

2020-2021
ENTREGABLE



Proyecto "RICORR"

RECUBRIMIENTOS INDICADORES DE CORROSIÓN

ENTREGABLE: 1.1. Resumen ejecutivo de resultados publicables

Breve descripción: este entregable recoge los principales resultados del proyecto RICORR.

Número de proyecto: 22000056
Expediente: IMDEEA/2020/34
Duración: Del 01/07/2020 al 30/09/2021
Coordinado en AIDIMME por: MOLINA PUERTO, JAVIER
Línea de I+D: **SUPERFICIES MODIFICADAS**

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

Índice

1. Objetivos.....	3
2. Actividades realizadas	3
3. Tarea. Estado del arte sobre recubrimientos indicadores de corrosión	3
4. Preparación de microcápsulas.....	16
5. Desarrollo y aplicación de los recubrimientos sobre diferentes metales	16
6. Caracterización físico-química y morfológica.....	18
7. Ensayos de identificación de corrosión	20
7.1. Evolución de respuesta en el Aluminio	21
7.2. Evolución de respuesta en el acero galvanizado	22
7.3. Evolución de respuesta en el acero al carbono	23
8. Conclusiones.....	24

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

1. Objetivos

El objetivo principal del proyecto es la obtención de un recubrimiento indicador de la evolución de la corrosión. Para eso se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollo de microcápsulas con indicador sensible al cambio de pH
- Desarrollo de recubrimiento con microcápsulas incorporadas
- Evaluación de la respuesta del recubrimiento sobre diferentes metales en medio corrosivo y relación con parámetros electroquímicos indicadores de la evolución de la corrosión.

2. Actividades realizadas

Para alcanzar los objetivos del proyecto se han planteado las siguientes tareas técnicas:

- Estudio del estado del arte y definición de metodologías
- Fabricación y preparación de microcápsulas y partículas de sílica mesoporosa
- Desarrollo de recubrimientos indicadores de corrosión