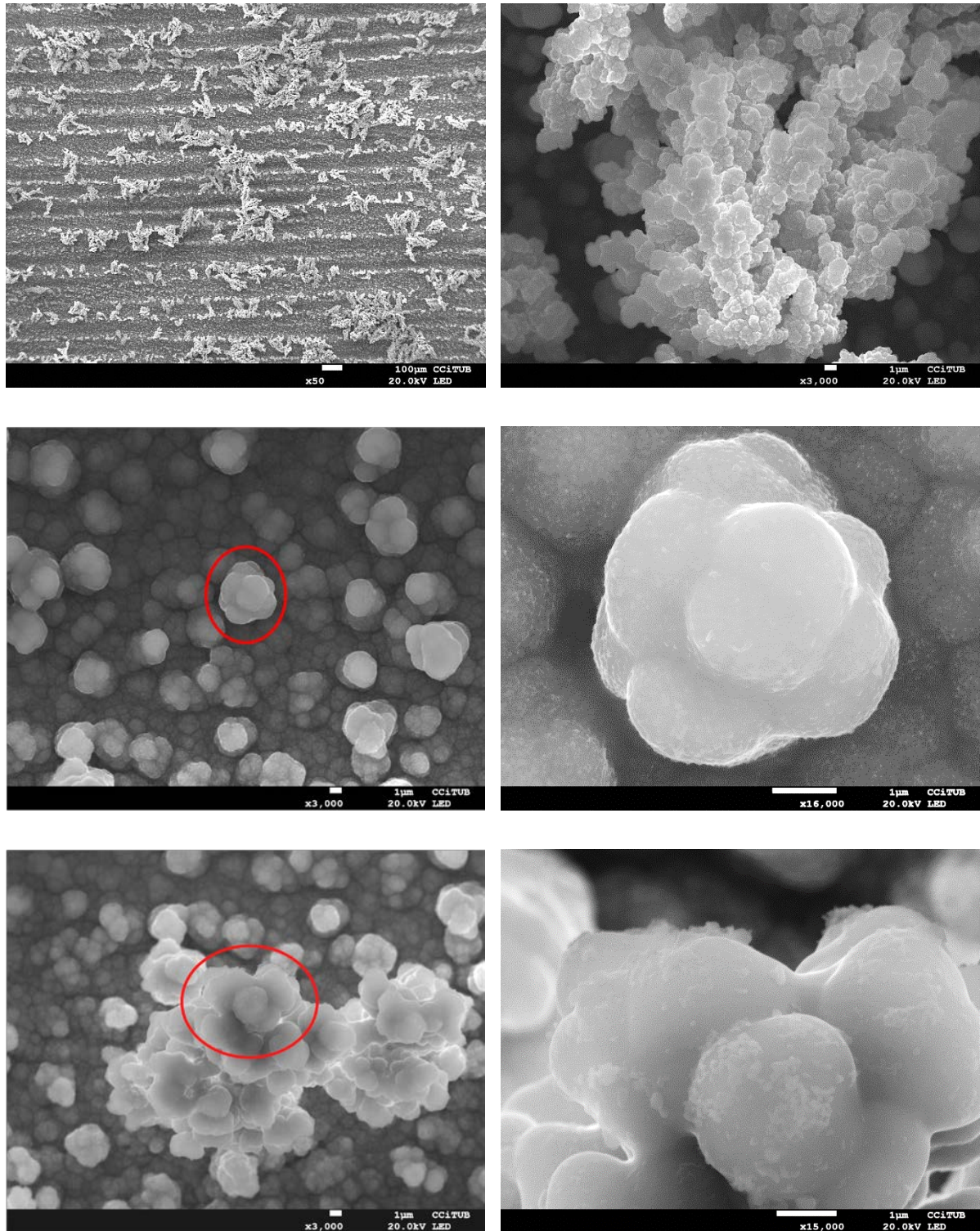


Figura 20. Micrografies SEM de la superfície del càtode, en la part superior esquerra s'observa a pocs augments i la resta de micrografies són detalls de les diferents zones presents amb la corresponent ampliació en la columna de la dreta.

La Figura 21 presenta les imatges més rellevants del càtode, l'observació a pocs augments permet distingir una gran acumulació de revestiment formant bandes que no corresponen a la direccionalitat del desbast, sinó a l'orientació en vertical de les mostres durant l'electròlisi, degut a que el desbast s'ha realitzat perpendicular a la

longitud de la mostra. L'observació d'aquestes bandes a major nombre d'augment permet identificar una microestructura d'illes similar a les observades en l'acer inoxidable 316. Les micrografies situades a la part inferior de la figura corresponen a les zones entre bandes, on hi ha hagut un menor creixement de les illes de revestiment i permeten observar illes de diferents mides, o fins i tot pilars aïllats. L'ampliació d'una illa i d'un pilar en la columna de la dreta a la Figura 20, permet observar l'elevada rugositat nanomètrica que es presenta en la superfície de les protuberàncies. En tots els casos, s'observa que el substrat ha estat completament recobert. Es realitza la mesura de l'angle de contacte estàtic amb gotes de 10 µL i el resultat és $143^{\circ} \pm 2$, per tant, podem considerar que aquesta superfície és hidrofòbica però cal que superi els 150° per considerar-se superhidrofòbica.

Donada la manca d'estabilitat del revestiment, es considera que l'agitació de la dissolució d'electròlit pot millorar l'accés dels reactius a tota la superfície del càtode, per tant es repeteix l'experiment mantenint constant totes les variables del procés i afegint agitació magnètica durant l'electròlisi per millorar l'homogeneïtat de l'electròlit, però les mostres obtingudes no són hidrofòbiques i tampoc millora l'adhesió del revestiment ni la uniformitat del mateix.

L'estratègia a seguir doncs, serà reduir el temps d'electròlisi per obtenir un revestiment més estable i mesurar l'angle de contacte per comprovar si aquest paràmetre influeix en la hidrofobicitat de la superfície. Les condicions del procés d'obtenció s'especifiquen en la Taula 8 on queda per definir el temps d'electròlisi que cal optimitzar.

Taula 8. Condicions del procés d'obtenció de superfícies hidrofòbiques en acer inoxidable 304.

Rugositat RMS	Neteja per ultrasons	Voltatge aplicat	Distància entre elèctrodes	Electròlit	Immersion	Assecat
0.29±0.02µm	1. aigua 2. etanol	30,0 V	3 cm	0.05M NiCl ₂ +30g/L àcid lauric en etanol	Etanol aigua	Aire, 10 minuts

Per tal de conèixer la robustesa del mètode de fabricació de superfícies superhidrofòbiques, cal saber si variant la rugositat inicial del substrat també es poden obtenir bons resultats en el revestiment. En aquest cas, es repeteix el mateix procediment de l'anterior apartat però desbastant el substrat fins a grau P800 (rugositat RMS de la superfície obtinguda de $0.48 \pm 0.02 \mu\text{m}$).

Totes les mostres realitzades presenten hidrofobicitat i un aspecte molt similar a les mostres realitzades amb desbast fins a grau P1200, es pot concloure que la preparació

superficial de les mostres d'acer inoxidable 304 ha de realitzar-se amb papers de desbast amb granulometria entre 15 i 22 micròmetres.

5.5.2 Optimització del procés d'obtenció de superfícies superhidrofòbiques.

Donat que 1000 segons d'electròlisi provoca un excés de revestiment que comporta poca adhesió al substrat, es redueix aquest temps d'electròlisi comprovant en cada cas que s'obtenen mostres hidrofòbiques i que el revestiment sigui homogeni i estable. Es realitzen una sèrie de mostres de mateixes dimensions que en l'apartat anterior (10x20x2 mm) amb el mateix procediment i amb diferents temps d'electròlisi (900 s, 800 s, 700 s i 600 s). La Figura 22 mostra les diferents superfícies creades, observades per microscòpia electrònica de rastreig.

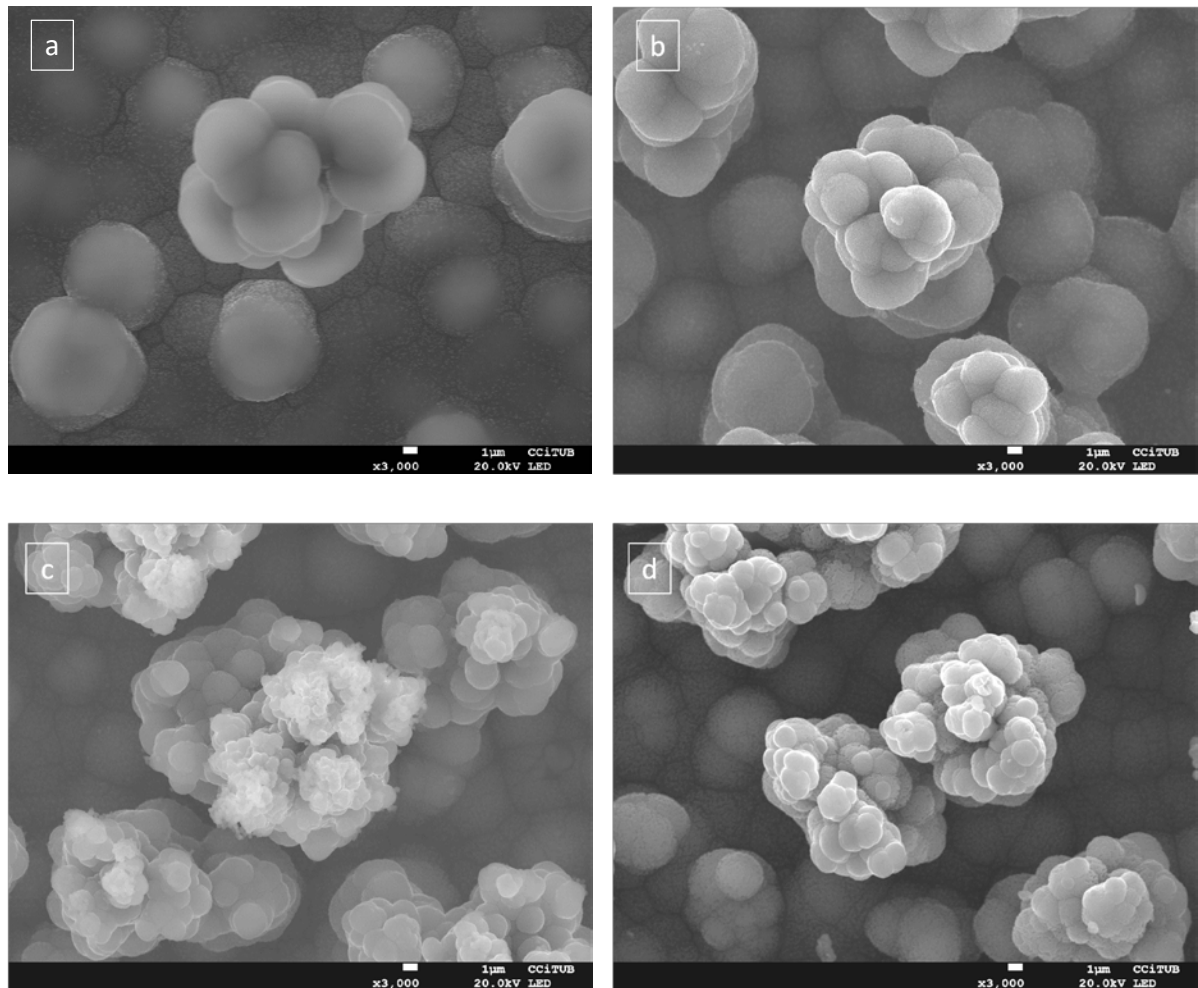


Figura 21. Micrografies SEM de les superfícies tractades amb diferents temps d'electròlisi, a) 900 s, b) 800 s, c) 700 s i d) 600 s.

En tots els casos, el revestiment ha cobert totalment el substrat i s'observa una relació directa entre la reducció en la mida de les protuberàncies que conformen les illes formades i la reducció del temps d'electròlisi, en el cas de la mostra amb major temps de creixement (900 s) les protuberàncies més grans presenten unes dimensions de 9

micròmetres de diàmetre aproximadament i aquestes es redueixen fins a 4 micròmetres en el cas de 600 segons. L'observació a majors augments de les protuberàncies també permet diferenciar-les, ja que passats els 700 segons de reacció on el creixement sembla accelerar-se, la rugositat d'aquesta disposició del revestiment es redueix. L'angle de contacte estàtic mesurat amb gotes de 10 μL ha augmentat al reduir el temps d'electròlisi en un 40%, ja que les superfícies amb 900 segons d'electròlisi mostren $142^\circ \pm 4$, un angle molt similar a l'obtingut amb 1000 s, però la superfície de 600 segons obté $151^\circ \pm 5$, per tant, aquesta mostra ja pot considerar-se superhidrofòbica, encara que l'elevada desviació de la mesura obliga a continuar reduint el temps de creixement del revestiment per obtenir la propietat amb dades més consistents.

Donat que tenim mostres superhidrofòbiques amb 600 segons de tractament i encara s'observen illes, es continua reduint el temps d'electròlisi fins que es perdi la hidrofobicitat. Es mesura l'angle de contacte (WCA) de cada tipus de mostra i els valors obtinguts es mostren conjuntament a les micrografies SEM de la corresponent imatge a la Figura 23. S'obtenen mostres superhidrofòbiques fins a 30 segons, les mostres amb només 20 segons d'electròlisi presenten valors de WCA de $147^\circ \pm 8$ on cal destacar que l'heterogeneïtat de l'àrea amb petits pilars desconnectats i amb una gran separació entre ells, provoca que la desviació estàndard d'aquesta mesura sigui tan àmplia encara que es considerin hidrofòbiques (el substrat és completament hidrofílic amb WCA de $87^\circ \pm 1$).

La superfície de la mostra amb 300 segons de reacció (Figura 23a) no mostra diferències significatives en morfologia i comportament hidrofòbic amb la mostra realitzada en 600s, encara que el temps de reacció s'hagi reduït en un 50% només s'ha produït una reducció de la mida màxima de les protuberàncies a 3,4 micròmetres. L'espectre EDS (Figura 23b) correspon a l'anàlisi de la Figura 23a, on destaca el pic corresponent al níquel i el carboni, detectant-se en menor quantitat l'oxigen i els components del substrat com és el ferro i el crom. Aquest espectre és igual en totes les superfícies des de 30 segons d'electròlisi fins als 900 segons, per tant, no sembla haver-se produït cap canvi substancial en els elements del revestiment, encara que cal recordar que l'anàlisi per EDS és un mètode semiquantitatiu i es fa necessari analitzar per altres tècniques amb major precisió per poder determinar la composició del revestiment que es genera durant la reacció d'electròlisi. En el cas de la superfície de la mostra amb creixement durant 200 segons (Figura 23c) ja s'observen zones on el creixement està en fase inicial i es poden veure les estructures fractals amb l'interior sense tancar, aquest fet contrasta amb la manca de detecció del substrat i que permet albirar que el mode de creixement d'aquest tipus de revestiment no és 3D únicament. Aquesta percepció queda completament descartada al observar les àrees de la resta de mostres amb menor temps de reacció (Figura 23e i f), ja que al reduir fins als 60 segons de reacció, on es presenta una clara superhidrofobicitat, el substrat és visible i el revestiment es caracteritza per pilars en diferents alçades, alguns interconnectats entre ells, amb protuberàncies de mides de l'ordre del micròmetre. Finalment la mostra superhidrofòbica amb menor temps per créixer el revestiment que es genera durant la reacció (30 s), mostra una morfologia similar a les dues mostres amb temps d'electròlisi

Capítol 5. Acers inoxidable superhidrofòbics.

immediatament superior, encara que la mida dels pilars s'ha reduït notablement i només petites agrupacions d'ells estan a l'ordre del 2-3 micròmetres.

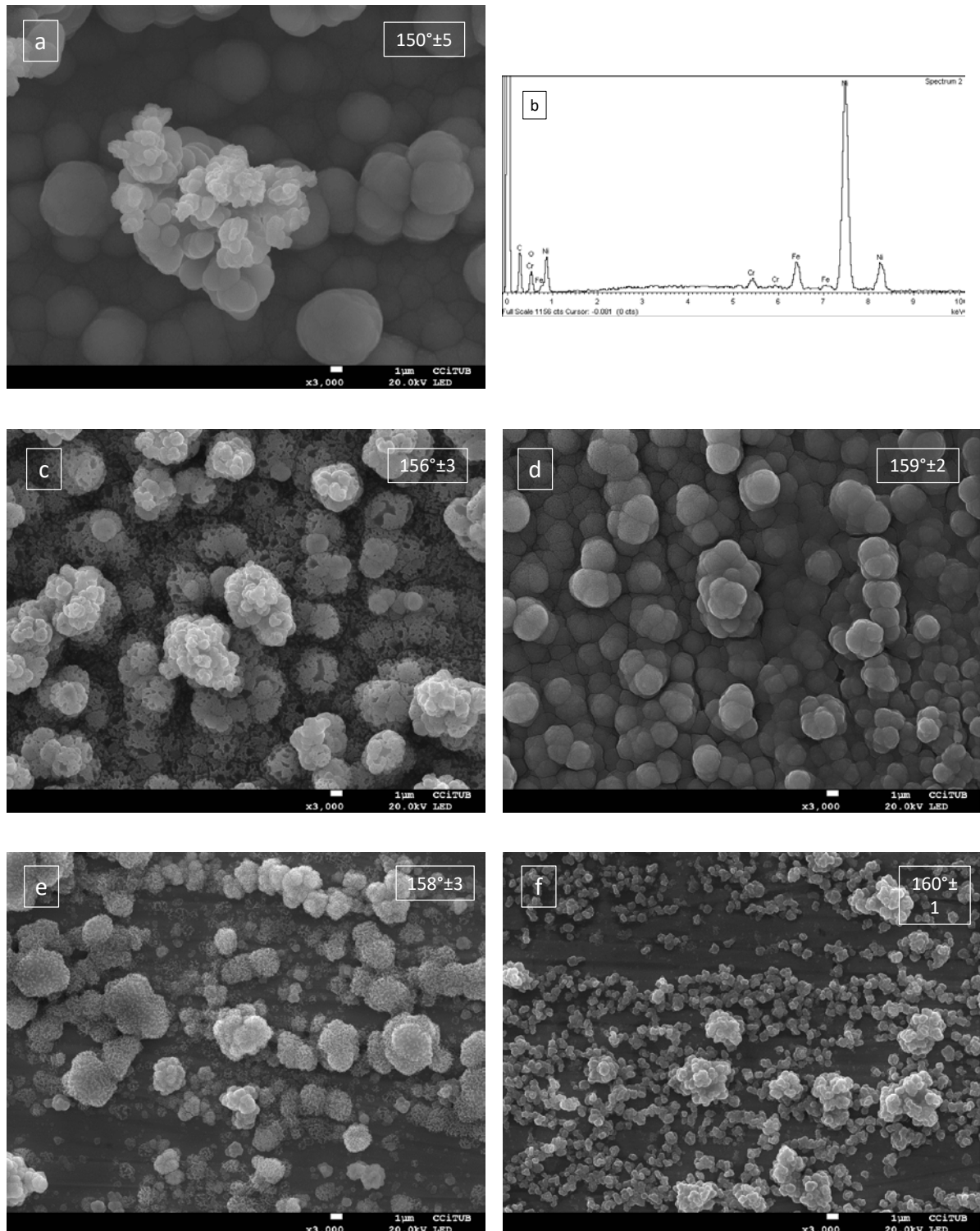


Figura 22. Micrografies SEM de les superfícies tractades amb temps d'electròlisi baixos, a) 300 s, b) espectre EDS corresponent a la micrografia a), c) 200s, d) 100 s, e) 60 s, f) 30 s, indicant l'angle de contacte estàtic (WCA) mesurat en gotes de $10\mu\text{L}$.

Donats aquests resultats es pot concloure que s'han obtingut satisfactòriament superfícies superhidrofòbiques amb temps de reacció entre els 200 segons i els 30 segons i que el revestiment que es genera durant la reacció segueix un model de creixement bàsicament en 3D o model de Volmer-Weber [12].

Aquest creixement consta de les següents etapes:

- A. S'inicia el revestiment amb la formació i creixement de pilars.
- B. Un posterior creixement en vertical i horitzontal d'aquests pilars aïllats. El creixement en horitzontal provoca que els pilars formin agrupacions anomenades illes.
- C. A continuació es produeix un creixement també de doble direccionalitat d'aquestes illes fins cobrir tota l'àrea superficial de l'acer inoxidable 304.
- D. Finalment, el creixement només es pot produir en vertical i aquest s'observa només en determinades illes.

Davant dels resultats obtinguts, el procés d'obtenció de mostres amb caràcter superhidrofòbic ha quedat acotat a:

- Desbast consecutiu amb papers de desbast de SiC fins arribar a la rugositat RMS de 0.29 micròmetres.
- Neteja exhaustiva amb immersió en ultrasons, en primer lloc amb aigua desionitzada i posteriorment en etanol. Assecat de les mostres.
- Connectar dues mostres de dimensions 10x20x2 mm, a un potenciòmetre, controlant que la separació entre totes dues sigui de 3 cm i estiguin perfectament enfrontades i submergir-les en la dissolució d'electròlit formada per 30 g/L d'àcid lauric i 0.05 M de NiCl₂ en etanol. Aplicar 30.0 V per un temps estipulat dins de l'interval 30-200 segons.
- Immediatament després, netejar la mostra connectada com a càtode primer en etanol i seguidament en aigua desionitzada.
- Deixar assecar les mostres durant 10 minuts.

5.5.3 Caracterització morfològica del revestiment superhidrofòbic.

1. Observació de la superfície per microscòpia electrònica de rastreig.

La principal caracterització de les superfícies ha estat realitzada en l'anterior secció, però un cop definides quines són les condicions òptimes per promoure superhidrofobicitat, es fa necessari observar a major detall les estructures formades amb temps compresos entre els 30 i els 200 segons, recollides a la Figura 24.

Les quatre diferents condicions de reacció generen dos tipus de morfologies diferenciades, una disposició de pilars amb protuberàncies de formes arrodonides i una altra disposició d'aquestes amb característiques granulars que recorden en major grau a les plantes de la família dels bròquils. Interpretant que les quatre superfícies són diferents estats de creixement del mateix revestiment, podem establir que el

creixement del revestiment té dues fases diferenciades: en una primera etapa, els pilars basen el seu creixement en augmentar la mida de les protuberàncies fins arribar al primer minut de creixement on comencen a tenir interaccions entre ells, com s'observa en la Figura 24c, formant illes de major mida amb una morfologia rugosa i a cobrir el substrat fins assolir l'estat que s'observa a la superfície amb 100 segons (Figura 24b), a partir d'aquest moment el creixement de les protuberàncies canvia a una morfologia més suavitzada. Evidentment, totes aquestes morfologies afavoreixen una de les màximes en el camp de la superhidrofobicitat, la generació d'espais on l'aire no permeti que l'aigua pugui tenir contacte físic amb la superfície sòlida.

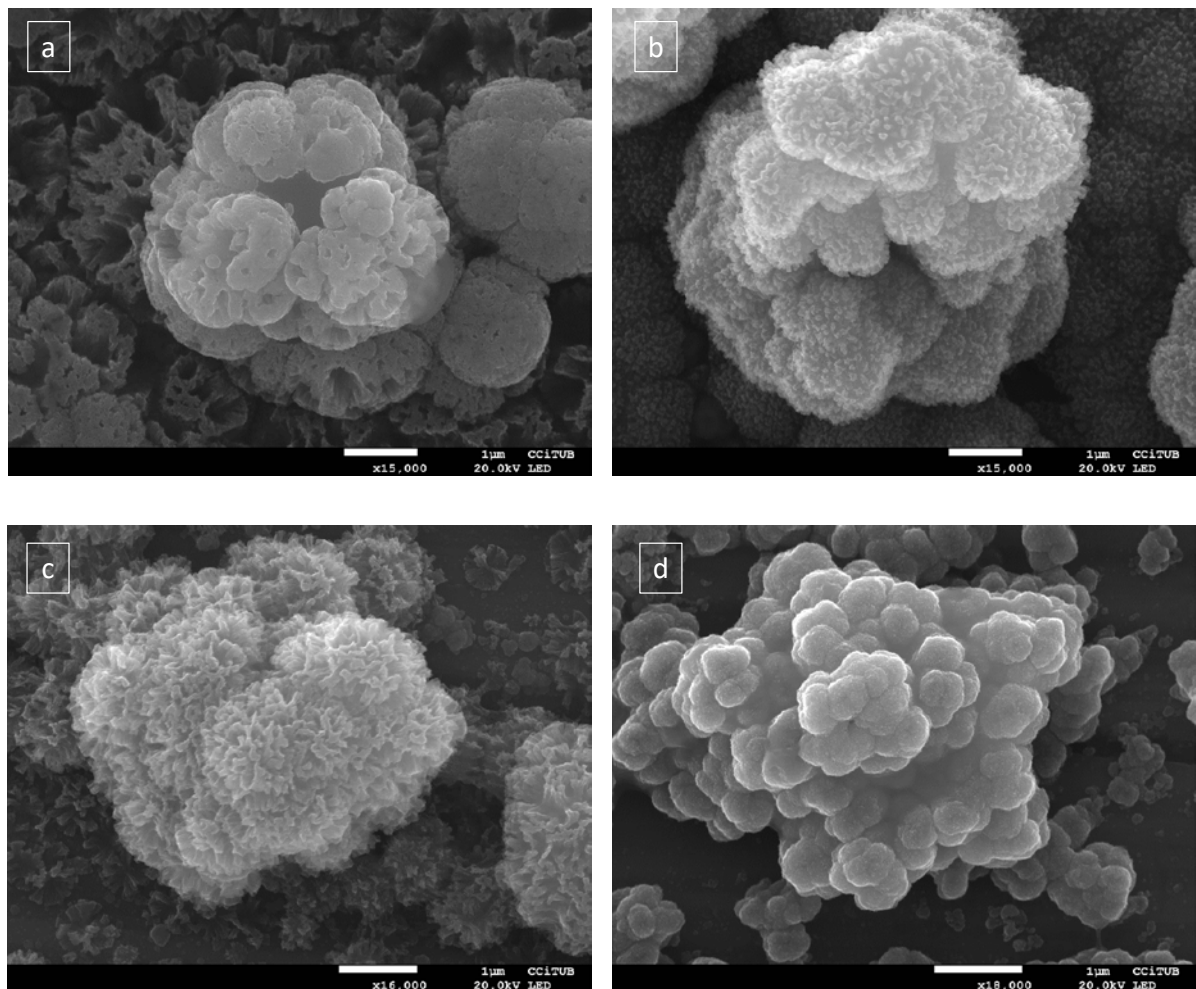


Figura 23. Micrografies SEM de les superfícies superhidrofòbiques a) 200 s, b) 100 s, c) 60 s i d) 30 s de reacció.

2. Observació de la superfície per microscòpia de força atòmica.

Les superfícies obtingudes presenten una morfologia fractal molt característica dels materials superhidrofòbics, per aquest motiu s'analitza per microscòpia de força atòmica per tal de mesurar la rugositat que presenten. Es mesuren àrees de $1 \mu\text{m} \times$

1µm i les imatges més representatives de cada mostra produïda es troben a la Figura 25.

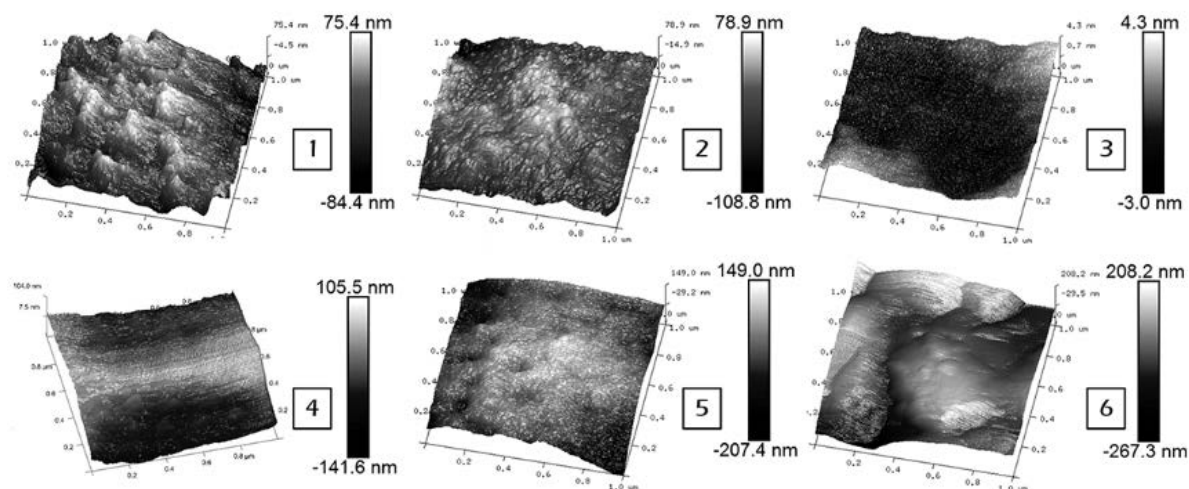


Figura 24. Imatges obtingudes per microscòpia de forces atòmiques (AFM) de mostres d'acer inoxidable 304 amb diferent temps d'electròlisi, 1- 900 s, 2- 600 s, 3- 300 s, 4- 100 s, 5- 60 s, 6- 30 s. Imatges obtingudes d'àrea 1µmx1µm.

Degut a la mida de l'àrea analitzada, a les mostres de major temps de creixement (corresponents a les imatges de la Figura 25, 1, 2 i 3) s'observa una protuberància, per aquest motiu s'obtenen valors de rugositats molt baixos, de l'ordre de 10 micròmetres de RMS. Destacaria la imatge 3 de la Figura 25, on s'observa la rugositat d'una protuberància que és molt homogènia amb un valor de RMS de 0.29 nm, encara que en la mateixa mostra es troben presents altres irregularitats amb rugositat de fins a 40 nm, tal com es recull a la Figura 26 esquerra. En canvi en les mostres on el creixement ha estat mínim, com en la imatge 6 de la Figura 25, es poden observar diferents pilars i això provoca un augment en la rugositat, encara que en cap cas, es supera el valor de 50 nm. Els valors de rugositat RMS calculats a partir de les imatges de microscòpia de força atòmica, es troben recollits en la Taula 9, corresponents a les superfícies de les mostres que es presenten a la Figura 25.

Taula 9. Rugositat mesurada per microscòpia de força atòmica en superfícies de l'acer inoxidable 304 tractades amb diferents temps d'electròlisi

Mostra d'acer inoxidable 304 amb diferent temps d'electròlisi	900s	300s	100s	60s	30s
RMS/nm	9±2	0.29±0.02	24±7	30±6	41±9

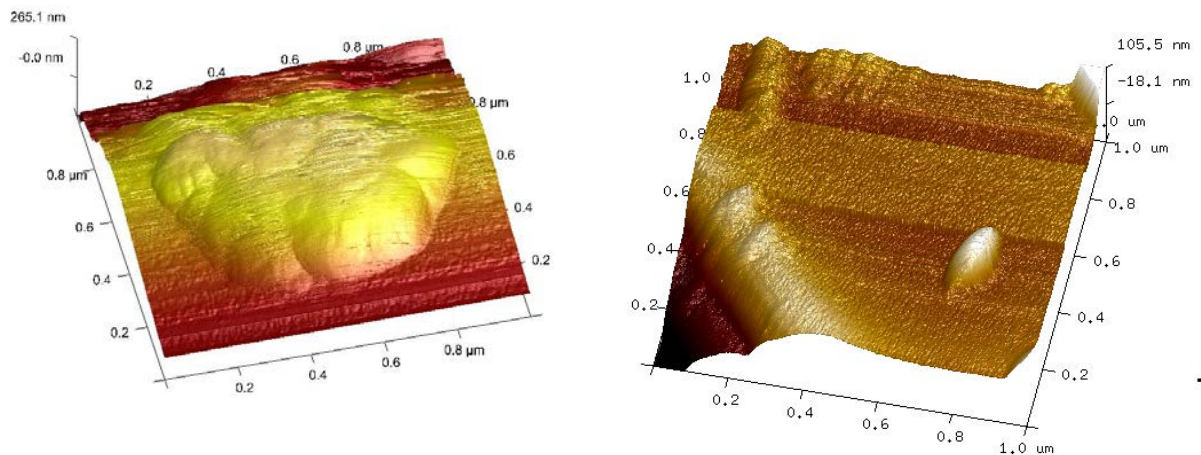


Figura 25. Imatges per microscòpia de força atòmica d'una protuberància de la mostra amb 300 segons d'electròlisi (esquerra) i d'una mostra amb 100 segons (dreta).

Les mostres on el temps de reacció ha permès que les illes, un cop han recobert completament la superfície del substrat, puguin créixer verticalment, tal com s'ha observat per microscòpia de força atòmica i per microscòpia electrònica de rastreig, corresponen a aquelles mostres realitzades amb temps d'electròlisi superiors als 200 segons. S'ha pogut mesurar l'alçada d'aquestes illes, amb valors compresos entre els 30 i els 42 nanòmetres, i tal com s'observa a la Figura 27 on es distingeix perfectament la seva morfologia d'agrupació columnar.

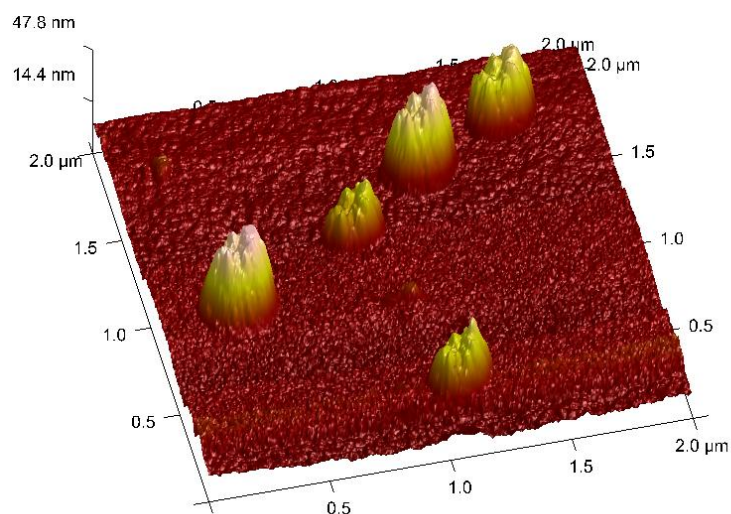


Figura 26. Imatge obtinguda per microscòpia de força atòmica on s'observen diferents pilars en la mostra amb 300 segons d'electròlisi.

La microscòpia de força atòmica permet mesurar el mòdul d'elasticitat de zones amb dimensions molt reduïdes, tal com s'ha caracteritzat per l'alumini i per l'acer inoxidable 316L, el revestiment superhidrofòbic té un contingut orgànic que redueix el mòdul de Young a valors de centenars de MPa, allunyant-se dels valors habituals dels acers que es troben en l'ordre dels 200 GPa en la sèrie 300 [1]. Els valors de mòdul de Young mesurats en les mostres es mostren a la Taula 10.

Taula 10. Mòdul d'elasticitat mesurat per AFM a les mostres d'acer 304 amb revestiments realitzats a diferents temps d'electròlisi, també s'indica la mullabilitat de les mostres, on HF correspon a hidrofòbica i SH a superhidrofòbica.

t electròlisi/s	900	300	100	60	30
E/MPa	382±77	131±18	392±38	169±40	263±16
Mullabilitat	HF	HF	SH	SH	SH

En les mostres on el revestiment no cobreix totalment la superfície del substrat, són mostres on el temps d'electròlisi no ha superat els 60 s, es troben els valors més baixos del mòdul de Young, degut a la naturalesa orgànica del revestiment i a la disposició en pilars, en canvi, s'observa un augment d'aquest en les mostres on el revestiment ja ha cobert totalment la superfície, degut a que l'empaquetament de la capa de revestiment que recobreix la superfície i les illes que creixen en vertical, és més compacte. Aquest comportament segueix la mateixa tendència que en el cas de l'acer inoxidable 316L, tal com s'espera si es formen els mateixos compostos.

5.5.4 Anàlisi de la composició del revestiment.

Tal com s'ha analitzat l'acer inoxidable 316L superhidrofòbic, és necessari conèixer quins són els productes de reacció que es generen al llarg de la reacció d'electròlisi. Amb la finalitat de comparar els dos acers, s'utilitzen les mateixes tècniques per identificar la composició del revestiment. S'analitza la composició del revestiment generat en primer lloc per espectroscòpia d'ions secundaris amb detector de masses moleculars tipus *Time-of-Flight* (TOF-SIMS) i, en paral·lel per espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS).

TOF-SIMS s'utilitza per analitzar els productes d'una reacció en estat sòlid i, per evitar interferències del propi revestiment, s'analitzen dues àrees de 50x50 µm d'una mostra d'interès, però que presenti el menor gruix. També s'analitza el substrat d'acer inoxidable per tenir una referència. En aquest cas es va decidir analitzar la mostra on s'ha realitzat 30 segons de tractament d'electròlisi (els espectres d'ions positius i els espectres d'ions negatius es presenten en l'Annex2). La Figura 28 mostra una part de major interès de l'espectre de masses obtingut.

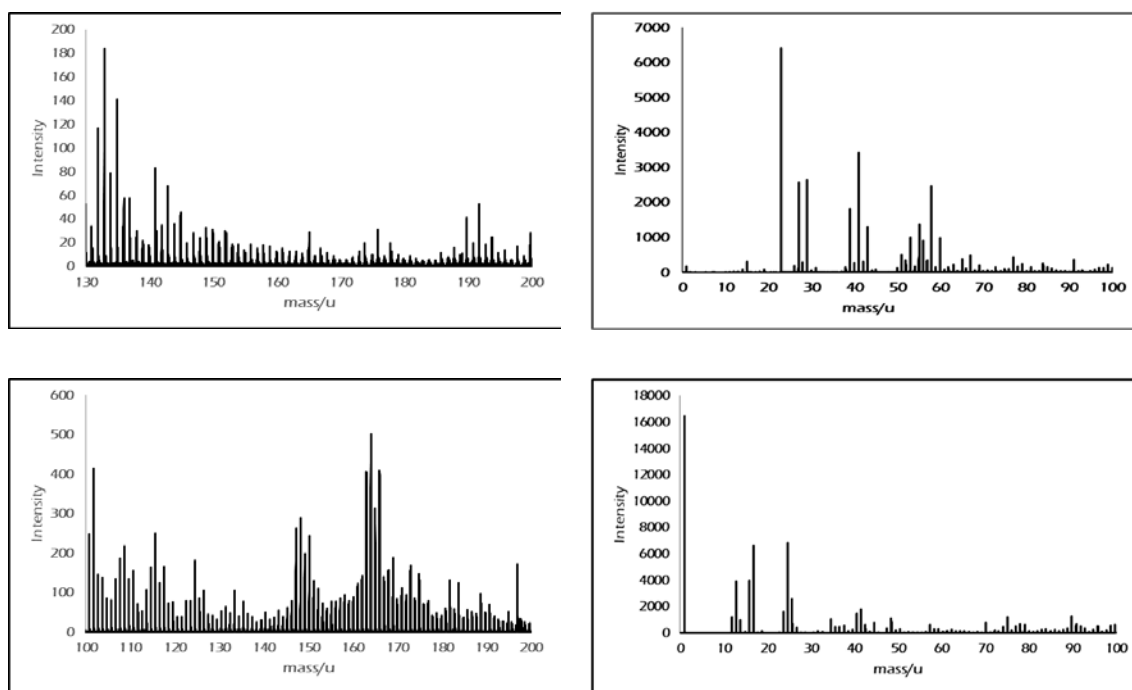


Figura 27. Espectres TOF-SIMS realitzats sobre la mostra amb 30 segons d'electròlisi, espectre positiu, part superior i espectre negatiu a la part inferior.

La interpretació d'aquests espectres és molt complexa i l'estudi es va iniciar fent la hipòtesi de que el revestiment està format per les mateixes espècies que en les mostres superhidrofòbiques d'acer inoxidable 316L, i tal com es va analitzar l'acer inoxidable 316L, es van identificar algunes combinacions iguals a la bibliografia consultada [26,27]:

L'espectre positiu (Figura 28 a i b) conté els següents pics identificats:

-En la Figura 28b, els senyals a 41 i 43 unitats de massa corresponen als fragments C_3H_5 i C_3H_7 , respectivament; els pics a 53 i 57 unitats identificats com C_4H_5 i C_4H_9 , respectivament i a 58 unitats un pic que correspon al níquel.

-En la Figura 28a el pic $[M+Na]$ de 223 unitats, molt important ja que M correspon a la massa molecular de l'àcid lauric. El pic $[M+H-(H_3C-COOH)]^+$ de 141 unitats i el pic $[M+Na-(H_3C-COOH)]^+$ de 163 unitats. El pic $[M+Na-(COOH)]^+$ de 178 unitats. El pic de 165 unitats s'assigna a $(CH_3(CH_2)COONi(OH)_2)^+$, i finalment, el pic de 280 unitats que correspon a la molècula $[(Na(CH_2)_{11}COO-Ni)]^+$.

L'espectre negatiu (Figura 28c i d) s'identifiquen les següents senyals:

-En la Figura 28d s'identifiquen els pics de l'hidroxil a 17 unitats, els fragments C_2H (25 unitats), C_2HO (41 unitats).

-En la Figura 28c, el pic a 100 unitats correspon a la unió entre el fragment de massa 41 unitats i el níquel (C_2H_2ONi) i quan s'addiciona una molècula de lauric s'identifiquen els senyals 298, 299, 300 i 301, corresponents als fragments $[CH_3(CH_2)_{10}COO-NiO-C_2H]$, $[CH_3(CH_2)_{10}COO-NiO-C_2H_2]$, $[CH_3(CH_2)_{10}COO-Ni-C_2H_3]$, $[(CH_3(CH_2)_{10}COO-NiO-$

C₂H₄]. Els pics corresponents a masses moleculars 165, 166 i 168 dels òxids i hidròxids de níquel, NiO(OH)NiO, Ni(OH)₂NiO i [CH₃COO-Ni(OH)₃].

En la Figura 28b es troba el pic de 23 unitats que correspon al sodi, aquest element és una contaminació habitual de la tècnica, que es combina amb les senyals dels fragments i dificulta la identificació dels espectres.

Un cop s'han interpretat el màxim nombre de pics existents, es pot concloure que el revestiment està format per, com a mínim, àcid lauric enllaçat a un àtom de níquel i aquest níquel es troba formant part d'un hidròxid, encara que no es descarta que també hi puguin haver parts d'aquest compost, ja que la pròpia tècnica d'anàlisi trenca els compostos, per tant no es pot saber si en origen ja es trobaven o només són producte de la radiació.

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X ens permet detectar l'estat d'oxidació de les espècies presents en el revestiment i ens pot ajudar a saber quants tipus d'enllaç amb el níquel hi ha. S'han analitzat les superfícies de set mostres amb temps d'electròlisi entre 900 i 30 segons per poder comparar els espectres entre elles, la Figura 29 conté l'espectre d'alta resolució de totes elles de la zona de l'espectre on es detecta el níquel.

En primer lloc, es detecten dos comportaments diferenciats. En els espectres corresponents a mostres amb temps de reacció menor a 200 segons podem observar tres pics, en canvi al augmentar el temps de reacció, els senyals a 852 eV i 861 eV aproximadament, desapareixen:

- El pic a 852 eV s'atribueix a l'orbital 2p_{3/2} del níquel metàl·lic, aquest pot provenir de la composició del substrat d'acer i com a producte de la reacció d'electròlisi, els resultats obtinguts a l'acer inoxidable 316L són molt similars. És pot observar com la intensitat d'aquest pic augmenta al reduir-se el temps de reacció. Aquest fet ens indica que aquesta senyal prové del níquel contingut al substrat, donat que el substrat no està recobert en les mostres amb menor temps de reacció i que el contingut de níquel provinent de la reacció ha de ser molt minoritari, degut a que el càlcul estimat de formació de níquel metàl·lic en l'apartat 5.2.2. era per reaccions de 900 segons.
- La detecció del pic satèl·lit a 861 eV aproximadament, es fa més visible en les mostres menys recobertes degut a la manca de solapament de senyals per la reducció de gruix del revestiment, aquest fet afecta de la mateixa manera a tots els pics.

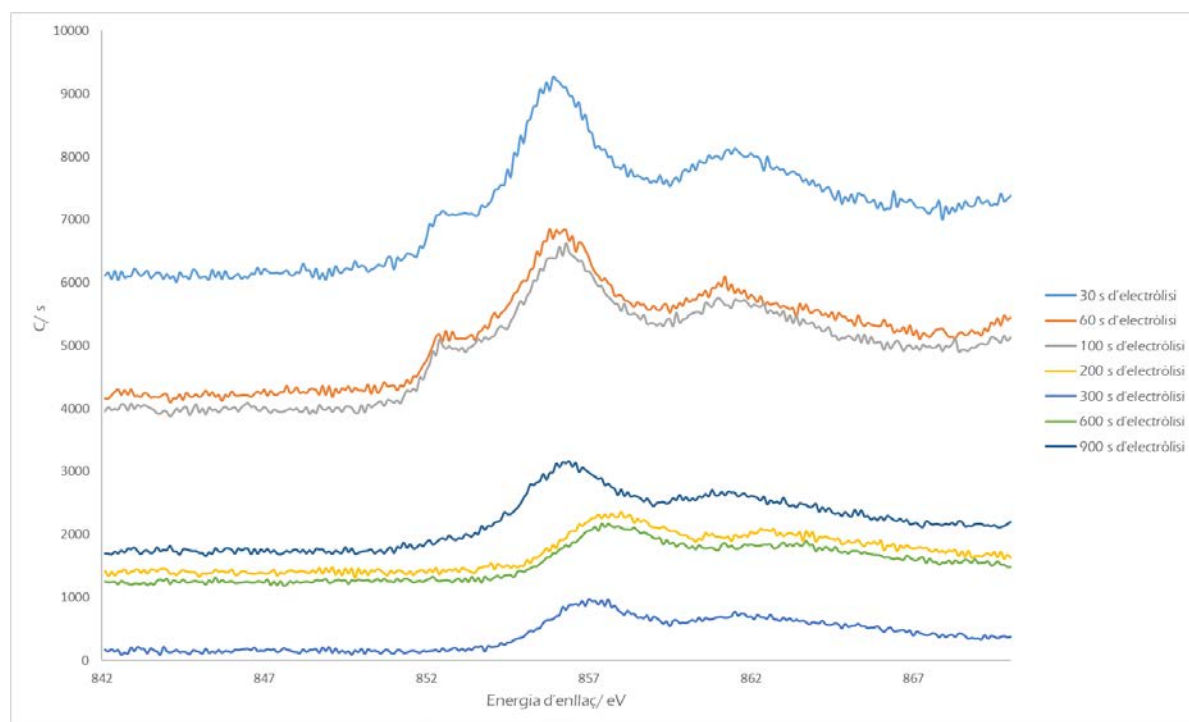


Figura 28. Espectres d'alta resolució del níquel per XPS de mostres d'acer amb diferents temps d'electròlisi.

El pic de níquel detectat a 856 eV aproximadament, té un major eixamplament de banda al augmentar el gruix de revestiment i, a més, el pic es desplaça a energies majors. Aquest fet es deu a que l'entorn químic afecta a l'energia d'enllaç. En aquest cas s'estudia l'energia d'enllaç corresponent al níquel oxidat i l'efecte d'atracció pels electrons de l'oxigen que provoca un augment de l'energia d'enllaç de l'orbital $2p^{3/2}$ de 855.9 a 857.5 eV, com a màxim. Aquest desplaçament es relaciona amb una major quantitat de níquel enllaçat a àtoms d'oxigen i a la naturalesa d'aquest enllaç níquel-oxigen. Segons la bibliografia consultada [33], l'efecte d'aquest oxigen és augmentar les energies d'enllaç, en major grau en els hidròxids (es troben al voltant dels 856,6 eV) que en els òxids (es troben al voltant dels 854,5 eV).

Resumint, l'estudi de la banda d'enllaç del níquel per XPS en les diferents mostres realitzades, permet corroborar els resultats per TOF-SIMS i poder assegurar que el revestiment està format per molècules de "laureat de níquel hidròxid", és a dir $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-Ni}(\text{OH})]$ i es descarta la presència de níquel enllaçat a dues molècules d'àcid lauric en les mostres millors analitzades que són les mostres amb menor temps d'electròlisi.

Una representació de dos espectres d'alta resolució es presenten a la Figura 30, per poder diferenciar els tipus d'enllaços presents del carboni i de l'oxigen en dues mostres amb temps de creixement molt diferent, 30 i 900 segons.

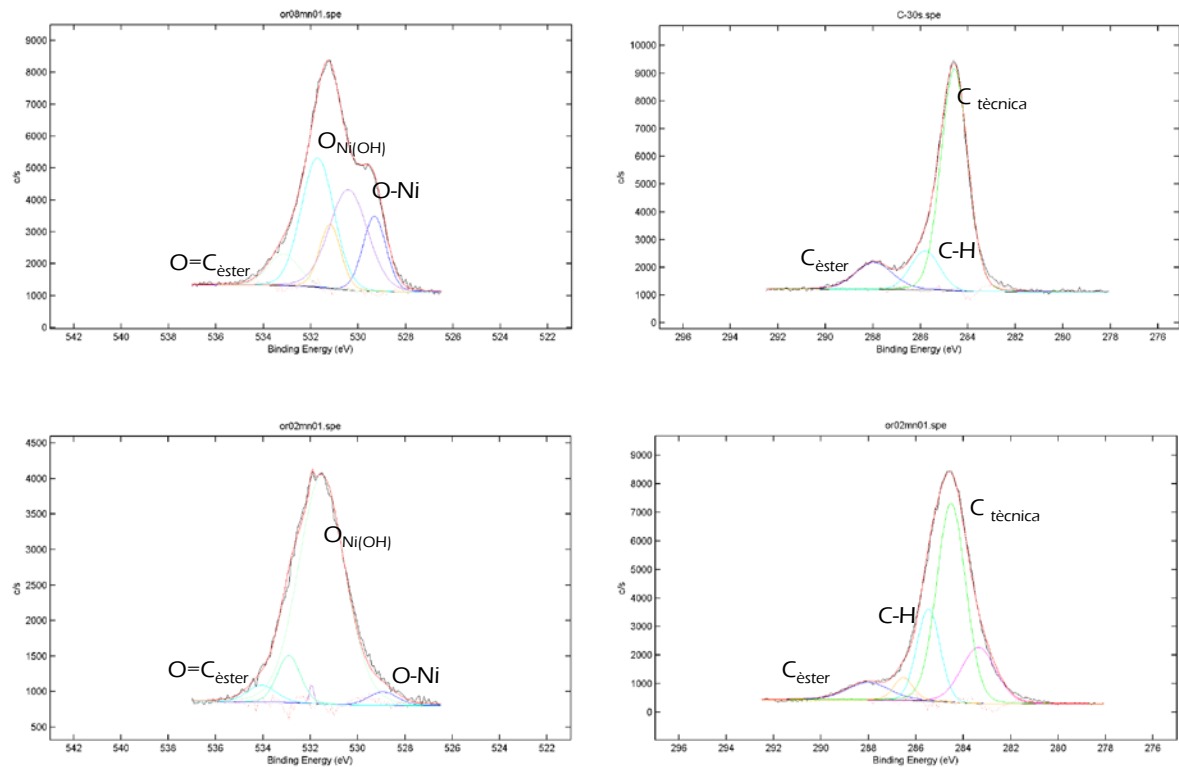


Figura 29. Espectres XPS d'alta resolució del C1s (dreta) i O1s (esquerra) corresponents a les mostres amb 30 (part superior) i 900 segons (part inferior).

Els espectres de carboni de totes les mostres són molt similars, en el cas de la mostra amb temps d'electròlisi menor, el pic de 284,6 eV s'atribueix al C-1s i la seva deconvolució genera tres pics, el primer pic es troba a 287,96 eV i correspon al grup èster de l'àcid lauric [28,29], el segon pic a 284,6 eV correspon al carboni present durant l'anàlisi [29] i el tercer pic a 285.8 eV assignat a la senyal C-H de la cadena hidrocarbonada, en el cas de la mostra amb major temps de creixement del revestiment, s'observen els mateixos tres pics, encara que també apareixen contribucions d'altres senyals en l'entorn dels diferents carbonis a la cadena del laureat.

Els espectres d'oxigen presenten major diferències, degut a que les diferents senyals són més diferenciables al reduir el revestiment, les deconvolucions del pic d'oxigen 1s genera diferents pics, l'energia d'enllaç del primer es situa a 529.3 eV i s'assigna a l'enllaç Ni-O, l'altre pic localitzat a 531.7 eV s'atribueix a la presència de Ni(OH)₂ [30] i el pic a 533.2 eV correspon al carbonil de l'èster laureat.

Aquests resultats confirmen els obtinguts per TOF-SIMS, la presència de cations de níquel en el revestiment i el seu enllaç amb la molècula d'àcid lauric, no només com a enllaç Ni-O, sinó que també es presenta en forma d'hidròxid. També cal destacar la presència de níquel metàl·lic com a producte de l'electròlisi i que encara que de forma minoritària permet el creixement del revestiment en el seu conjunt.

5.6. CONCLUSIONS PARCIALS

- S'han obtingut superfícies superhidrofòbiques de dos acers inoxidable per reacció d'electròlisi d'una dissolució de 30g/L d'àcid lauric i 0.05 M de NiCl₂ en etanol.
- Obtenir superhidrofobicitat en la superfície dels acers ha estat possible pel coneixement de la superfície prèvia a la reacció d'electròlisi on és necessari una activació prèvia mitjançant un desbast que produeix una rugositat RMS de 0.29±0.02 µm.
- L'interval de temps d'electròlisi entre 300 i 30 segons assegura uns resultats òptims en superhidrofobicitat amb valors d'angles de contacte màxims amb 30 segons d'electròlisi en ambdós cassos, 160° en el cas de l'acer 304, i 175° en el cas de l'acer inoxidable 316L, per un procés ràpid, senzill, fàcilment industrialitzable i que no implica compostos fluorats, per tant, es considera un procés *ecofriendly*.
- S'ha identificat el model de creixement del revestiment generat, consisteix en un model 3D o de Volmer-Weber, on el component original és el pilar i el creixement d'aquests pilars en vertical i horitzontal acaben formant illes, finalment les illes es saturen fins cobrir completament l'àrea del substrat, per continuar creixent en vertical, encara que l'estabilitat del revestiment empitjora i augmenta la mullabilitat de la superfície.
- El revestiment està format per laureat de níquel i laureat d'hidròxid de níquel en ambdós acers, i es corroboren els valors del mòdul d'elasticitat similars mesurats.
- El mecanisme de reaccions proposat en base als resultats obtinguts i la identificació de les diferents espècies, presenta, en una primera etapa, una reacció redox principal on es forma níquel, dipositant-se al càtode d'acer i s'oxida el ferro i el crom de l'ànode(1), en una segona etapa encara que simultània a la primera, el catió níquel reacciona amb l'àcid lauric i es diposita al càtode on ja es troben els nuclis de níquel com a iniciadors del creixement del revestiment, on es forma el compost de laurat de níquel i laureat d'hidròxid de níquel.
- Les concentracions de reactius i les condicions d'electròlisi permeten reutilitzar la dissolució d'electròlit amb la màxima seguretat durant 3 cicles consecutius.
- S'ha establert una relació directa entre la posició del material a recobrir dins de la cubeta d'electròlisi i la direccionalitat de creixement del revestiment, per tant, el disseny del procés d'electròlisi defineix la direccionalitat del revestiment.

5.7. DIFUSIÓ DE RESULTATS

Els resultats obtinguts per l'acer inoxidable 316L d'aquest capítol han estat publicats en la revista Materials Characterization amb el títol:

Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel, Escobar, A.M., Llorca-Isern, N., Rius-Ayra, O., Materials Characterization (2016) 111 162-169.



Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel

Ana M. Escobar^a, Nuria Llorca-Isern, Oriol Rius-Ayra

^aCFM Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 04 May 2015
Received in revised form 20 October 2015
Accepted 04 November 2015
Available online 2 December 2015

Keywords:
Superhydrophobicity
Stainless steel
Coating
Chemical reaction
Self-cleaning
Hierarchical structure

ABSTRACT

This study develops a rapid method to confer superhydrophobicity on 316L stainless steel surfaces with an amphiphilic coating such as oleic acid. The highest contact angle (supercontacting (SC)) was obtained after forming hierarchical structures with a non-oxigen electrolyte by electrochemical process. Our goal was to induce superhydrophobicity directly on 316L stainless steel substrates and to evaluate which molecules cause the effect. The superhydrophobic behaviour is analysed by contact angle measurements, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The growth mechanism is analysed using FE-SEM, TPO-SIMS and ICP-AES in order to determine the molecules involved in the reaction and the growth. The TPO-SIMS analysis revealed that the Ni^{2+} ions react with oleic acid to create an oxide on the stainless steel surface. © 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Superhydrophobic surfaces, with extremely high water contact angles (CA) of more than 150° are of special interest due to their various anti-adhesive and self-cleaning properties [1]. A closely related phenomenon in nature is the lotus effect, which refers to surfaces that are difficult to wet. Recent studies demonstrate that the superhydrophobicity of lotus leaves principally results from the presence of binary structures at both the micrometre and nanometre scales together with the low-energy waxy-like materials on the surfaces [2]. Materials with similar properties to those of the lotus leaf structure are very useful in several areas, such as the aeronautical industry [3,4] and civil engineering [5], so many methods have been developed to mimic the lotus leaf structure. Metals are very important and irreplaceable engineered materials in many industrial fields. Stainless steel is one of the most common metals in alloys; it is widely used in industry due to its good mechanical workability and anticorrosion properties. Nevertheless, fabrication of superhydrophobic stainless steel has remained relatively unachieved compared to other metals such as zinc, copper or aluminium [6–10]. (See Schemes 1 and 2.)

The wettability of solid substrates is known to be dependent on both their chemical composition and their topographic structure, either lowering the surface energy with different molecules [11,12] or increasing surface roughness (through techniques such as sand-blasting [13], chemical etching [14] or grinding processes), reduces the affinity of

water drops to the surface. Combining the appropriate surface roughness and low surface energy material leads to artificial superhydrophobic surfaces inspired by the lotus leaf [15], rose petal [16], leg of the water spider [17] and other natural surfaces with self-cleaning and water-repellent properties [18]. Until now, techniques to fabricate superhydrophobic stainless steel surfaces have been limited because they require special equipment, complex processes or a considerable period of time; this is the case with the sol-gel process, chemical vapour deposition, laser treating and anodization [19–25]. Consequently, there is a need to develop a simple and rapid method for conferring superhydrophobicity on stainless steel surfaces, as could be envisaged through electrolytic coating at room temperature [26]. Here, in order to reduce the reaction time and simplify the procedure, we propose a two-step process: the initial step is to grind the 316L stainless steel surface to increase surface roughness, and the second, to reduce the surface energy of the substrate by electrodeposition of a metal-fatty acid. Superhydrophobicity is produced by the chemical reaction between nickel ions and oleic acid on a 316L stainless steel surface. The present study has three main objectives: to identify the molecules responsible for superhydrophobicity, the mechanism by which superhydrophobicity is produced, and consequently the influence of variables such as reaction time on the proposed processing method. We use time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques to identify the molecules involved in the growth step, by paying close attention to the analysis of the mechanism by which the chemical reaction proceeds.

^{*} Corresponding author.

http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.11.036
0254-0609/© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

- Factor impacte l'any de publicació (2016) de 2.714 (Journal of Citation Reports)

Q1 (posició)

Nº de cites en data 06-09-2018 = 3

5.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] ASM International Committee, ed., VOLUME 1. Properties and selection: Irons steels and high performance alloys, in: ASM Handb., ASM International, USA, 1993. doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201.
- [2] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, Island growth in electrodeposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 443001. doi:10.1088/0022-3727/44/44/443001.
- [3] Z. Chen, L. Hao, M. Duan, C. Chen, Electrodeposition fabrication of Co-based superhydrophobic powder coatings in non-aqueous electrolyte, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* (2013). doi:10.1007/s00339-012-7263-1.
- [4] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009. http://cataleg.ub.edu/record=b1952219~S1*cat (accessed February 9, 2018).
- [5] V.S. Bagotskii, *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd ed, Wiley-Interscience, New Jersey, 2006. http://cataleg.ub.edu/record=b1753025~S1*cat (accessed February 9, 2018).
- [6] Y. Hu, Y.-H. Shi, X.-Q. Shen, Z.-M. Wang, Microstructure, Pitting Corrosion Resistance and Impact Toughness of Duplex Stainless Steel Underwater Dry Hyperbaric Flux-Cored Arc Welds, *Materials* (Basel). 10 (2017) 1443. doi:10.3390/ma10121443.
- [7] G.S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2186. doi:10.1149/1.1838615.
- [8] J.L. Cardoso, A.L. Silva Nunes Cavalcante, R.C. Araujo Vieira, P. de Lima-Neto, M.J. Gomes da Silva, Pitting corrosion resistance of austenitic and superaustenitic stainless steels in aqueous medium of NaCl and H₂SO₄, *J. Mater. Res.* 31 (2016) 1755–1763. doi:10.1557/jmr.2016.198.
- [9] M.A. Baker, J.E. Castle, The Initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions pitting, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1295–1312.
- [10] A. Ballester, L.F. Verdeja, *Metalurgia extractiva, Síntesis*, Madrid: Espanya, 2000. http://cataleg.ub.edu/record=b1510404~S1*cat (accessed February 9, 2018).
- [11] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter.* 5 (2009) 1386. doi:10.1039/b818940d.
- [12] Y. Jang, W.T. Choi, C.T. Johnson, A.J. Garcia, P.M. Singh, V. Breedveld, D.W. Hess, J.A. Champion, Inhibition of Bacterial Adhesion on Nanotextured Stainless Steel 316L by Electrochemical Etching, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4 (2018) 90–97. doi:10.1021/acsbiomaterials.7b00544.
- [13] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 169 (2011) 80–105. doi:10.1016/j.cis.2011.08.005.
- [14] S. Ji, P.A. Ramadhianti, T.B. Nguyen, W.D. Kim, H. Lim, Simple fabrication approach for superhydrophobic and superoleophobic Al surface, *Microelectron.*

- Eng. 111 (2013) 404–408. doi:10.1016/j.mee.2013.04.010.
- [15] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 402 (2013) 1–18. doi:10.1016/j.jcis.2013.03.041.
- [16] Z.X. Jiang, L. Geng, Y.D. Huang, S.A. Guan, W. Dong, Z.Y. Ma, The model of rough wetting for hydrophobic steel meshes that mimic *Asparagus setaceus* leaf, *J. Colloid Interface Sci.* (2011). doi:10.1016/j.jcis.2010.11.006.
- [17] D. Zang, F. Li, X. Geng, K. Lin, P.S. Clegg, Tuning the wettability of an aluminum surface via a chemically deposited fractal dendrite structure, *Eur. Phys. J. E.* 36 (2013) 1–8. doi:10.1140/epje/i2013-13059-2.
- [18] D.K. Sarkar, X.J. Zhou, A. Tannous, K.T. Leung, Growth mechanisms of copper nanocrystals on thin polypyrrole films by electrochemistry, *J. Phys. Chem. B.* (2003). doi:10.1021/jp0269524.
- [19] A. Safaee, D.K. Sarkar, M. Farzaneh, Superhydrophobic properties of silver-coated films on copper surface by galvanic exchange reaction, *Appl. Surf. Sci.* (2008). doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.073.
- [20] Benoit B. Mandelbrot, *The fractal geometry of Nature*, New York, 1977.
- [21] S.-H. Kim, Fractal structure of a white cauliflower, 46 (2004) 474–477. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0409763>.
- [22] H. Dagnall, *Exploring Surface Texture*, Rank Taylor Hobson, 1980.
- [23] Vladimir V. Tsukruk and Srikanth Singamaneni, *Scanning Probe Microscopy of Soft Matter*, Wiley-VCH, 2012.
- [24] W.S. Services, Spectral data of infrared analysis from lauric acid, (2018) 1–2.
- [25] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, SciFinder® Spectrum IR of nickel laureate, *Integr. Spectr. Database Syst. Org. Compd.* (2016) 1–2.
- [26] R. Ryhage, E. Stenhagen, 9 – Mass Spectrometry of Long-Chain Esters, in: *Mass Spectrom. Org. Ions*, 1963: pp. 399–452. doi:10.1016/B978-0-12-395620-0.50013-X.
- [27] J.H. Wandass, J.A. Gardella, Secondary Ion Mass Spectrometry of Monomolecular Layers of Fatty Acids Prepared by Langmuir-Blodgett Techniques, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6192–6195.
- [28] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 185 (2012) 159–166. doi:10.1016/j.elspec.2012.06.008.
- [29] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 175 (2009) 55–65. doi:10.1016/j.elspec.2009.07.006.
- [30] S. Oswald, W. Brückner, XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 17–22. doi:10.1002/sia.1640.
- [31] S. Chehreh Chelgani, B. Hart, M. Biesinger, J. Marois, M. Ourriban, Pyrochlore surface oxidation in relation to matrix Fe composition: A study by X-ray

- photoelectron spectroscopy, *Miner. Eng.* 55 (2014) 165–171. doi:10.1016/j.mineng.2013.10.016.
- [32] G.F. Vander Voort, *Metallography Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, 1999. doi:10.1361/mpap1999p410.
- [33] M.T. Greiner, M.G. Helander, Z.-B. Wang, W.-M. Tang, Z.-H. Lu, Effects of Processing Conditions on the Work Function and Energy-Level Alignment of NiO Thin Films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 19777–19781. doi:10.1021/jp108281m.

CAPÍTOL 6

COURE SUPERHIDROFÒBIC



Efecte d'autoneteja associat al comportament superhidrofòbic de coure recobert en el present capítol.

6.1. ANTECEDENTS

Donats els bons resultats obtinguts per l'alumini i els acers inoxidable, es va plantejar l'aplicació de la superhidrofobicitat en l'altre material més emprat com a conductor de l'electricitat com és el cas del coure. De fet, el coure és un dels primers materials on es va obtenir superhidrofobicitat, l'aplicació de voltatge per obtenir coure superhidrofòbic es va aplicar al treball de Huang et al [1] a l'any 2010, i Ogihara et al [2] a l'any 2011, va recobrir amb pigments orgànics diversos substrats com paper, vidre i el mateix coure. Una altra via estudiada per obtenir superhidrofobicitat és obtenir òxid de coure a la superfície del coure com Lee et al [3] va publicar l'any 2012 donat que l'òxid de coure presenta superhidrofobicitat, també sobre altres superfícies metàl·liques com és el cas de Zang et al [4]. Aquests resultats han estat la base per poder realitzar un revestiment superhidrofòbic per reacció directa amb els reactius per mitjà d'una electròlisi sense productes fluorats que poguessin estar limitats en el seu ús industrial.

6.1.1 Substrat de coure UNS C101 00.

El coure utilitzat en el present capítol correspon a la sèrie de coure electrolític 99.99% amb una estructura cristal·lina CCC. Cal destacar l'excel·lent conformabilitat que presenta per treballar en fred i en calent, aquesta gran característica conjuntament a la bona conductivitat elèctrica i tèrmica permet que tingui entre les seves aplicacions principals les conduccions elèctriques en circuits i sensors. Grans sectors industrials com l'automoció i el de les energies renovables consumeixen grans quantitats d'aquest metall per produir les connexions elèctriques, les cèl·lules fotovoltaïques, etc. La seva bona reutilització permet ser font de matèria primera d'altres indústries com la fitosanitària donades les propietats antibacterianes que té, fent que el coure sigui l'únic metall antibacterià acceptat per l'Agència de Protecció ambiental dels EEUU.

6.1.2 Tractament d'hidrofobicitat sobre coure.

L'obtenció de superhidrofobicitat mitjançant reacció directa entre els reactius i el substrat ha sigut l'objectiu principal del present treball, però a més, la tecnologia aplicada havia de ser senzilla i fàcilment industrialitzable. En conseqüència, el procediment ha de tenir prou interès com per atreure a les empreses per implementar el que es presenta en aquesta tesi, reduint al màxim el temps de reacció i garantint el coneixement de cada etapa del procés. Els processos obtinguts en l'alumini i en els acers inoxidable ens han permès aplicar el coneixement obtingut en un substrat amb tantes aplicacions com és el coure. Les aplicacions en electrònica i microelectrònica necessiten que la conductivitat no tingui interferències, per això es considera que la superhidrofobicitat en aquest material pot ajudar a aïllar de l'aigua el coure i reduir la seva degradació en ambients on la humitat sigui elevada.

6.2. EXPERIMENTAL

En aquesta part del capítol, s'analitza l'obtenció de plaques de coure superhidrofòbic, el mecanisme de formació del revestiment que s'ha generat, la influència del temps de reacció en els productes que es generen i la interpretació de l'anàlisi de la composició del revestiment. Disposem de plaques laminades de 100x40x2 mm de coure. En primer lloc, es talla una placa en mostres de dimensions 20x10x2 mm per poder treballar a escala de laboratori. Per conèixer la microestructura del coure es segueix el següent procediment:

Les mostres seleccionades han estat embotides en reïna per facilitar la seva manipulació, i s'ha procedit a realitzar un desbast amb papers de SiC (Buehler) de forma consecutiva de granulometria P320, P800 i P1200, a continuació, s'ha realitzat dues etapes de polit, en primer lloc amb suspensió de diamant de mida de partícula de 6 micròmetres, posteriorment, s'ha procedit a polir amb suspensió de diamant de mida de partícula de 1 micròmetre. Finalment, la superfície de les mostres han estat atacades amb una dissolució preparada de 20 ml d'amoníac, 10 ml H₂O i 10 ml H₂O₂ al 3% durant 20 segons [5].

Un cop preparades, s'observa per microscòpia òptica la superfície longitudinal d'una de les provetes, a la Figura 1 s'observa una micrografia realitzada per microscòpia òptica.



Figura 1 Micrografia realitzada per microscòpia de llum visible en coure UNS C10100, atacat amb una dissolució d'amoníac, aigua oxigenada i aigua.

S'observa una microestructura de grans equiaxials, no s'observa cap direccionalitat. S'observen macles en l'interior d'alguns grans.

6.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.3.1 Obtenció de superfícies de coure hidrofòbic.

1. Activació superficial

L'objectiu d'aquest estudi és aconseguir coure superhidrofòbic amb un procediment similar a l'alumini que hem produït al capítol 4 o als acers inoxidable produïts al capítol 5. L'activació de la superfície, que en el cas de l'alumini es produïa in situ en la immersió en àcid lauric/HCl/etanol, és una etapa clau per obtenir la rugositat necessària i la reactivitat superficial, per aquest motiu es fan una sèrie d'assajos per triplicat sobre plaques de 10x20x2 mm, per tal d'obtenir el procediment adequat en aquest cada substrat.

1) Reproducció del procediment optimitzat per l'alumini pur.

Les superfícies de les mostres de coure es sotmeten a 3 diferents graus de desbast fins al grau de P1200. La neteja entre cada canvi de granulometria de desbast es realitza amb aigua desionitzada i etanol. Quan la mostra presenta la rugositat desitjada RMS $0.21 \mu\text{m} \pm 0.01$, es netejaria per immersió en aigua primer, i posteriorment, en etanol per eliminar substàncies greixoses que es poguessin haver dipositat en la superfície degut a l'etapa de tall i facilitar l'assecat, en un bany d'ultrasons. Finalment, les mostres s'assequen amb un corrent d'aire forçat. A continuació, es submergeixen individualment en 80 ml d'una dissolució HCl/etanol (30/70) on s'han dissolt 30 g/L d'àcid lauric, la temperatura de treball és 50°C i es manté durant 10 minuts per una superfície a recobrir de 400 mm^2 . Un cop passat el temps indicat, les mostres es treuen i ràpidament es submergeixen primer en etanol per aturar la reacció i, posteriorment, en aigua. Les mostres s'introdueixen en una estufa a 80°C durant 30 minuts per assecar.

La superfície de les mostres continua sent hidrofílica com a l'inici.

2) Reproducció del procediment optimitzat pels acers inoxidable 316L i 420.

Les superfícies de les mostres de coure es sotmeten a 3 diferents graus de desbast fins al grau de P1200 per obtenir una rugositat de RMS $0.21 \mu\text{m} \pm 0.01$ i la mateixa preparació que en l'anterior apartat. Un cop preparats els substrats, es prepara un únic bany d'immersió format per una dissolució de NiCl_2 (0.05M)/àcid lauric (0.1M)/etanol. Es col·loquen dues plaques de coure preparades, dins de la cubeta d'electròlisi a una distància de 3 cm i es connecten al potenciòmetre aplicant el voltatge necessari per aconseguir pas de corrent. Degut a que tal com es va comentar al capítol d'obtenció d'acers superhidrofòbics, l'etanol és un electròlit amb una conductivitat baixa, en aquest cas es fa necessari aplicar 30.0 volts donant 0.03 A d'intensitat, i s'apliquen durant 900 segons.

Un cop passat el temps indicat, els elèctrodes es netegen amb etanol i aigua desionitzada successivament i s'assequen a l'aire.

Capítol 6. Coure superhidrofòbic.

Es comprova la mullabilitat de les dues superfícies i el càtode repelleix les gotes d'aigua completament, en canvi, l'ànode es mulla en contacte amb les gotes d'aigua.

La reacció de reducció dels cations níquel $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$ $E^\circ = -0.25 \text{ V}$ i la reacció esperada a l'ànode consisteix en $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$ $E^\circ = -0.34 \text{ V}$, escrivint la reacció global ($\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}_{(s)} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$) que ha de succeir durant l'electròlisi, es pot calcular el potencial estàndard de la reacció global donant un resultat de 0.09 V. Com és un valor positiu, el càlcul de l'energia de Gibbs estàndard ($\Delta G^\circ (1, \text{níquel-coure}) = -n \times 96486 \text{ C} \times E^\circ = -2 \text{ e} \times 96486 \text{ C} \times (0.09) = -17.4 \text{ k J/mol}$) indica que la reacció hauria de ser espontània però el valor calculat és molt petit i l'efecte de l'electròlit no conductor provoca que sigui necessari aplicar un elevat corrent. La bibliografia consultada [6,7] indica que el potencial estàndard de reducció d'una espècie M^{n+} es redueix en solvents que tenen major poder solvatant, el cas que aquí es presenta és la situació contrària, ja que l'etanol és un solvent amb menor capacitat de solvatar ions, per tant la reacció està menys afavorida que en medi aquós.

S'observa que el càtode (corresponent a la polaritat negativa perquè s'està realitzant electròlisi) es recobreix d'una capa de color negre i l'ànode perd la seva brillantor metàl·lica. Els elèctrodes es netegen amb etanol i aigua desionitzada successivament i s'assequen a l'aire. Un cop assecats es comprova la mullabilitat de tots dos i el càtode presenta hidrofobicitat, en canvi l'ànode és hidrofílic.

2. Caracterització dels elèctrodes.

Les superfícies dels elèctrodes obtinguts en l'anterior apartat, es caracteritzen amb l'ajut del microscopi electrònic per observar la superfície de cada mostra i com ha estat afectada per la reacció d'electròlisi. La Figura 2 correspon a la superfície de l'ànode de coure després de 900 segons d'electròlisi, on es pot observar que ha patit un atac pels forats que s'observen i que s'ha dipositat alguna partícula que en l'anàlisi per EDS s'identifica com restes de clorurs del medi d'electròlisi, la manca d'oxigen ens permet assegurar que no hi ha hagut formació d'òxids de coure.

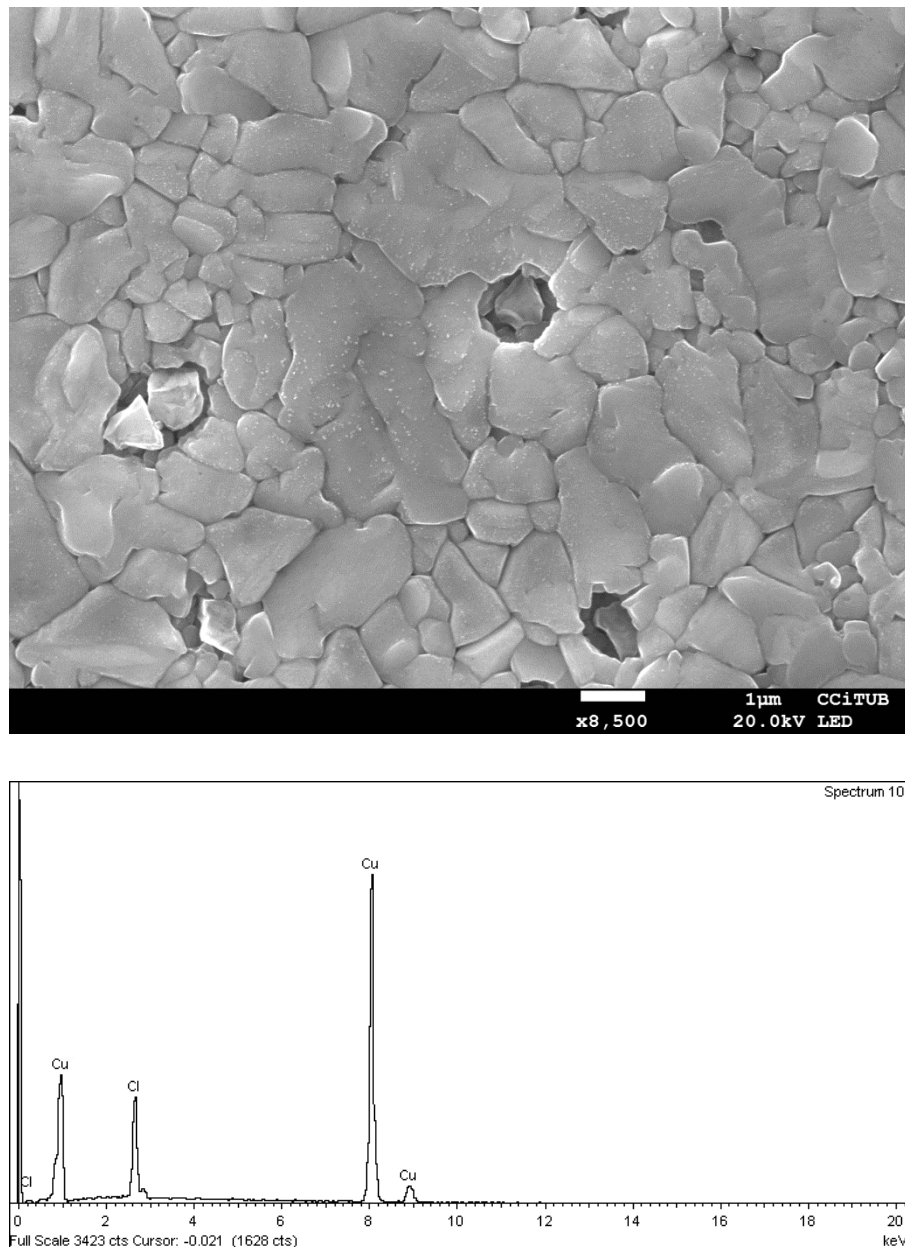


Figura 2. Micrografia SEM de la superfície d'una mostra de coure després d'electròlisi de 30 V connectada com a ànode durant 900 segons i l'espectre EDS de la zona.

En la Figura 3 es pot observar la superfície de la mostra de coure que s'ha connectat a la polaritat negativa durant l'electròlisi i que presenta hidrofobicitat. El revestiment cobreix completament la superfície i en determinades zones, part d'aquest ha crescut en vertical formant pilars amb protuberàncies arrodonides com la Figura 3d, i també agrupacions de majors mides que s'anomenen illes amb protuberàncies arrodonides de menor mida que en els pilars. L'observació a major detall, corresponent a la Figura 3f, permet observar que la superfície del revestiment és rugosa i en determinades zones es detecten esquerdes. A diferència dels acers inoxidable superhidrofòbics produïts en el present treball, no s'observen bandes en el revestiment ni cap direcció preferent, encara que s'ha realitzat la mateixa preparació de la superfície del substrat com en el cas dels acers. L'anàlisi per EDS de la illa de la Figura 3c i del pilar corresponent a la

Figura 3d es presenta a la Figura 4 on es comprova que la composició de les dues estructures és la mateixa Ni, O com a senyals majoritaris i, C i Cl en menor presència.

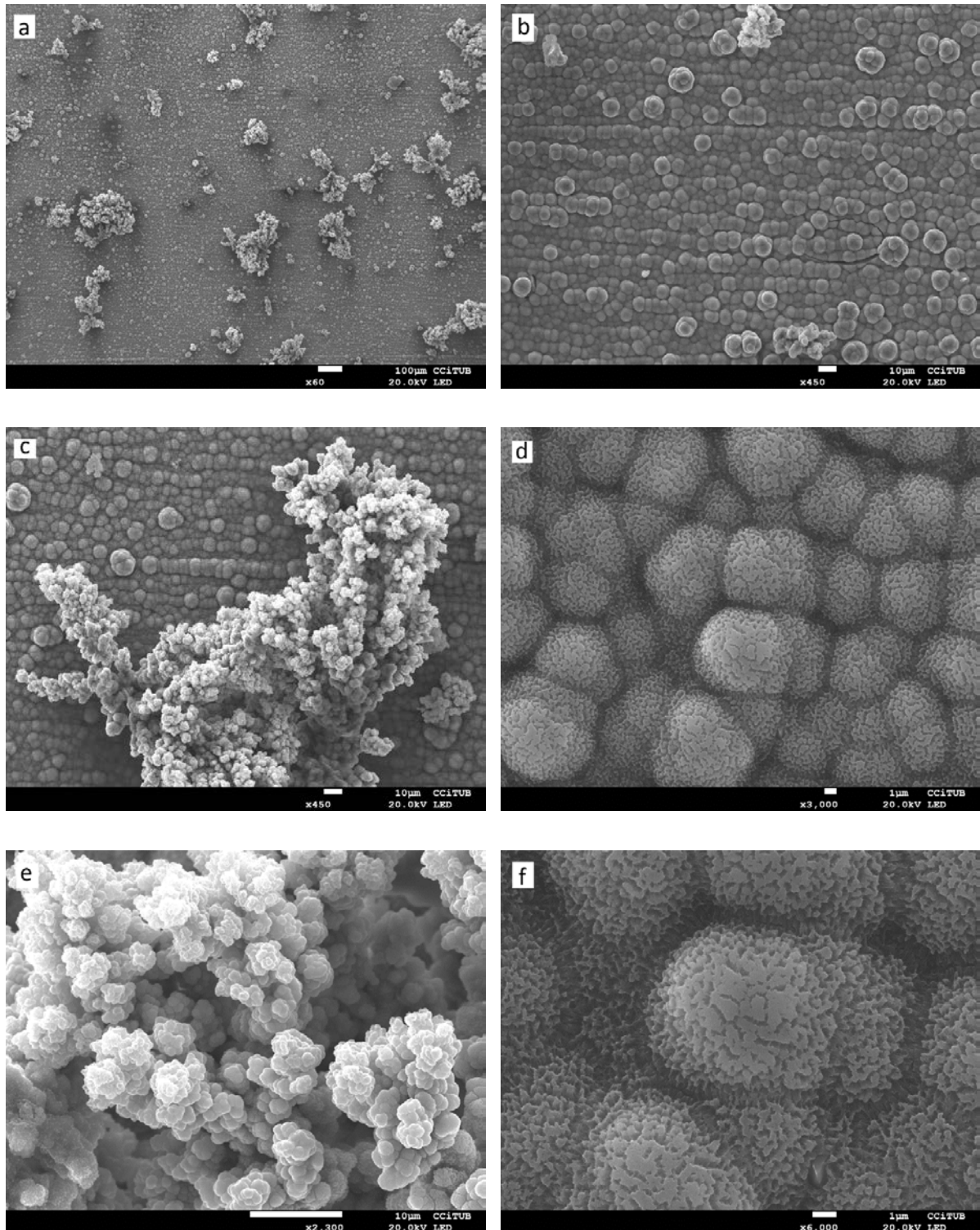


Figura 3. Seqüència de micrografies SEM de l'electrode de coure recobert durant l'aplicació de 30.0 V de corrent 900 segons, a) imatge general de la zona, b) detall de la zona més uniforme, c) illa present en a), d) detall corresponent de b), e) detall de la illa de c), i f) ampliació de d).

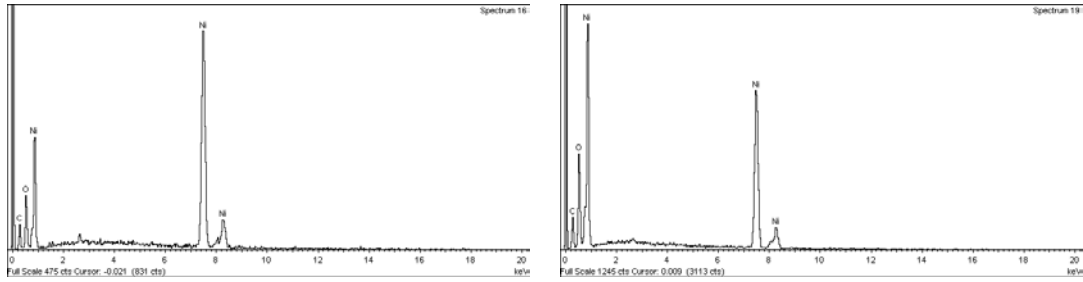


Figura 4. Espectres EDS corresponents als dos tipus d'estructures observades, illes corresponent a la Figura 3e (esquerra) i pilars corresponents a la Figura 3d (dreta).

Una anàlisi a un major nombre d'augments ens permet observar les diferents esquerdes que s'observen en el revestiment i les més representatives es mostren a la Figura 5. En la mateixa separació no s'identifica que el material estigui deformat, l'anàlisi per EDS indica que no hi ha variació en la composició respecte les anàlisis realitzades en zones recobertes sense esquerdes. Es troben en major nombre les esquerdes intergranulars similars a la que es mostra a la Figura 5dreta i es descarta que la ruptura hagi sigut dúctil o per fatiga i es considera que la ruptura pot ser per cavitació [8], també es troben presents algunes esquerdes transgranulars com mostra la Figura 5esquerra, l'assecat de la superfície pot ser el causant de les esquerdes per contracció del revestiment.

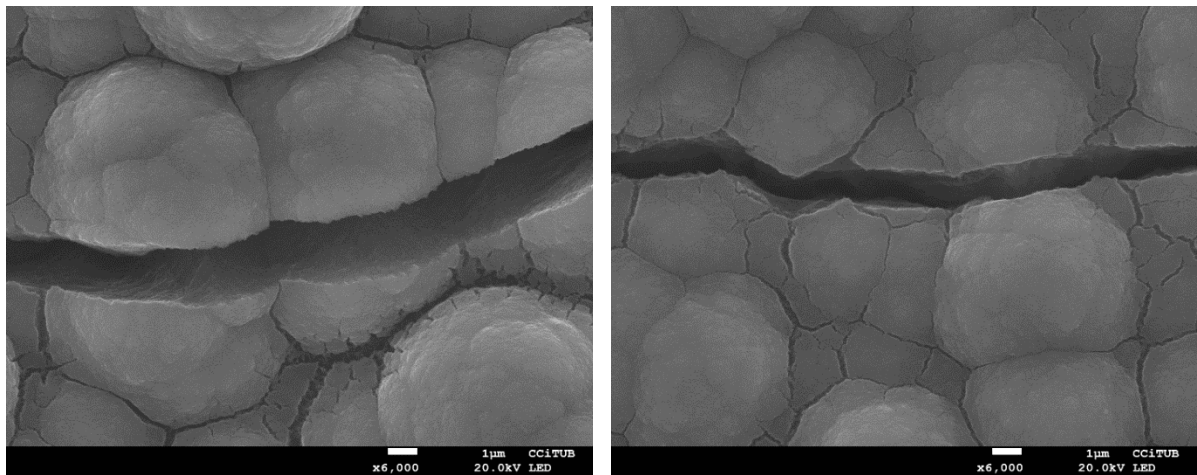


Figura 5. Micrografies SEM d'esquerdes intergranular (dreta) i transgranular (esquerra), presents a la superfície de les mostres hidrofòbiques recobertes durant l'aplicació de 30 V de corrent en 900 segons.

El revestiment produït recobreix satisfactòriament els defectes superficials que hi puguin haver com petites cavitats, la Figura 6 presenta una zona on hi ha una cavitat i s'observa com el revestiment s'ha dipositat en l'interior, però el seu creixement vertical s'ha produït en menor grau que en la superfície.

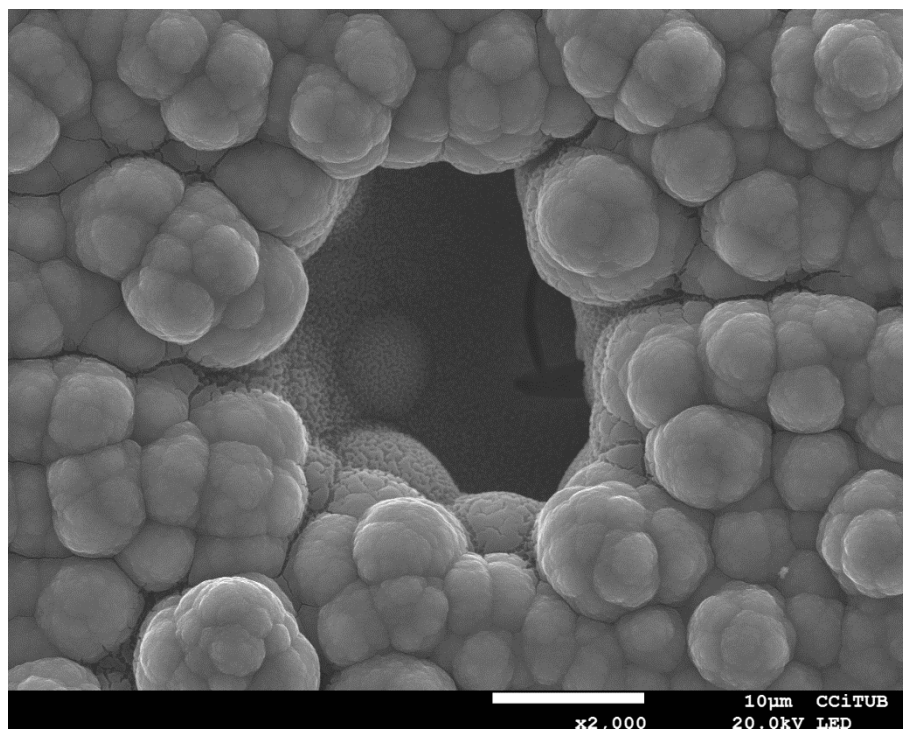


Figura 6. Micrografia SEM detall d'un porus de la superfície de la mostra hidrofòbica recoberta durant l'aplicació de 30 V de corrent en 900 segons.

Un cop, hem aconseguit un procediment per obtenir el coure hidrofòbic, planifiquem els experiments per optimitzar el temps de reacció i caracteritzar el nou material obtingut garantint la superhidrofobicitat.

6.3.2 Optimització del procés d'obtenció de superfícies hidrofòbiques.

El temps d'aplicació del corrent és una variable del procés que pot optimitzar-se per reduir costos de producció, a la vegada, pot permetre identificar els compostos que formen el revestiment, i també, permetre la correcta interpretació del mode de creixement del revestiment des de l'inici de la formació d'aquest. Amb l'objectiu d'assolir aquests propòsits, es realitza tota una sèrie d'experiments reduint el temps d'electròlisi fins a obtenir mostres hidrofíliques, mantenint constant la resta de variables del procés. La Taula 1 resumeix les principals condicions del procés sobre mostres de dimensions 20x10x2 mm.

Totes les mostres són netejades en profunditat després de realitzar la rugositat inicial amb immersió en un equip d'ultrasons en aigua i a continuació, en etanol. S'assequen a l'aire i s'introdueixen dues peces iguals en el bany d'electròlisi a 3 cm de distància entre elles, es connecten a un potenciòmetre i s'aplica el corresponent voltatge durant el temps seleccionat. Un cop passat el temps, s'atura el pas de corrent i s'extreuen les mostres. El càtode es neteja primer en etanol i a continuació, amb aigua desionitzada

i es deixa assecar a l'aire durant 10 minuts. Finalment es comprova la mullabilitat de la superfície abocant una gota d'aigua amb una xeringa.

Taula 1. Característiques del procés per obtenir coure hidrofòbic, amb reducció del temps d'electròlisi.

Experiment	RMS/ μm	Àcid lauric/ g/L	NiCl ₂ / M	Voltatge / V	t _{electròlisi} / s	Hidrofobicitat
1	0.21±0.01	30	0.05	30	900	Positiu
2	0.21±0.01	30	0.05	30	600	Positiu
3	0.21±0.01	30	0.05	30	300	Positiu
4	0.21±0.01	30	0.05	30	150	Positiu
5	0.21±0.01	30	0.05	30	90	Positiu
6	0.21±0.01	30	0.05	30	60	Positiu
7	0.21±0.01	30	0.05	30	30	Parcialment positiva

Les mostres amb electròlisi superior a 30 segons són totes hidrofòbiques, en tractaments de 30 segons o menys d'electròlisi, les superfícies presenten massa heterogeneïtat i només determinades àrees són hidrofòbiques. La mesura de l'angle de contacte estàtic (WCA, *water contact angle*) amb gotes de volum de 10 μL realitzades a la sèrie de mostres i a un substrat sense tractament, es presenta en la Taula 2.

Taula 2. Angle de contacte estàtic (WCA) realitzat amb 10 μL d'aigua sobre superfícies de coure recobertes i el substrat.

Mostra/ t _{electròlisi}	0	30	60	90	150	300	600	900
WCA	98°±6	127°±3	157°±3	160°±1	152°±3	154°±5	152°±4	151°±4

Els resultats confirmen el que s'havia indicat a nivell qualitatiu, les mostres recobertes amb tractament d'electròlisi superior a 30 segons presenten superhidrofobicitat i amb 90 segons de reacció s'obtenen els valors més elevats (WCA de 160°), passat aquest temps, l'angle de contacte s'estabilitza per 152°. Les mostres amb tractament de 30 segons presenten només hidrofobicitat. Cal destacar que la superfície del coure sense

cap tractament presenta un angle de contacte elevat que es considera hidrofòbic [9], en comparació als altres substrats utilitzats en la present tesi que són clarament hidrofílics, com són l'alumini pur comercial, $WCA=40^{\circ}\pm 2$, i els acers inoxidable 316L, $WCA=46^{\circ}\pm 2$ i el 304, $WCA=87^{\circ}\pm 1$.

6.3.3 Caracterització morfològica del revestiment superhidrofòbic.

L'observació de la superfície de la sèrie de mostres produïdes pel mateix procediment d'electròlisi, però variant el temps d'electròlisi fins a perdre la superhidrofobicitat, segons la Taula 1, ha permès caracteritzar la morfologia del revestiment que s'ha generat durant la reacció i el mode de creixement que segueixen els productes de reacció.

1. Observació de la superfície per microscòpia electrònica de rastreig.

La Figura 7 és una col·lecció de micrografies SEM de les diferents mostres produïdes al reduir el temps d'electròlisi de 900 s fins a perdre la superhidrofobicitat en 30 s. S'observen superfícies amb dues microestructures diferenciades, les mostres amb temps de reacció menors a 150 segons presenten un revestiment que cobreix la superfície. Durant el dipòsit es genera una direccionalitat que coincideix amb la posició vertical de la mostra dins de la cubeta d'electròlisi. 150 s d'electròlisi és temps suficient per reduir aquesta direccionalitat de la superfície recoberta i permetre el creixement de petits pilars disposats al llarg de la superfície. Augmentant el temps d'electròlisi fins a 900 s, provoca que esdevingui un creixement generalitzat de pilars en tota la superfície. Aquesta disposició facilita que l'aire pugui evitar el contacte de l'aigua amb la superfície, afavorint la superhidrofobicitat [9]. En el cas de 900 s de reacció, s'observen pilars i agrupacions de pilars de major mida que en les mostres corresponents a temps inferiors. El revestiment està format bàsicament per una capa que recobreix tota la superfície en 90 segons de reacció, i a major temps de reacció creixen pilars amb terrasses a diferents alçades de petites dimensions i algunes aglomeracions d'aquests que corresponen a les estructures de major alçada. Aquest tipus de creixement en una capa 2D, per posteriorment afavorir un creixement vertical en 3D caracteritzat per pilars i illes, s'anomena model de creixement Stransky-Krastanov.

Donats aquests resultats, el creixement del revestiment té dues etapes, en una primera, el revestiment creix fins cobrir tota la superfície amb una direccionalitat preferent coincident amb la posició en vertical de la mostra durant l'electròlisi i a continuació començaria una segona etapa, on la unitat de creixement és el pilar, seguit de la formació d'illes que són agrupacions de pilars connectats. Donant el temps adequat, aquestes dues etapes es poden produir successivament.

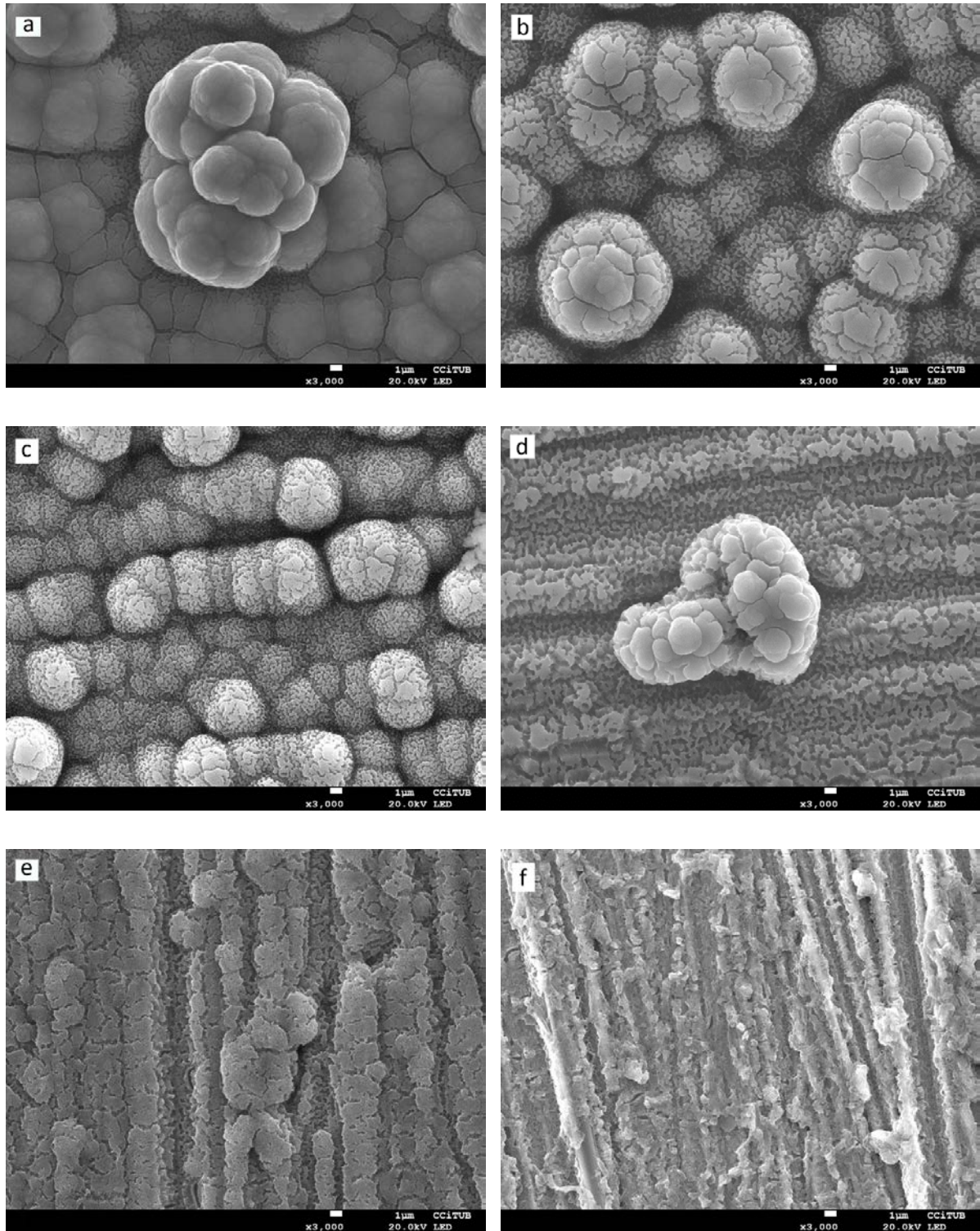


Figura 7. Micrografies SEM de les superfícies a diferents temps d'electròlisi a) 900 s, b) 600 s, c) 300 s, d) 150 s, e) 90 s, f) 60 s.

L'observació d'aquestes microestructures a major nombre d'augments en la Figura 8, permet descobrir que la superfície de les terrasses dels pilars no és llisa, sinó que té protuberàncies en el cas de majors temps de creixement (900, 600, 300 i 150 segons) amb una elevada rugositat i aquesta estructura jerarquitzada té similituds amb la

Capítol 6. Coure superhidrofòbic.

morfologia fractal de la família de les crucíferes. La mida d'aquestes terrasses és de 9x8 micròmetres aproximadament en el cas de temps de reacció més elevat. Al reduir el temps de reacció, les terrasses es redueixen de mida fins a 150 s (Figura 8d), on els pilars que es poden trobar tenen terrasses de dimensió de 2.5x2.5 micròmetres. En el cas de les superfícies on el temps de reacció ha estat menor (90 i 60 s), s'observa la capa primària de revestiment que cobreix la superfície i té una marcada rugositat.

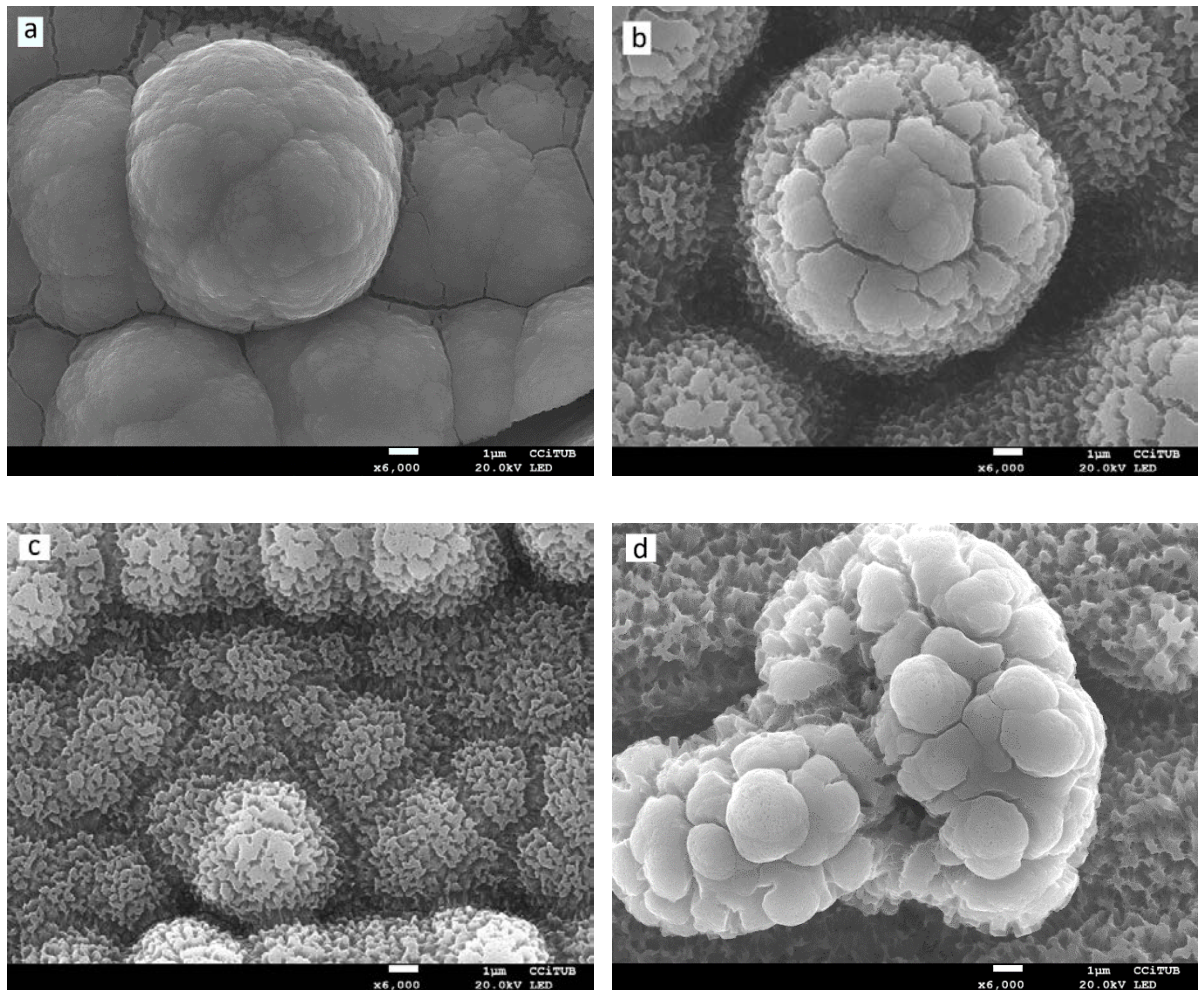


Figura 8. Micrografies SEM de les superfícies tractades a diferents temps d'electròlisi, a) 900 s, b) 600 s, c) 300 s, d) 150 s.

La mostra on s'ha aplicat un menor temps d'electròlisi (30 s) presenta hidrofobicitat degut a que l'angle de contacte mesurat és menor a 150° , aquest valor d'angle de contacte es considera hidrofòbic, tal com indiquen els autors consultats [10–12]. Aquest comportament s'ha relacionat amb l'estat de la superfície i tal com s'observa en la Figura 9 marcada amb vermell, el revestiment no ha cobert completament el substrat i per tant, les espècies formadores de la capa encara no s'han format completament. Aquest conjunt dóna lloc a una mullabilitat de la superfície més similar al substrat de coure inicial.

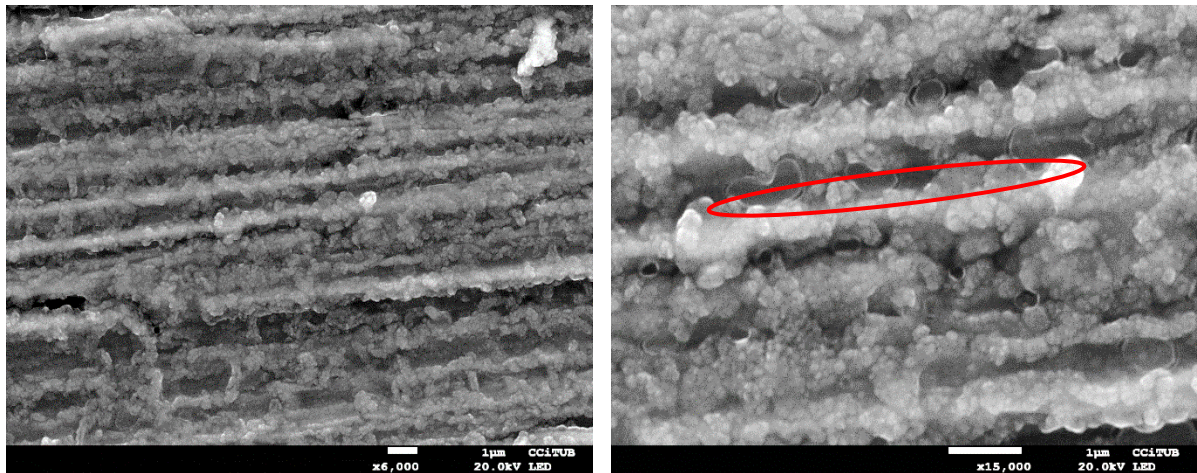


Figura 9. Micrografies SEM de la superfície de Cu, tractada durant 30 segons d'electròlisi, a diferent nombre d'augment. La zona no recoberta es troba ressaltada en vermell.

2. Anàlisi per microscòpia de força atòmica.

L'observació de la superfície de les mostres ha permès comprovar que el revestiment format té una rugositat accentuada. Amb l'objectiu de poder caracteritzar estructures de mida tan reduïda, es va analitzar la superfície de les mostres superhidrofòbiques per microscòpia de força atòmica (AFM, *atomic force microscopy*). La mesura de la rugositat es pot expressar de diferents formes, segons el model matemàtic que es faci servir [13]. En aquest cas per facilitar la comparació entre els diferents substrats de la present tesi, es fa servir el mateix paràmetre, RMS.

Les imatges obtingudes per aquesta tècnica es poden observar a la Figura 10, on s'ha analitzat una superfície de 1x1 micròmetres, per tant, estem observant la terrassa o la protuberància en el cas de les quatre mostres amb major temps de creixement del revestiment i en la resta de superfícies la capa de revestiment inicial que cobreix la superfície de coure.

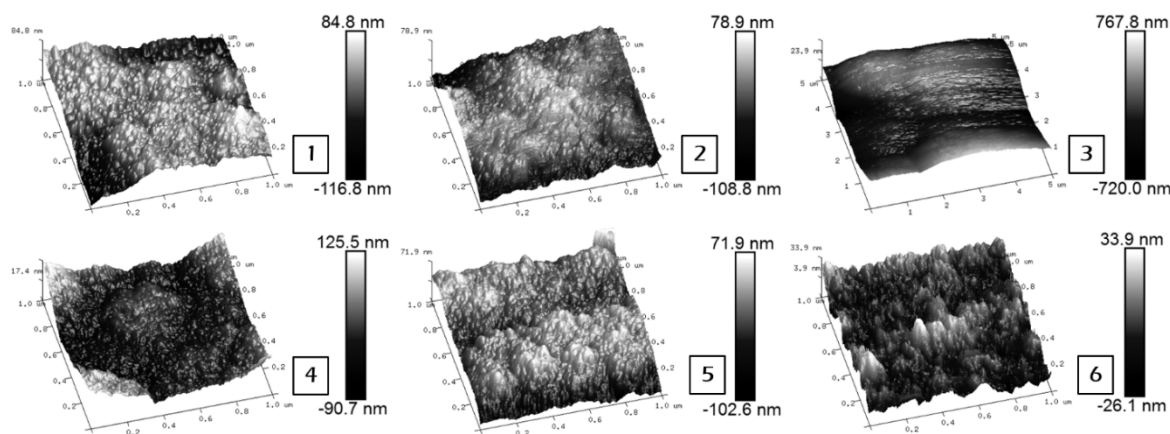


Figura 10. Imatges obtingudes per microscòpia de força atòmica de mostres de coure superhidrofòbic produïdes a diferent temps d'electròlisi, 1- 900 s, 2- 600 s, 3- 300 s, 4- 150 s, 5- 90 s i 6- 60. Imatges obtingudes d'àrea $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

Els valors mesurats de la rugositat es presenten en la Taula 3, on es pot observar gran varietat de valors. En les mostres amb major temps de creixement del revestiment, la rugositat s'ha mesurat a l'interior de les protuberàncies i per aquest motiu són baixos i molt similars. En el cas de la mostra amb 300 segons, s'obté un valor menor com a conseqüència de la seva morfologia més homogènia amb pilars i illes amb alçades similars. La rugositat de la mostra produïda amb 150 segons presenta el valor més gran i molt similar a les mostres amb major temps de creixement degut a la seva morfologia on la capa inicial de revestiment s'ha acabat de formar i presenta moltes protuberàncies que magnifiquen el valor de la rugositat i, a més, s'observen alguns pilars que també contribueixen a augmentar el valor de la rugositat. La rugositat torna a baixar a valors similars als obtinguts per la mostra de 300 segons degut a l'homogeneïtat de la superfície perquè comença a créixer la capa inicial de revestiment, en canvi al reduir al màxim el temps de creixement, la capa s'està començant a generar i presenta heterogeneïtats, com a conseqüència d'això no presenta la superhidrofobicitat.

Donats els resultats obtinguts, es pot concloure que els canvis en el creixement del revestiment impliquen un canvi en la rugositat del mateix.

Taula 3. Rugositat mesurada per microscòpia de força atòmica en les diferents superfícies amb diferents temps d'electròlisi

Mostra	900s	600s	300s	150s	90s	60s	30s
RMS/nm	24±4	26±1	9±1	28±3	18±1	8.0±0.1	100±8

L'anàlisi per microscòpia de força atòmica ha permès mesurar la rigidesa del revestiment mitjançant la mesura del mòdul de Young que dona l'equip. Recordem que aquest paràmetre es mesura en zones poc rugoses i estables, però els rangs de rugositat que presenten les mostres no impliquen cap problemàtica. Els valors del mòdul d'elasticitat mesurats en la superfície de cada mostra es troben recollits en la següent Taula 4.

Taula 4. Mòdul de Young mesurat per microscòpia de força atòmica en les diferents superfícies recobertes amb diferents temps d'electròlisi.

Mostra	900s	600s	300s	150s	90s	60s	30s
E/GPa	10.1±0.7	2.3±0.2	1.3±0.2	8.0±0.1	4.8±0.1	5.2±1.0	5.1±0.4

Els valors de mòdul d'elasticitat són molt baixos i similars entre ells, aquest fet pot ser degut a la formació de la primera capa de revestiment que no permet que la influència del substrat augmenti els valors del mòdul d'elasticitat, com en el cas dels altres substrats recoberts en aquest treball.

6.3.4. Anàlisi de la composició del revestiment.

El revestiment que es forma durant la reacció d'electròlisi no és només producte de la reacció d'oxidació i reducció, com ha estat explicat en l'anterior apartat 6.3.1, sinó que hi ha un dipòsit d'un complex de níquel i àcid lauric. Per tal de discernir quins productes conformen el revestiment superhidrofòbic és necessari analitzar la superfície de les mostres i, tal com s'ha realitzat en anteriors capítols, les tècniques seleccionades són l'espectroscòpia d'ions secundaris amb detector de masses moleculars tipus *Time of Flight* (TOF-SIMS) i, en paral·lel, per espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS o ESCA).

TOF-SIMS s'utilitza per analitzar els productes d'una reacció en estat sòlid i per evitar interferències del propi revestiment, s'analitzen dues àrees de 50x50 µm d'una mostra d'interès però que presenti el menor gruix d'aquest. Les mostres seleccionades són la produïda amb 60 segons de temps d'electròlisi i el substrat de coure per tenir una referència. Els espectres d'ions positius i els espectres d'ions negatius es presenten en l'Annex2, la Figura 11 mostra una part de l'espectre de masses d'ions positius i l'espectre de masses d'ions negatius obtinguts de l'anàlisi de la mostra de coure superhidrofòbica amb recobriment realitzat durant 60 segons d'electròlisi.

La correcta interpretació dels pics detectats ha permès identificar la interacció directa entre l'àcid lauric i el níquel, per l'observació de l'ió molecular que correspon a la massa de l'anió laurat, el catió níquel i Ni(laurat)₂. L'espectre negatiu presenta pics importants de diferents hidròxids i òxids de níquel, cal esperar que el revestiment no només estigui

Capítol 6. Coure superhidrofòbic.

format pel laurat de níquel sinó que també es presenti en forma de $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-Ni-OH}]$. Les assignacions s'han realitzat d'acord a patrons de fragmentació clàssics en espectroscòpia de masses [14]. El pic de 199 unitats detectat en l'espectre negatiu, és clau en la interpretació de l'espectre, ja que correspon a l'anió de l'àcid lauric $[\text{M-H}]^-$. En l'espectre positiu corresponent a la Figura 11a i b s'identifiquen els pics de masses moleculars següents:

-115 unitats correspon al catió C_9H_8^+ $(\text{CH}_2\text{CONi})^+$, la massa de 133 unitats a $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONiH}_2)^+$ i la massa de 141 unitats al fragment $[\text{M}+\text{H}-\text{Hac}]^+$.

-El pic de 165 unitats correspon a $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONi}(\text{OH})_2)^+$, el pic de 178 unitats a $[\text{M}+\text{Na}-\text{CO}_2\text{H}]^+$, el pic M, anomenat pic molecular d'una molècula d'àcid lauric, també s'observa a 200 unitats i el pic $[\text{M}+\text{Na}]$ de 223 unitats de massa, important ja que el Na està considerat un contaminant habitual i fàcilment detectable per SIMS, però que dificulta la interpretació per sumar amb 23 unitats els pics detectables.

-Altres pics identificats són a 266 unitats de $\text{Na}[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COONi})]^+$, i finalment, el pic de 283 unitats que correspon a la molècula $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-Ni-OH}]^+$.

En l'espectre negatiu corresponent a la Figura 11c i d, s'identifiquen els pics de masses moleculars següents:

-El pic a 100 unitats correspon a $(\text{C}_2\text{H}_2\text{ONi})^-$, quan s'addiciona una molècula d'àcid lauric s'identifiquen els senyals 298 i 299 unitats de massa, corresponents als fragments $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-NiO-C}_2\text{H}]$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO-NiO-C}_2\text{H}_2]$.

-Els pics de 165 i 166 identificats com $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$ i $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{O}_3$, respectivament que posteriorment al afegir el fragment $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})$ que identifiquen el pic de 222 unitats.

-També s'identifica el pic molecular $[\text{M-H}]$ a 199 unitats.

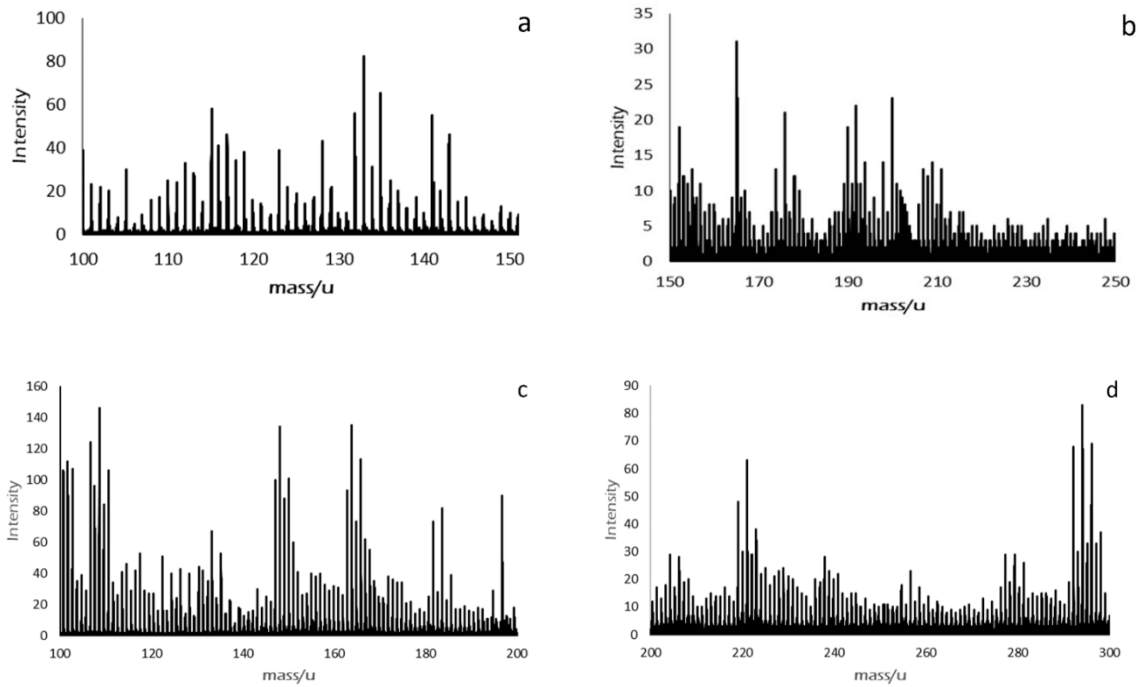


Figura 11. Espectres TOF-SIMS d'ions positius (a i b) i d'ions negatius (c i d), realitzat sobre una mostra de coure recoberta superhidrofòbica amb 60 segons d'electròlisi.

Un cop s'han interpretat el màxim nombre de pics existents, es pot concloure que el revestiment està format per àcid lauric enllaçat a un àtom de níquel i aquest níquel formant part d'un hidròxid. Aquesta identificació és similar al que s'havia identificat en el capítol dels acers inoxidable superhidrofòbics.

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X ens permet detectar l'estat d'oxidació de les espècies presents en el revestiment. S'han analitzat les superfícies de les sis mostres superhidrofòbiques amb temps d'electròlisi compresos entre 900 i 60 s, per poder comparar els espectres entre elles, i per tenir un espectre de referència, el substrat de coure pur sense reaccionar. La Figura 12 conté l'espectre d'alta resolució de totes les mostres superhidrofòbiques de la zona de l'espectre on es detecta el níquel. Destaca que en els espectres corresponents a mostres amb temps de reacció superior a 300 segons es poden observar dos pics, el pic més intens situat a 855.7 eV i el pic amb major eixamplament a 861 eV, tal com ha estat identificat en els acers superhidrofòbics de l'anterior capítol, aquests dos pics corresponen a níquel oxidat en forma d'hidròxid.

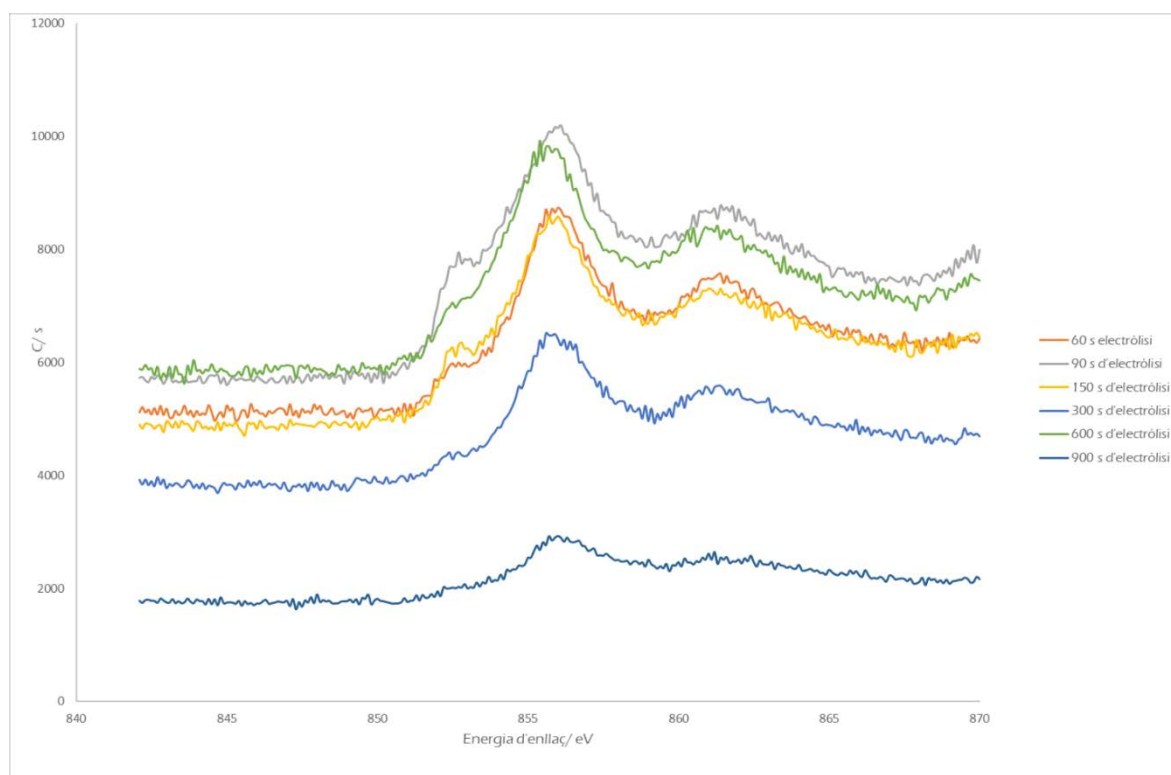


Figura 12. Espectres XPS generals de la col·lecció de mostres amb diferents temps d'electròlisi aplicat en la zona detectat el níquel.

D'altra banda, el pic a 852 eV s'atribueix a l'orbital $2p_{3/2}$ del níquel metàl·lic, es pot observar com la intensitat d'aquest pic augmenta al reduir-se el temps de reacció i, per tant, el contingut d'aquest metall dipositat prové de la reacció d'electròlisi i només s'observa en les mostres realitzades a temps menor a 300 s, aquesta pèrdua del pic de níquel metàl·lic està causada perquè en temps elevats de reacció, la reacció principal no és la de reducció i dipòsit del níquel metàl·lic sinó el dipòsit dels compostos de níquel-laureat, tal com indiquen els resultats obtinguts per TOF-SIMS.

Els espectres d'alta resolució del carboni i de l'oxigen ens permeten corroborar els resultats de l'anàlisi del níquel i també, la presència de la cadena hidrocarbonada provinent de l'àcid lauric. La Figura 13 presenta aquests espectres de dues mostres representatives, en els extrems de l'interval de temps de reacció, 900 i 60 segons. Els espectres de carboni són molt similars i la deconvolució de l'orbital $1s$ genera tres pics, el primer pic es troba a 287.9 eV i correspon al grup èster provinent de l'ió laurat [15,16], el segon pic a 284.5 eV correspon al carboni present durant la mesura [16] i el tercer pic a 286.0 eV assignat a la senyal C-H de la cadena hidrocarbonada.

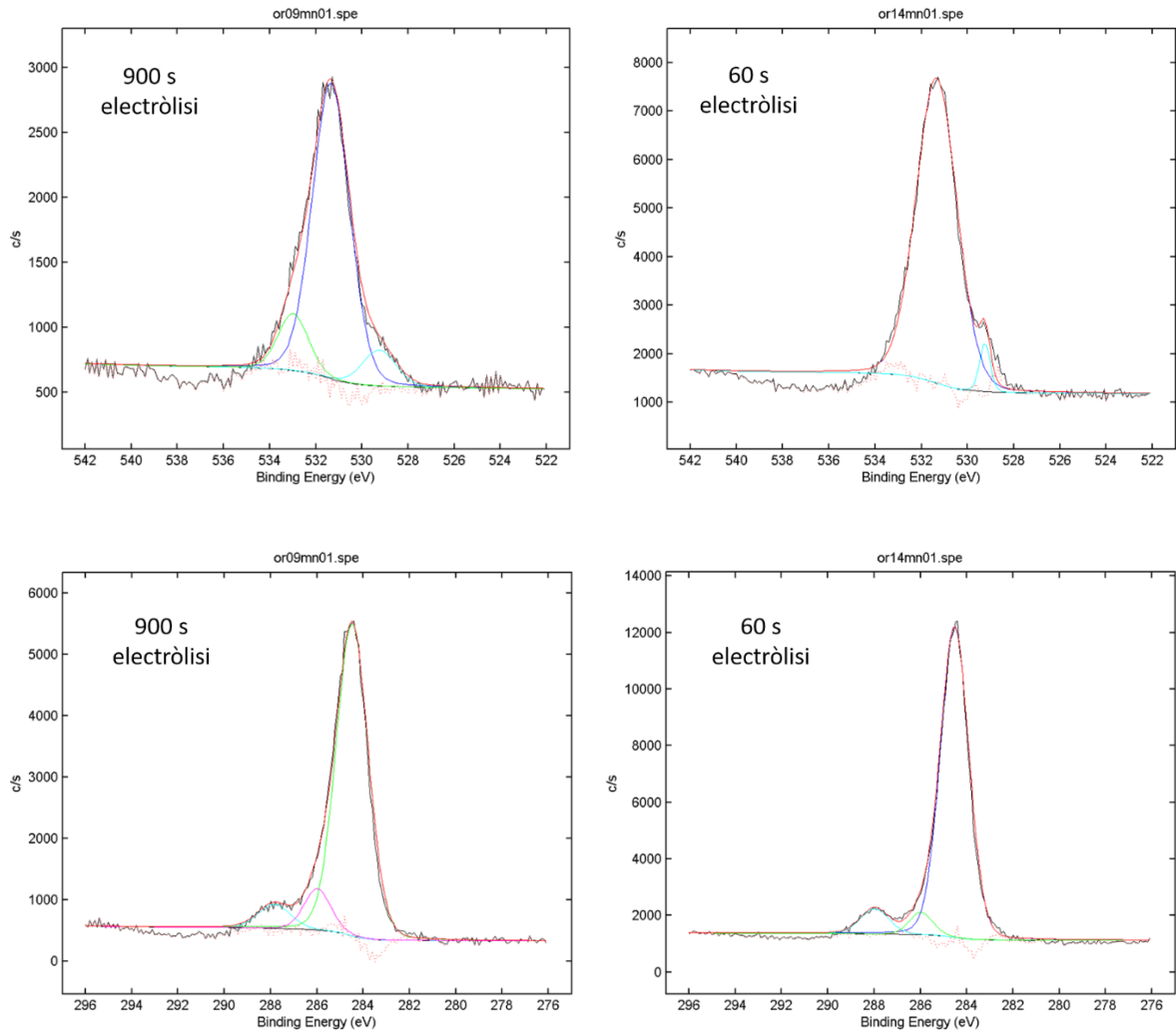


Figura 13. Espectres XPS d'alta resolució de l'oxigen (superior) i del carboni (inferior) en les mostres superhidrofòbiques amb 900 i 60 segons de reacció, respectivament.

La deconvolució del pic d'oxigen 2s, situat a 531.7 eV, presenta més diferències entre mostres. Això es degut a que el revestiment format amb temps inferiors a 150 segons de reacció genera dos pics encara que a energies més elevades es pot observar un eixamplament que podria ser un altre pic no definit. L'energia d'enllaç del primer es situa a 529.2 eV i s'assigna a l'enllaç Ni-O, l'altre pic majoritari localitzat a 531.3 eV s'atribueix a la presència de Ni(OH)₂ [17]. En les mostres superhidrofòbiques produïdes a temps superiors a 150 s, la deconvolució del pic d'oxigen es realitza amb tres pics, els dos pics de menor energia exactament iguals a les mostres amb menor temps de reacció, i el pic extra a 533 eV que no es podia determinar amb claredat en aquestes mostres, i en aquest cas de majors temps de reacció es pot identificar a la senyal de l'enllaç C-O del grup carbonil del laureat.

Aquests resultats confirmen els obtinguts per TOF-SIMS i són molt similars als obtinguts en les mostres superhidrofòbiques d'acers inoxidables, confirmant la presència de níquel oxidat en el revestiment i el seu enllaç amb la molècula d'àcid lauric, no només com a enllaç Ni-O, sinó que també es presenta en forma d'hidròxid. També cal destacar

Capítol 6. Coure superhidrofòbic.

la presència de níquel metàl·lic com a producte de l'electròlisi i que encara que és present de forma minoritària permet el creixement del revestiment en el seu conjunt.

6.4. CONCLUSIONS PARCIALS

- S'han obtingut superfícies superhidrofòbiques de coure pur 99.9 % UNS C10100 per reacció d'electròlisi d'una dissolució de 30g/L d'àcid lauric i 0.05 M de NiCl₂ en etanol.
- Obtenir superhidrofobicitat en la superfície del coure ha estat possible pel coneixement previ adquirit en el procés d'obtenció dels acers inoxidables 304 i 316L.
- L'interval de temps d'electròlisi entre 900 i 60 segons assegura uns resultats positius en superhidrofobicitat amb valor d'angle de contacte màxim de 160° amb només 90 segons d'electròlisi, per un procés ràpid, senzill, fàcilment industrialitzable i que no implica compostos fluorats, per tant, es considera un procés amigable amb el medi ambient (*ecofriendly*).
- S'ha identificat el model de creixement del revestiment generat, consisteix en un model 2D o de Stransky-Krastanov, on el component inicial és una capa i posteriorment, el creixement de pilars en vertical i horitzontal que amb temps de reacció suficient formen illes. Les variacions en el creixement del revestiment venen acompanyats de canvis en la rugositat del mateix. És un creixement epitaxial.
- El revestiment està format per laureat de níquel i laureat d'hidròxid de níquel.
- La major presència de níquel metàl·lic en les mostres on el revestiment no ha crescut en vertical corrobora el mecanisme de reaccions proposat, degut a que, en una primera etapa, una reacció redox principal on es forma níquel, dipositant-se al càtode de coure, en una segona etapa encara que simultània a la primera, el catió níquel reacciona amb l'àcid lauric i es diposita al càtode on ja es troben els nuclis de níquel com a iniciadors del creixement del revestiment, on es forma el compost de laureat de níquel i laureat d'hidròxid de níquel. Aquesta segona etapa pren major rellevància durant l'avenç de la reacció.

6.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Huang, D.K. Sarkar, X.G. Chen, A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2722–2724. doi:10.1016/j.matlet.2010.09.010.
- [2] H. Ogihara, J. Okagaki, T. Saji, Facile fabrication of colored superhydrophobic coatings by spraying a pigment nanoparticle suspension, *Langmuir.* (2011). doi:10.1021/la200898z.
- [3] S.-M. Lee, K.-S. Kim, E. Pippel, S. Kim, J.-H. Kim, H.-J. Lee, Facile Route Toward Mechanically Stable Superhydrophobic Copper Using Oxidation–Reduction Induced Morphology Changes, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 2781–2790. doi:10.1021/jp2109626.
- [4] D. Zang, F. Li, X. Geng, K. Lin, P.S. Clegg, Tuning the wettability of an aluminum surface via a chemically deposited fractal dendrite structure, *Eur. Phys. J. E.* 36 (2013) 1–8. doi:10.1140/epje/i2013-13059-2.
- [5] ASM International Commitee, ed., VOLUME 9. Metallography and Microstructures, in: ASM Handb., USA, 1993: p. 2733. doi:10.1361/asmhba0003771.
- [6] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009. http://cataleg.ub.edu/record=b1952219~S1*cat (accessed February 9, 2018).
- [7] V.S. Bagotskii, *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd ed, Wiley-Interscience, New Jersey, 2006. http://cataleg.ub.edu/record=b1753025~S1*cat (accessed February 9, 2018).
- [8] ASM International Commitee, ed., VOLUME 12. Fractography, in: ASM Handb., ASM International, USA, 2001: p. 3470. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [9] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 270–280. doi:10.1016/j.cocis.2009.05.004.
- [10] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter.* 5 (2009) 1386. doi:10.1039/b818940d.
- [11] S. Nishimoto, B. Bhushan, Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity, *RSC Adv.* 3 (2013) 671–690. doi:10.1039/C2RA21260A.
- [12] B. Bhushan, Y. Chae Jung, Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity, *Ultramicroscopy.* 107 (2007) 1033–1041. doi:10.1016/j.ultramic.2007.05.002.
- [13] H. Dagnall, *Exploring Surface Texture*, Rank Taylor Hobson, 1980.
- [14] R. Ryhage, E. Stenhagen, 9 – Mass Spectrometry of Long-Chain Esters, in: *Mass Spectrom. Org. Ions*, 1963: pp. 399–452. doi:10.1016/B978-0-12-395620-0.50013-X.
- [15] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 185 (2012) 159–166.

doi:10.1016/j.elspec.2012.06.008.

- [16] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 175 (2009) 55–65. doi:10.1016/j.elspec.2009.07.006.
- [17] S. Oswald, W. Brückner, XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 17–22. doi:10.1002/sia.1640.

CAPÍTOL 7.

CONCLUSIONS

La superhidrofobicitat té associades diferents propietats que la fan atractiva en els diferents sectors on els revestiments aporten un gran valor afegit als substrats. La seva presència radica en la generació d'una rugositat jerarquitzada i en la reducció de la tensió superficial en el substrat. Un coneixement minuciós de les reaccions que intervenen, la superfície òptima del substrat i del mode de creixement del revestiment, permet assolir la superhidrofobicitat en temps molt curts i amb una tecnologia prou senzilla per poder aplicar-se industrialment. Per altra banda, la utilització d'àcids grassos en substitució de compostos fluorats permet que aquesta metodologia sigui respectuosa amb el medi ambient. De l'estudi d'aquestes tres premisses en els metalls i aliatges modificats superficialment seleccionats, que presenten superhidrofobicitat s'han obtingut les següents conclusions:

- I. L'activació superficial dels metalls és una etapa crítica que en la present tesi s'ha resolt mitjançant un desbast amb partícules abrasives fins a l'obtenció d'una rugositat RMS que varia segons el metall entre 0.20-0.30 μm . En el cas particular de l'alumini es fa necessari també, l'eliminació parcial de l'alúmina natural mitjançant l'acció de l'àcid clorhídric, tant en el procés d'immersió com en el cas d'anoditzar la superfície previ a la immersió en la dissolució de l'àcid gras. La rugositat generada en tots els casos és l'anomenada rugositat primària o micromètrica que facilita la fixació dels productes de reacció posteriors garantint la presència d'aire per minimitzar el contacte superfície-aigua.
- II. El procés optimitzat pel substrat d'alumini es basa en la interacció entre l'àcid lauric, l'àcid clorhídric, l'alumini metàl·lic superficial i l'alúmina, tant en el cas del mètode de dues etapes, anoditzat i immersió en medi no aquós, com en el mètode d'immersió d'una única etapa en medi etanol:HCl (70:30). Els acers inoxidable i el coure pur s'han recobert satisfactòriament mitjançant una estratègia diferent. Donat que aquests substrats no responien de forma positiva als processos aplicats a l'alumini, s'ha resolt amb la presència d'un catió metàl·lic com és el níquel (II) en el medi de reacció, i l'aplicació de corrent per generar una sèrie de reaccions d'oxidació i reducció que diposessin els nuclis de formació del revestiment (níquel metàl·lic) i, a continuació, es produís la interacció entre aquests nuclis, l'àcid lauric i els cations de níquel presents en la dissolució d'electròlit.
- III. Els revestiments estudiats en la present tesi tenen com a denominador comú l'àcid lauric com a reductor de la tensió superficial, encara que segueixen modes de creixement diferents segons el substrat estudiat. La capa generada a l'alumini superhidrofòbic per immersió, s'inicia en la disposició de terrasses de l'alumini després de l'acció de l'àcid clorhídric, el creixement és horitzontal (paralel a la superfície del substrat) fins arribar a cobrir la superfície i, posteriorment, es produeix majoritàriament el creixement en vertical (perpendicular a la superfície del substrat) seguint el mode de Stransky-Krastanov. En els acers inoxidable ha estat identificat el mode de creixement de Volmer-Weber, on el component original és el pilar i el creixement d'aquests pilars en vertical i horitzontal forma

illes, finalment les illes es saturen fins cobrir completament la superfície del substrat, per continuar creixent en vertical, encara que l'estabilitat del revestiment empitjori i augmenti la mullabilitat de la superfície. Sorprenentment, en el coure pur 99,9% produït en condicions idèntiques als acers inoxidable, s'ha identificat el model de creixement del revestiment generat en un model 2D epitaxial o de Stransky-Krastanov, on el component inicial és una capa i posteriorment, el creixement de pilars en vertical i horitzontal que amb temps de reacció suficient, formen illes. La formació de la capa provoca un augment de les tensions causant de les petites esquerdes que han estat observades en algunes mostres.

- IV. El mecanisme de reaccions proposat en base als resultats obtinguts i la identificació de les diferents espècies, presenta les següents particularitats segons el substrat aplicat:
- a) Alumini pur comercial superhidrofòbic per immersió.
Una primera etapa amb una reacció redox principal on es forma el catió alumini (1), i es crea la rugositat micromètrica característica de l'acció de l'àcid clorhídric (2) amb la destrucció parcial de l'alúmina com a reacció lenta i, una segona etapa, on es forma el compost de laurat d'alumini (3) i alúmina (4) en la superfície i també, encara que de forma molt minoritària, clorur d'alumini (5).
 - b) Alumini pur comercial superhidrofòbic en dues etapes.
L'activació prèvia a l'anoditzat per l'acció de l'àcid clorhídric amb una reacció redox, on es forma el catió alumini i es crea la rugositat micromètrica (1), la formació d'un dipòsit d'alúmina durant l'anoditzat (2) i la formació de complexos de laurat d'alumini amb alúmina i laurat d'alumini amb oxohidroxialumini (3). Ha estat demostrat que no és necessari el complet revestiment amb alúmina de la superfície, per induir caràcter superhidrofòbic al material en el procés global. L'alúmina dipositada per anoditzat millora la resistència a la corrosió en medis salins de l'alumini pur comercial. Els enllaços generats entre el substrat, l'alúmina, l'oxohidroxialumini i el laurat presenten una excel·lent protecció davant la corrosió en medis agressius.
 - c) Acers inoxidable 316L i 304 superhidrofòbics per electròlisi.
En una primera etapa, una reacció redox principal on es forma níquel, dipositant-se al càtode d'acer i s'oxida el ferro i el crom de l'ànode(1), en una segona etapa encara que simultània a la primera, el catió níquel reacciona amb l'àcid lauric i es diposita al càtode on ja es troben els nuclis de níquel com a iniciadors del creixement del revestiment, on es forma el compost de laurat de níquel i laurat d'hidroxid de níquel en ambdós acers. S'ha establert una relació directa entre la posició del material a recobrir dins de la cubeta d'electròlisi i la direccionalitat de creixement del revestiment, per tant, el disseny del procés d'electròlisi permet definir la direccionalitat del revestiment.
 - d) Coure pur comercial superhidrofòbic per electròlisi.
Mecanisme similar al presentat en els acers inoxidable. En una primera etapa té lloc la reacció redox principal on es forma níquel, dipositant-se al càtode de coure, en una segona etapa simultània a la primera, el catió níquel reacciona

amb l'àcid lauric i es diposita al càtode on ja es troben els nuclis de níquel com a iniciadors del creixement del revestiment, on es forma el compost de laurat de níquel i laureat d'hidròxid de níquel, aquesta segona etapa pren major rellevància durant l'avenç de la reacció.

- V. S'han optimitzat els paràmetres i la composició dels reactius i banys en els processos d'immersió i d'electròlisi per a cada metall i aliatge estudiat: alumini (UNS A91070), acer inoxidable 316L (UNS S31603) i 304 (UNS S30400) i coure (UNS C10100).
- VI. Els resultats obtinguts en la modificació superficial d'alumini AA1070, coure C10100, i els acers inoxidables S3163 S30400 amb àcid lauric ha permès obtenir superfícies superhidrofòbiques estables en el temps, per metodologia senzilla i ràpida. El coneixement dels productes generats i del mode de creixement que segueixen afavoreixen un control estricte dels revestiment produït.
- VII. Els recobriments obtinguts presenten també les propietats que acompanyen la superhidrofobicitat com són l'autoneteja i l'antiadhesió.
- VIII. Les diferents metodologies optimitzades asseguren un fàcil escalat industrial i recullen les directrius de les regulacions mediambientals respecte del component base del revestiment.

ANNEX 1.

En aquest annex es mostren les publicacions, les participacions en congressos i premis derivats d'aquesta tesi:

PUBLICACIONS

Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum

Ana M. Escobar, Núria Llorca-Isern

CPCM, Departament de Ciència dels Materials i Química Física,

Facultat de Química, Universitat de Barcelona,

Barcelona, Spain

© 2014 Elsevier

DOI 10.1016/j.apsusc.2014.03.196

ABSTRACT

This study develops an alternative method for enhancing superhydrophobicity on aluminum surfaces with an amphiphilic reagent such as the dodecanoic acid. The goal is to induce superhydrophobicity directly through a simple process on pure (99.9 wt %) commercial aluminum. The initial surface activation leading to the formation of the superhydrophobic coating is studied using confocal microscopy. Superhydrophobic behavior is analyzed by contact angle measurements, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The highest contact angle (approaching 153°) was obtained after forming hierarchical structures with a particular roughness obtained by grinding and polishing microgrooves on the aluminum surface together with the simultaneous action of HCl and dodecanoic acid. The results also showed that after immersion in the ethanol-acidic-fatty acid solutions, they reacted chemically through the action of the fatty acid, on the aluminum surface. The mechanism is analyzed by TOF-SIMS and XPS in order to determine the molecules involved in the reaction. The TOF-SIMS analysis revealed that the metal and its oxides seem to be necessary, and that free-aluminum is anchored to the fatty acid molecules and to the alumina molecules present in the medium. Consequently, both metallic aluminum and aluminum oxides are necessary in order to form the compound responsible for superhydrophobicity.

KEYWORDS

Superhydrophobicity; aluminum; lauric and myristic acid; simple process, coating; water contact angle.

Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel

Ana M. Escobar, Nuria Llorca-Isern, Oriol Rius-Ayra

CPCM Departament de Ciència dels Materials i Química Física,

Facultat de Química, Universitat de Barcelona,

Barcelona, Spain

© 2015 Elsevier

DOI 10.1016/j.matchar.2015.11.026

ABSTRACT

This study develops a rapid method to confer superhydrophobicity on 316L stainless steel surfaces with an amphiphilic reagent such as dodecanoic acid. The highest contact angle (approaching 173°) was obtained after forming hierarchical structures with a non-aqueous electrolyte by an electrolytic process. Our goal was to induce superhydrophobicity directly on 316 stainless steel substrates and to establish which molecules cause the effect. The superhydrophobic behaviour is analysed by contact angle measurements, scanning electron microscopy (SEM), IR spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The growth mechanism is analysed using FE-SEM, TOF-SIMS and XPS in order to determine the molecules involved in the reaction and the growth. The TOF-SIMS analysis revealed that the Ni²⁺ ions react with lauric acid to create an ester on the stainless steel surface.

KEYWORDS

Superhydrophobicity; stainless steel; coating; electrolytic reaction; self assembly; hierarchical structures.

PARTICIPACIONS EN CONGRESSOS

Congrés: Surface Modification Technologies SMT 26

Data i lloc: 20-22 Juny 2012, Lyon (França).

Títol: Superhydrophobic coating on aluminium

Autors: A. Escobar, N. Llorca-Isern

Participació: Pòster

Abstract:

Traditionally, the procedure to obtain superhydrophobic surfaces is by multistep processes, such as chemical deposition or sol-gel methods, in which the first step is to roughen the surface because this improves the hydrophobicity followed by its activation with different steps, using fatty acids or inorganic salts, an alternative method is by coating with a superhydrophobic reactive such as dodecanoic acid being a common application its use in paints. The goal of this study is to induce direct superhydrophobicity by a single step process on pure commercial aluminium 99.9 wt %. The chemical reaction is based in etching and compound formation between alcoholic dissolutions of myristic or lauric acids and aluminium.

Congrés: Surface Modification Technologies SMT 29

Data i lloc: Copenhaguen (Dinamarca)

Títol: Contribution to the study of the superhydrophobicity of 316L stainless steel surfaces

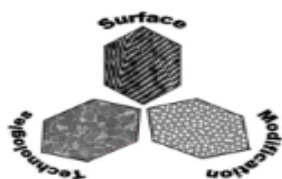
Autors: A. Escobar, N. Llorca-Isern, O. Rius-Ayra

Participació: Oral

Abstract

This study develops a rapid and facile approach to impart superhydrophobicity properties to 316L stainless steel surfaces with an amphiphilic reagent such as dodecanoic acid. This process changes the surface character from superhydrophilicity to superhydrophobicity. The water contact angle (WCA) of such surface reaches up to 173° demonstrating excellent superhydrophobicity. This character is obtained after forming hierarchical structures with a non-aqueous electrolyte by an electrolytic process. Our goal was to induce superhydrophobicity directly on 316 stainless steel substrates and to establish which molecules cause the effect. Microbiological corrosion is one of the main threatens to the safety of some stainless steels applications. To reduce microbiological corrosion, slippery liquid surfaces can be designed. This characteristic of the fabricated surfaces is analysed by contact angle measurements,

scanning electron microscopy (SEM), IR spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The growth mechanism of the superhydrophobic layer is analysed using FE-SEM and TOF-SIMS in order to determine the molecules involved in the reaction and the growth. The TOF-SIMS analysis revealed that the Ni²⁺ ions react with lauric acid to create an ester on the stainless steel surface.



SMT29 conference June 10th – 12th 2015
Technical University of Denmark, Kgs Lyngby

Congrés: THERMEC 2016

Data i lloc: 29 Maig-3 Juny, Graz (Austria)

Títol: Scalable methods to obtain superhydrophobicity onto metallic surface

Autors: N. Llorca-Isern, A. Escobar, O. Rius-Ayra

Participació: Pòster

Abstract:

Superhydrophobic surfaces, with extremely high water contact angles (CAs) of more than 150° are of special interest due to their various anti-adhesive and self-cleaning properties. Recent studies demonstrate that the superhydrophobicity principally results from the presence of binary structures at both the micrometre and nanometre scales together with the low-energy wax-like materials on the surfaces. Materials with similar properties, to those of the lotus leaf structure are very useful in several areas, such as the aeronautical industry and civil engineering; so many methods have been developed to mimic the lotus leaf structure. Metals are very important and irreplaceable engineered materials in many industrial fields. An alternative method for enhancing superhydrophobicity on different metals is proposed. The method proceeds by coating the metallic surface with a superhydrophobic reactive such as dodecanoic acid being a common application its use in paints with eco-friendly properties. The goal of this

study is to induce direct superhydrophobicity by a single step and coating process on pure commercial aluminium 99.9 wt %, pure commercial 99.9 wt % copper, 316L and 420 stainless steel. The chemical reaction proceeds by etching the activated surface with lauric acid in ethanol solutions. FESEM and AFM were used in order to study their morphology and TOFSIMS and XPS were used in order to propose a reaction mechanism.



Congrés: THERMEC 2018

Data i lloc: 8-13 Juliol, Paris (França)

Títol: Superhydrophobic and corrosion protective coating on aluminium

Autors: Ana M. Escobar Romero, O. Rius-Ayra, N. Llorca-Isern, Elisa Valles Gimenez, Albert Serrà i Ramos

Participació: Pòster

Abstract:

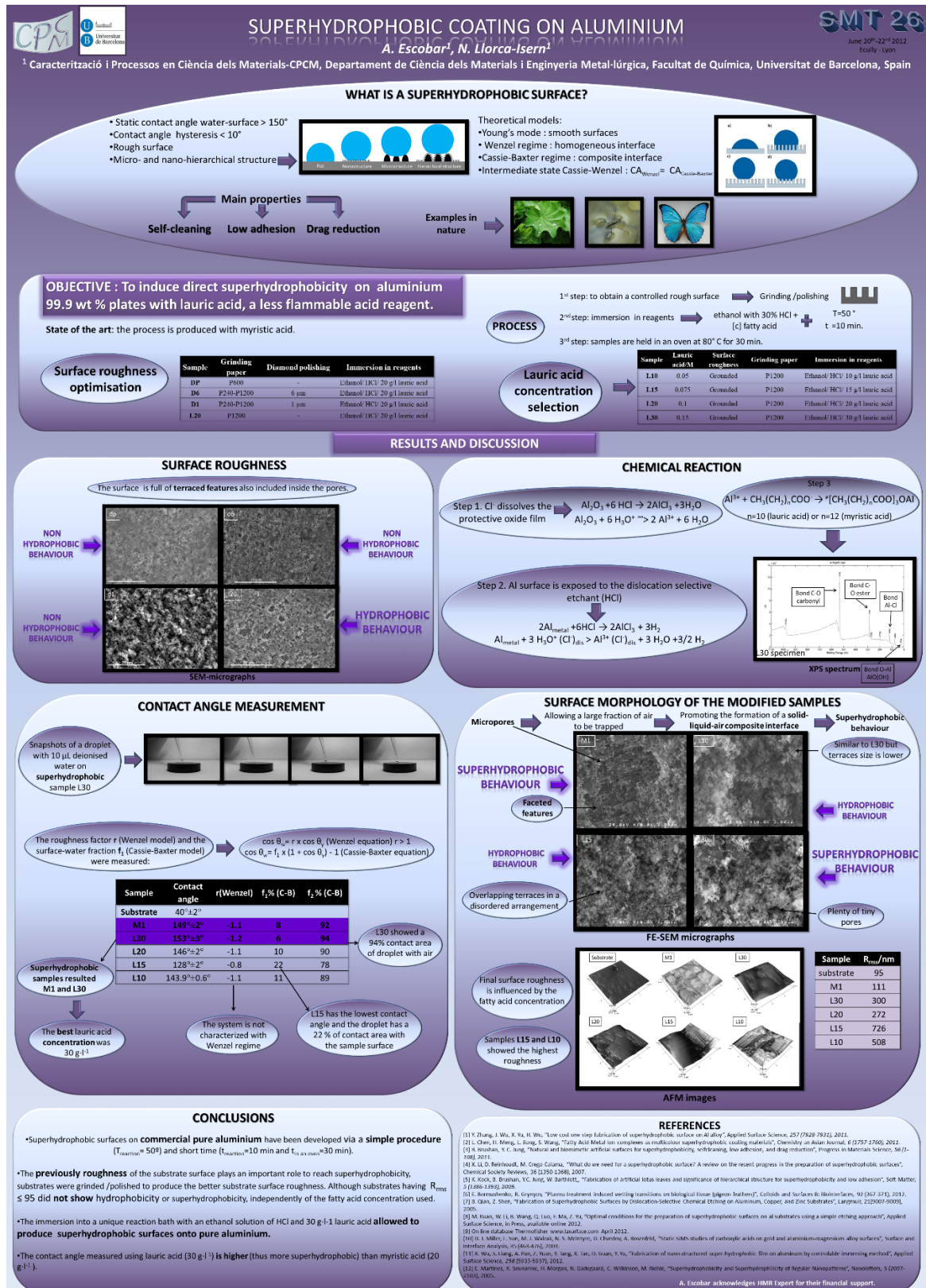
Industrial application of superhydrophobic surfaces is limited by the unsatisfactory mechanical properties of the material. Combining chemical etching and anodization terraced features containing aluminium oxide on different aluminium alloy surfaces were produced. After modified by fatty acid, the surfaces were superhydrophobic and they showed self-cleaning effect. The highest contact angle was obtained after forming hierarchical structures with a solution free of fluorine compounds; therefore, the process is considered eco-friendly. The alumina formed in the coating process promotes an improved corrosion resistance. The present study has three main objectives: to identify the molecules responsible for superhydrophobicity, the mechanism by which superhydrophobicity is produced, and consequently the influence of variables such as anodization time on the proposed processing method. We use time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques to identify each compound involved in the final surface, by paying close attention to the analysis of the mechanism by which the chemical reaction proceeds. The morphology of the superhydrophobic surfaces was further observed by scanning electron microscope (SEM) and atomic force

microscopy and was used to elucidate the effect of the anodization time in the properties of the superhydrophobic material.



PREMIS


Premi al millor pòster del congrés internacional SMT 26 l'any 2012.

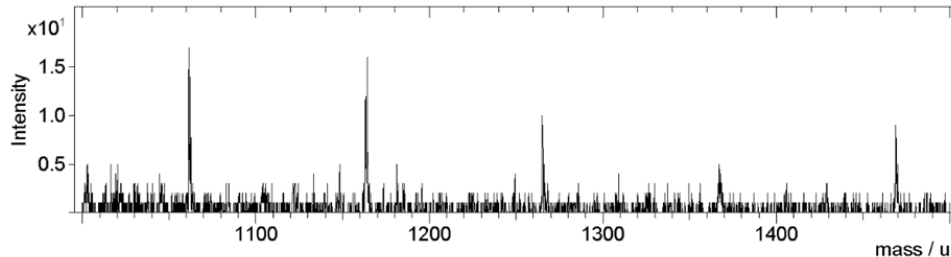
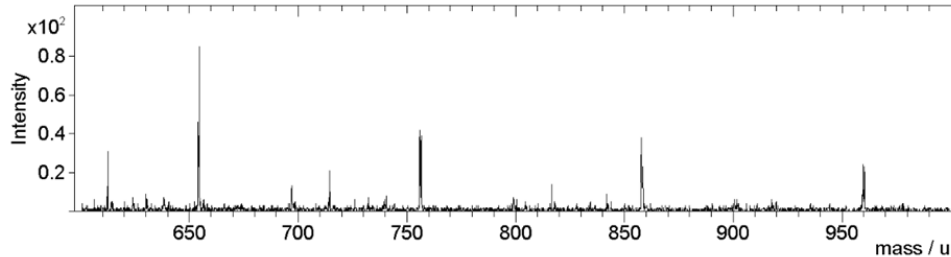
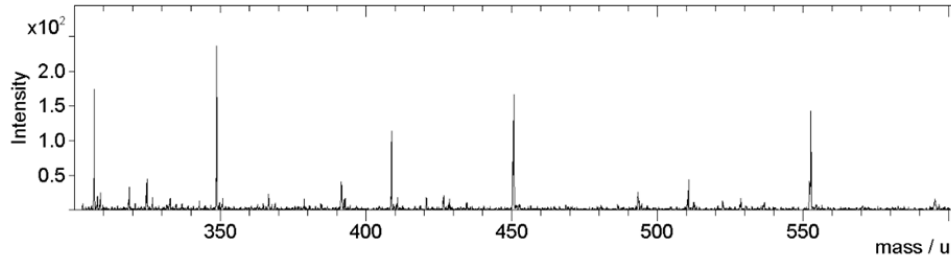
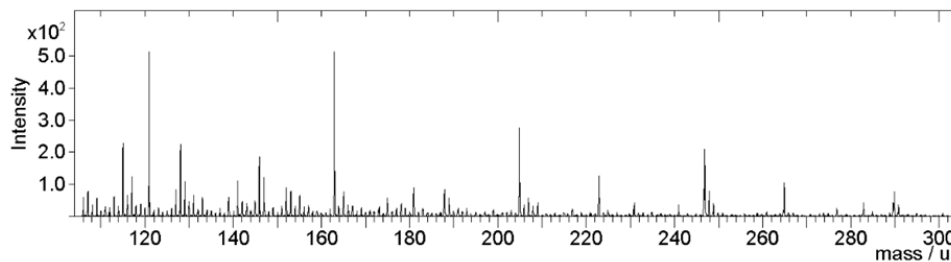
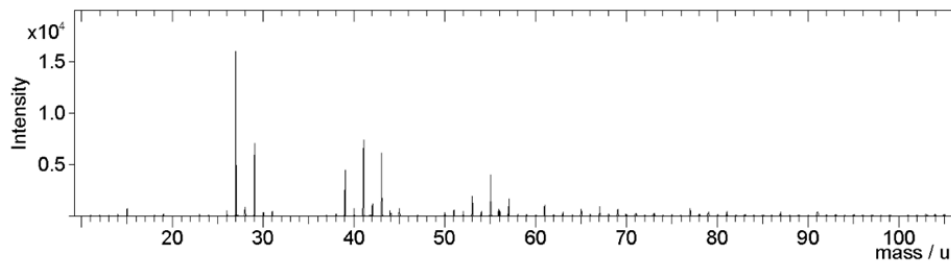


ANNEX 2.

En aquest annex es mostren els espectres complets corresponents a les anàlisis per TOF-SIMS, les interpretacions dels pics estan realitzades pel tècnic especialista de l'equip.

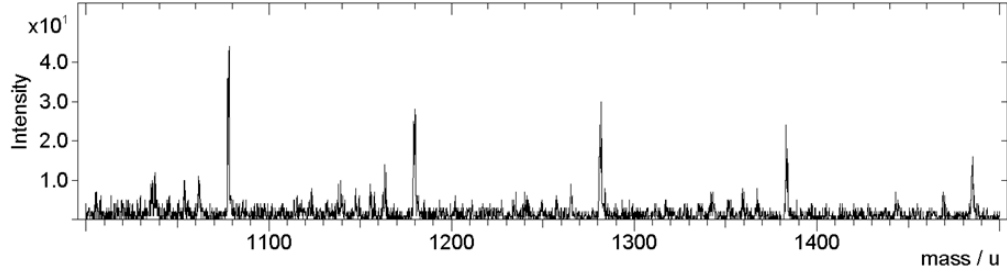
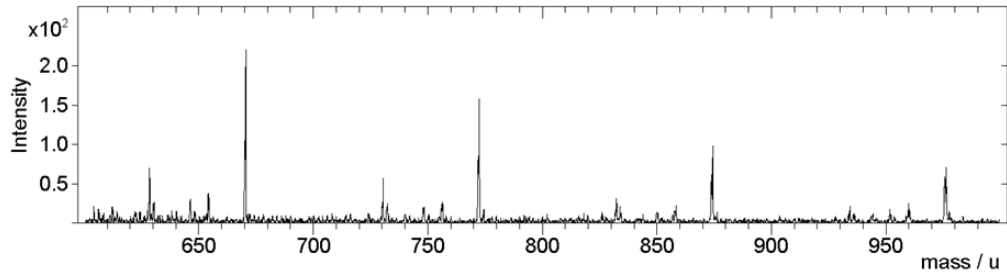
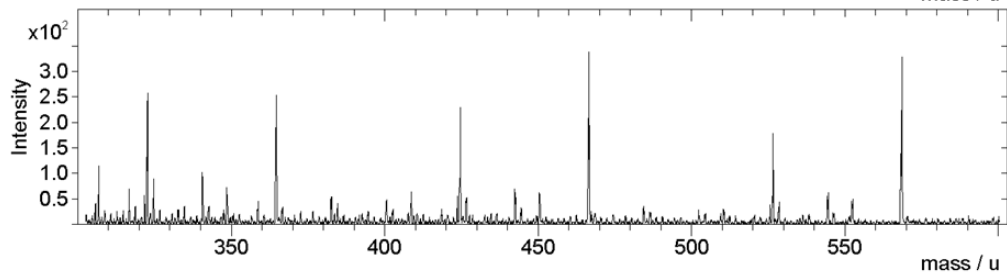
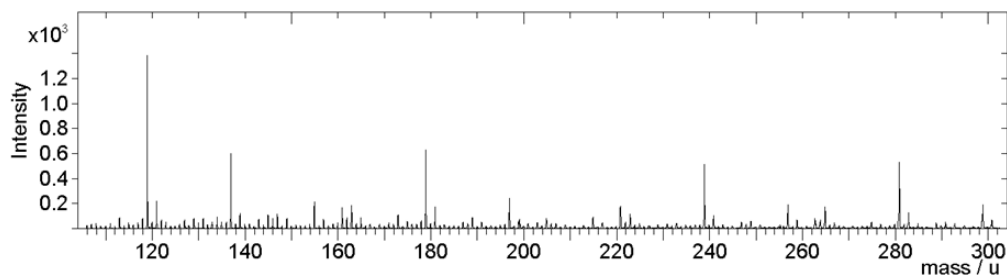
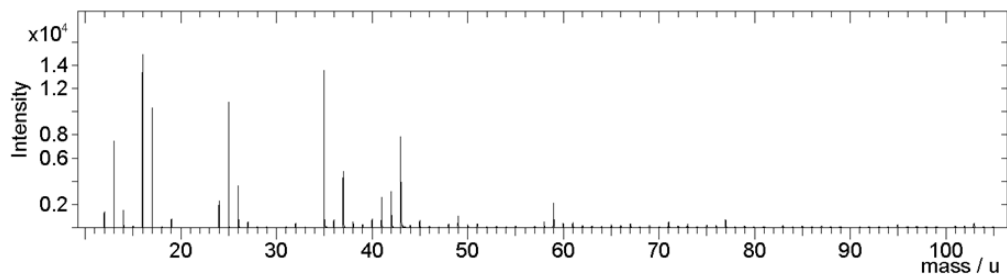
Alumini superhidrofòbic per immersió

Sample Parameter		Spectrum Parameter		
Sample:		Polarity:	negative	
Origin:		Area / μm^2 :		
File:	SPECPOL.dat	Time / s:	10	
		PI dose:	0.00E+000	
Comments: ; ;				



Annex 2.

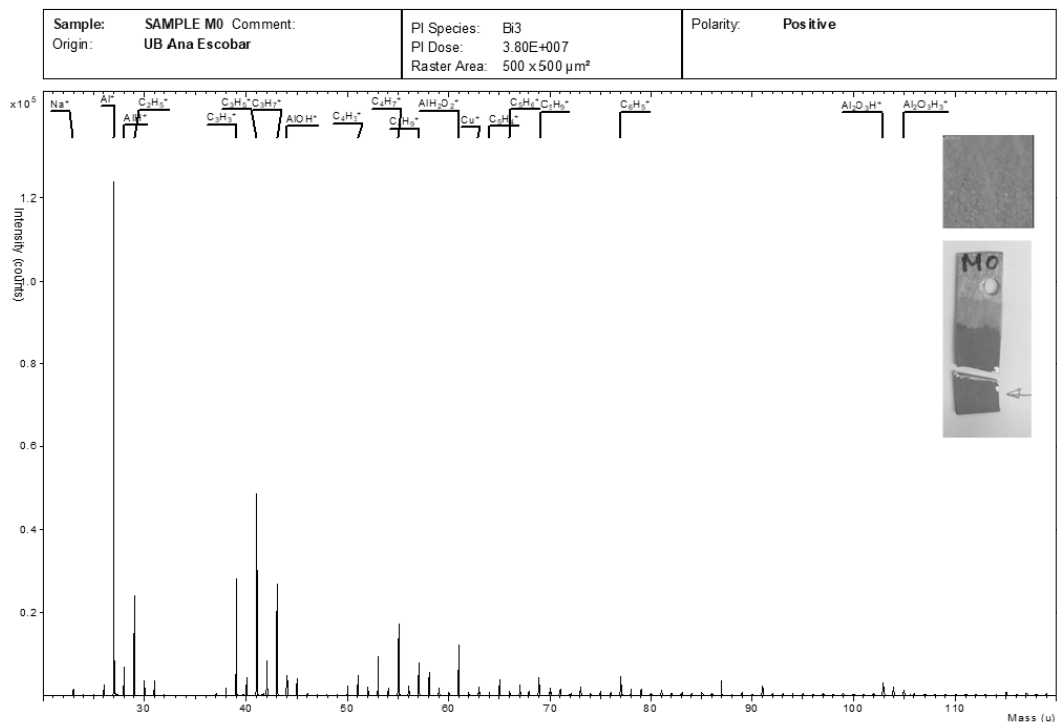
Sample Parameter		Spectrum Parameter	
Sample:		Polarity:	negative
Origin:		Area / μm^2 :	
File:	SPECNEL.dat	Time / s:	10
Comments: ; ;		PI dose:	0.00E+000



Alumini superhidrofòbic per anoditzat i immersió

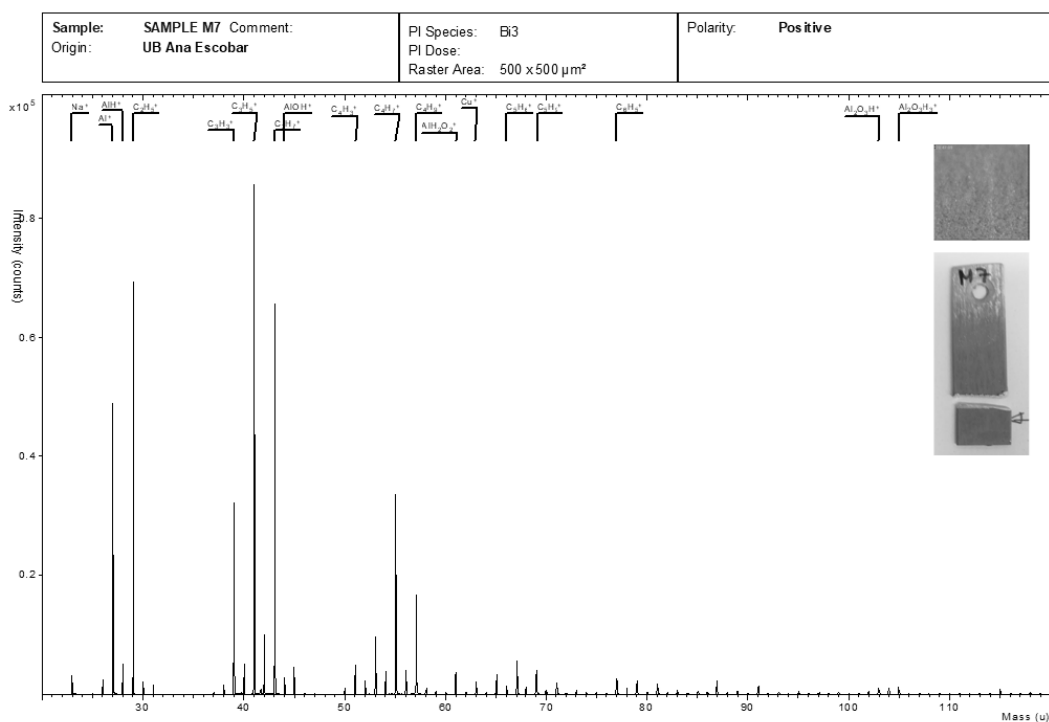
SAMPLE M0

TOF-SIMS spectrum in Positive Polarity is included in the next Figure




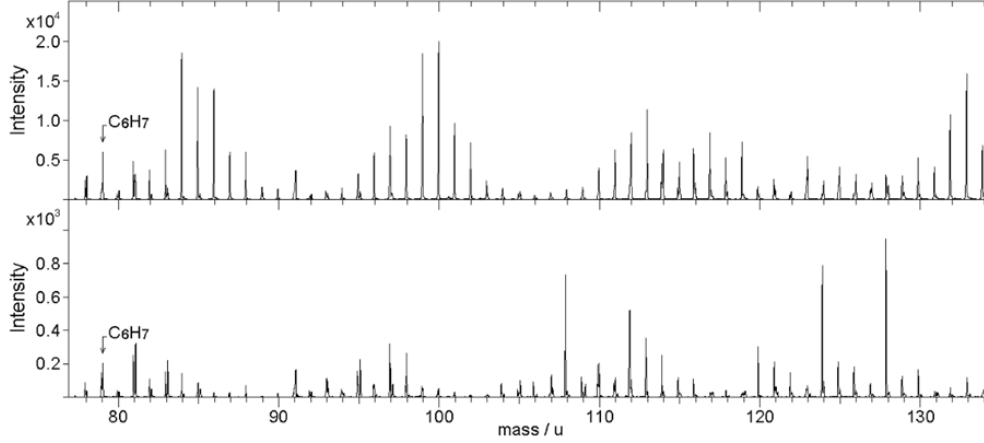
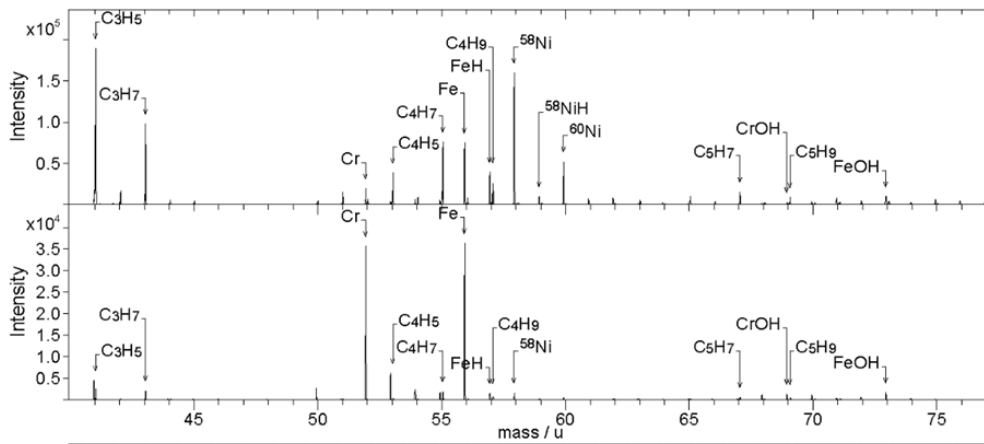
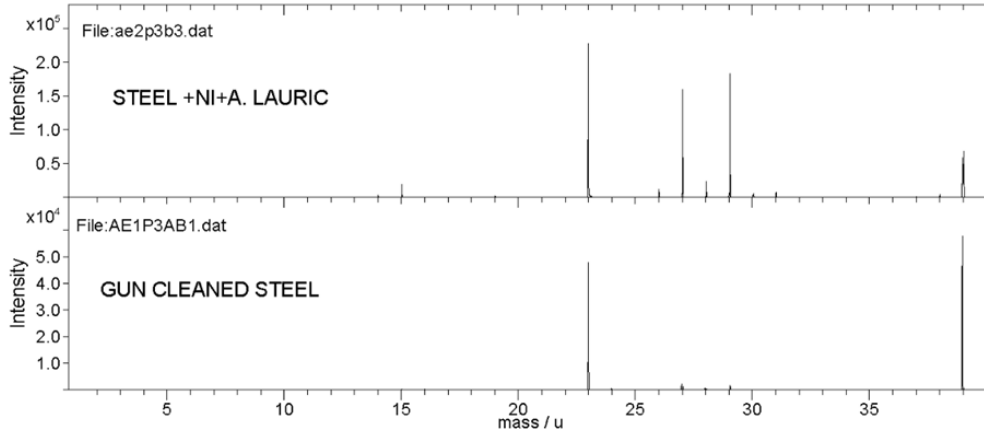
SAMPLE M7


TOF-SIMS spectrum in Positive Polarity is included in the next Figure

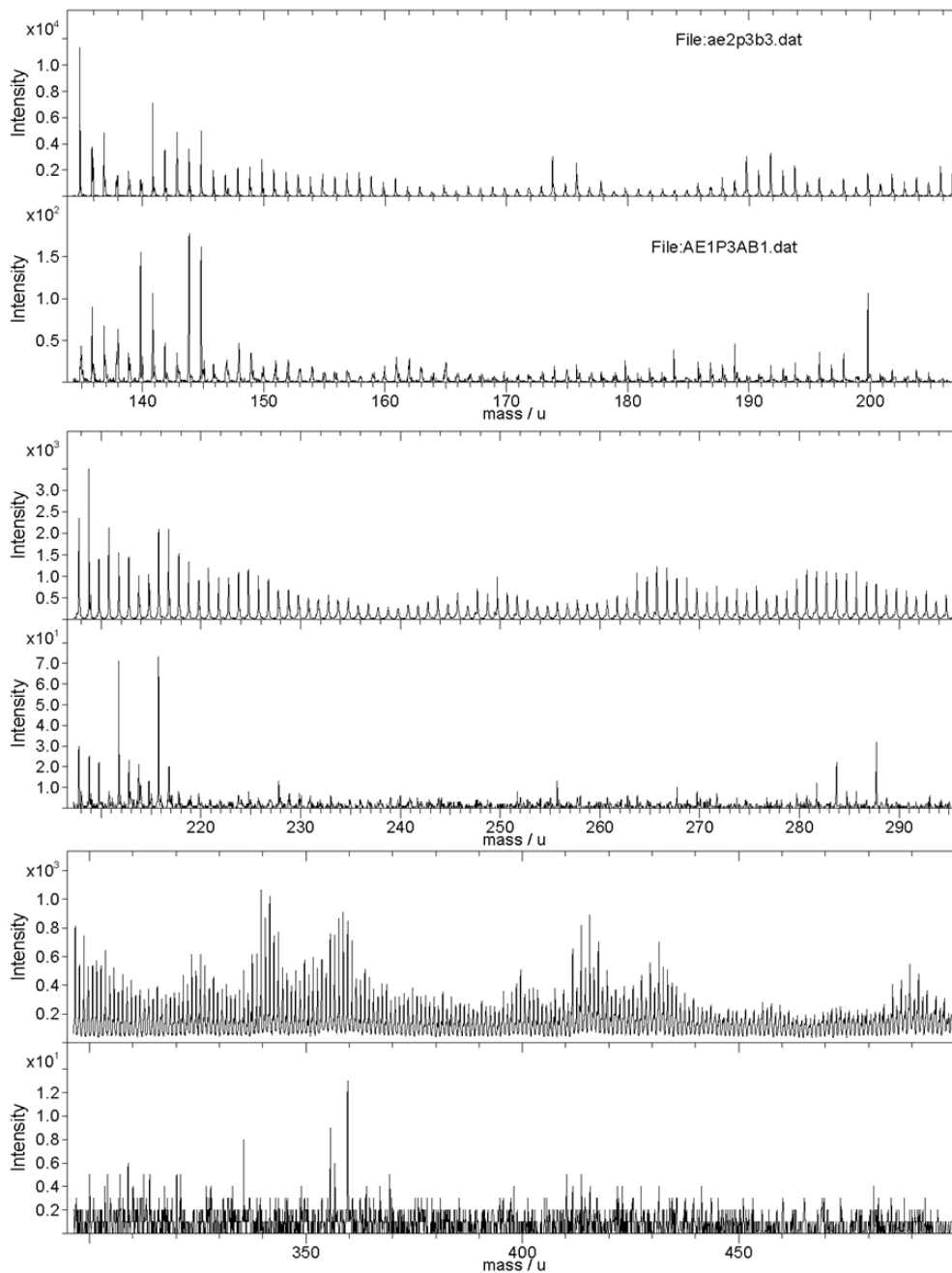


Acer inoxidable 316L superhidrofòbic per electròlisi


Sample Parameter		Spectrum Parameter		
Sample: COMPARISON POSITIVE		Polarity:		
Origin:		Area / μm^2 :		
File:		Time / s: 13	PI dose: 0.00E+000	
Comments:				

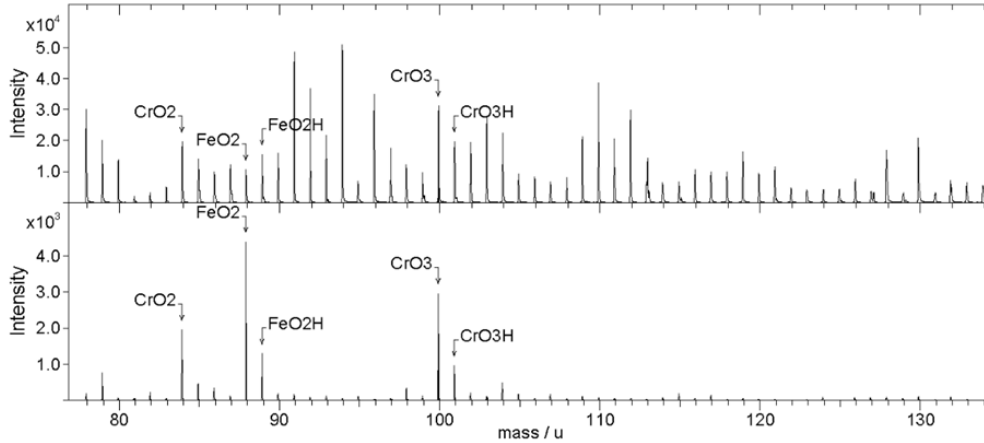
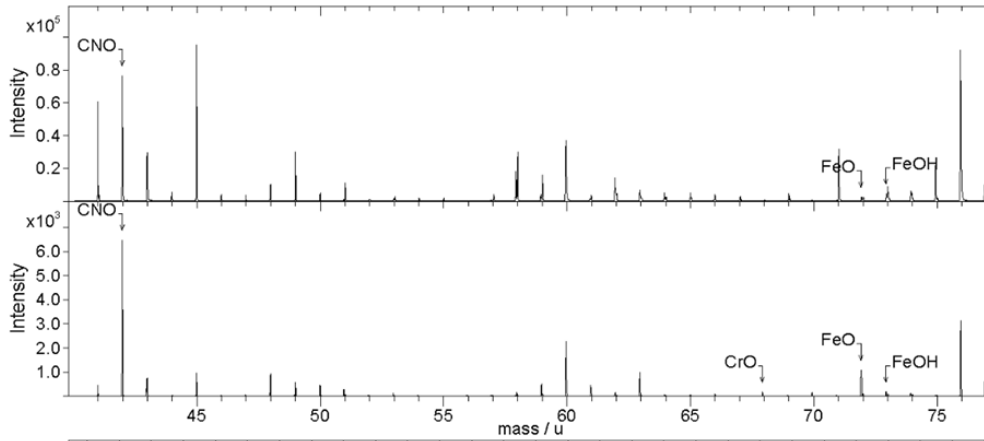
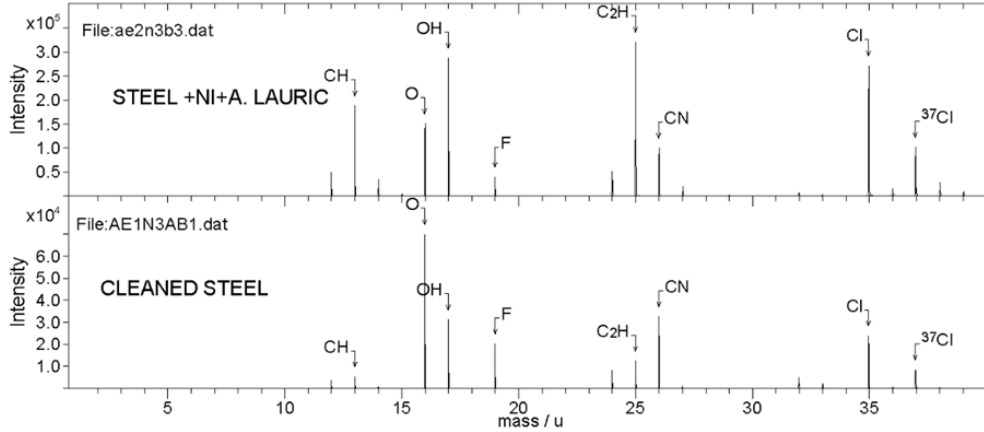



Sample Parameter	Spectrum Parameter	
Sample: COMPARISON POSITIVE	Polarity: positive	
Origin:	Area / μm^2 :	
File:	Time / s: 13 PI dose: 0.00E+000	
Comments:		

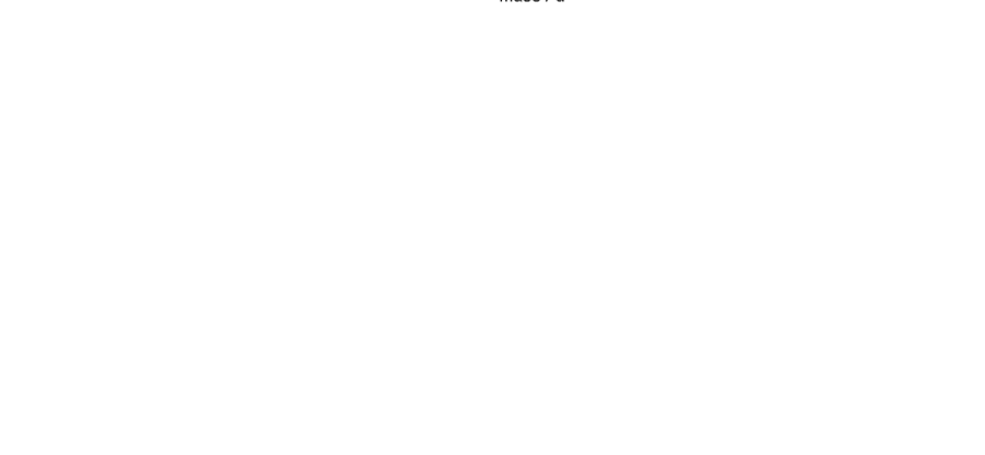
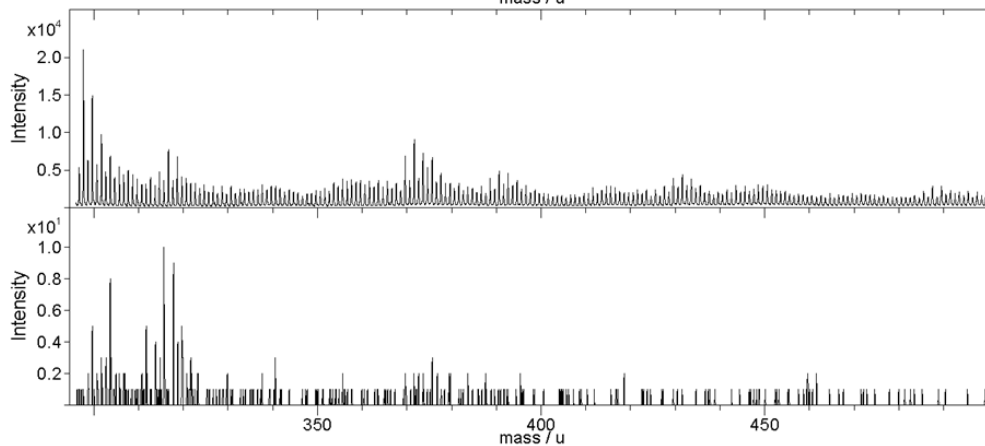
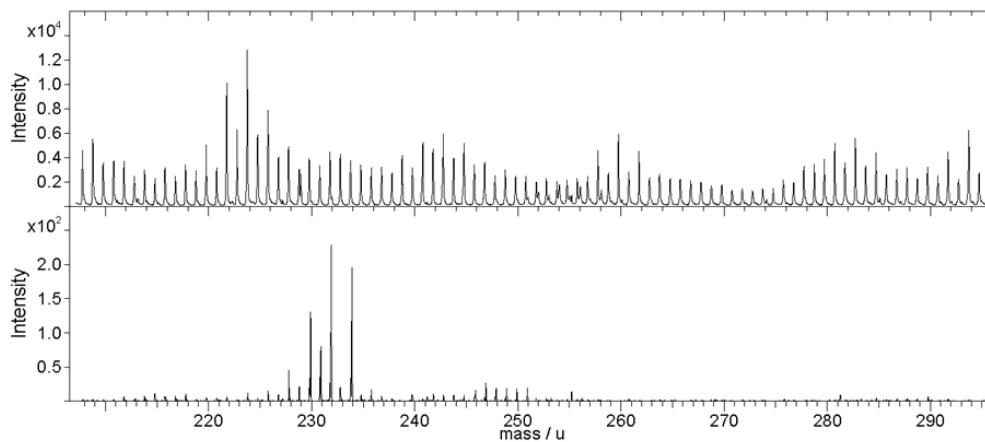
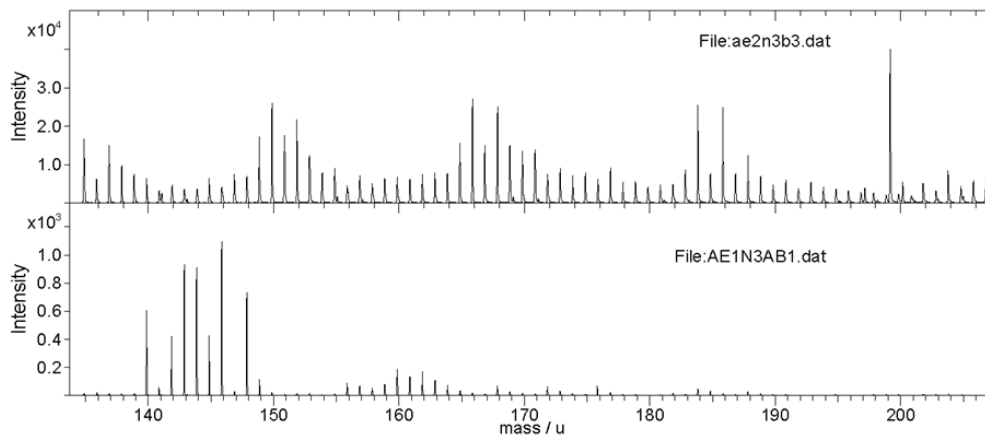


Annex 2.

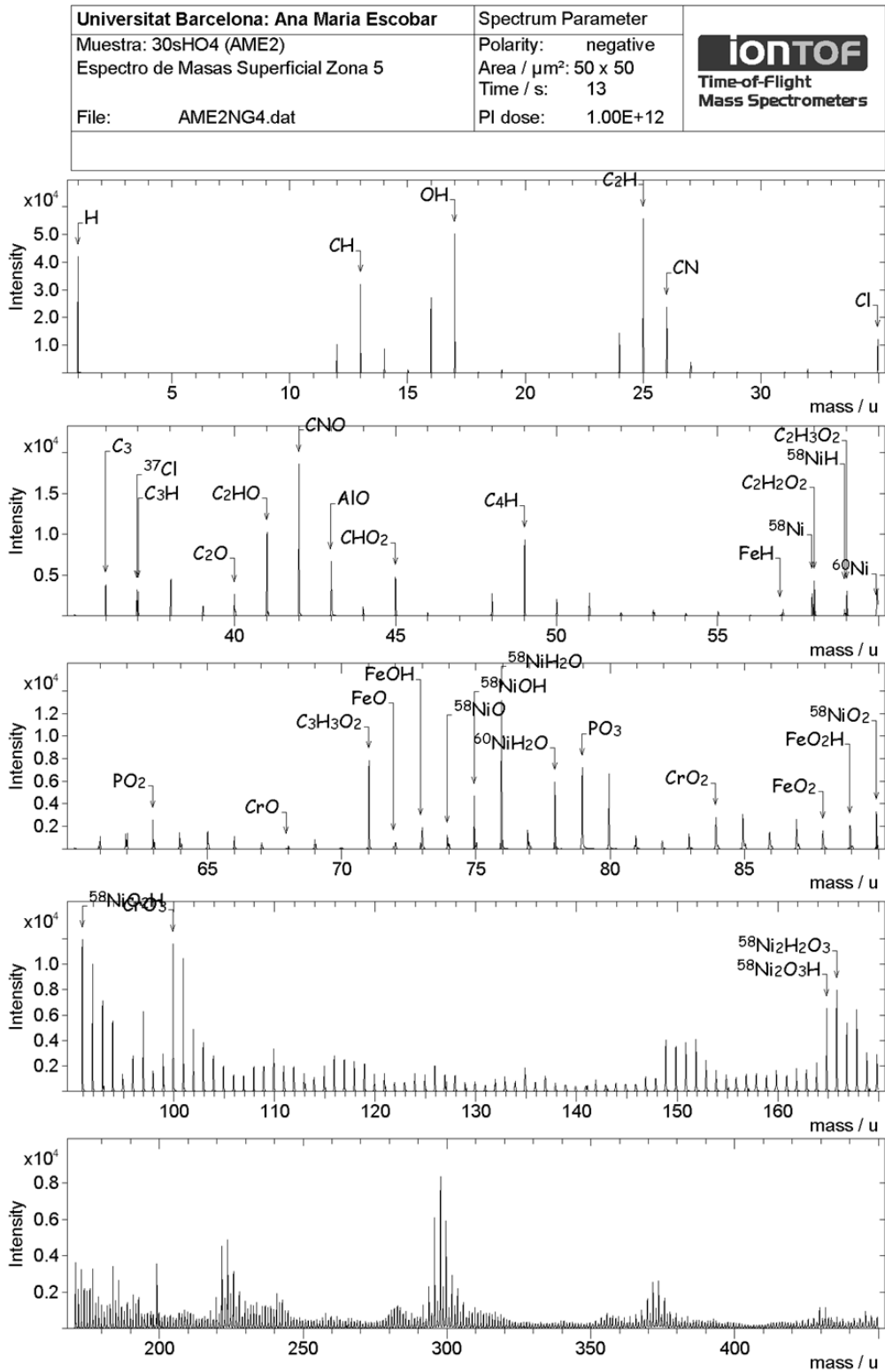
Sample Parameter	Spectrum Parameter	
Sample: COMPARISON NEGATIVE	Polarity: negative	
Origin:	Area / μm^2 :	
File:	Time / s: 13 PI dose: 0.00E+000	
Comments:		

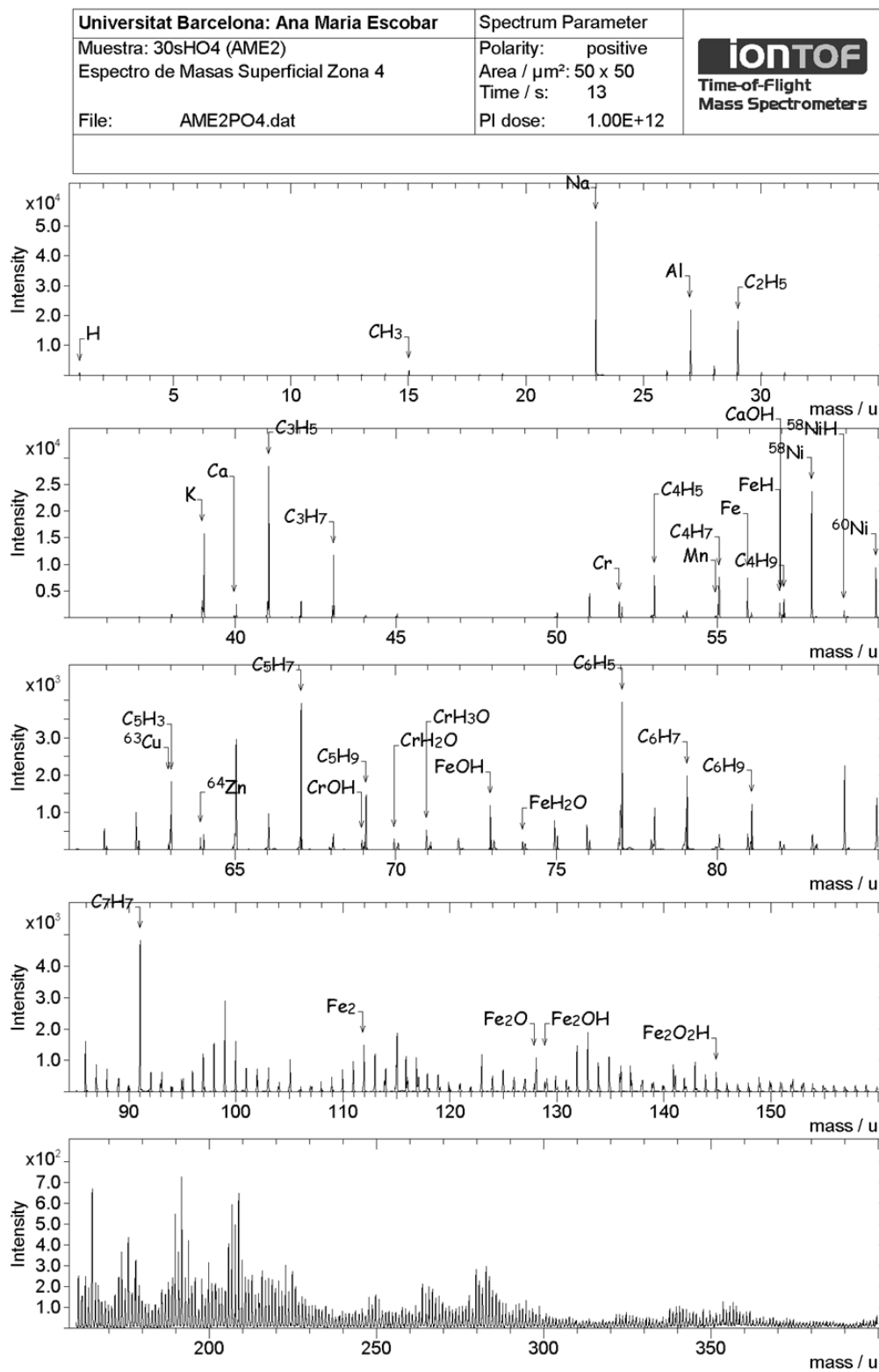


Sample Parameter	Spectrum Parameter	
Sample:	Polarity: negative	
Origin:	Area / μm^2 :	
File:	Time / s: 13 PI dose: 0.00E+000	
Comments:		



Acer inoxidable 304 superhidrofòbic per electròlisi





Coure pur superhidrofòbic per electròlisi

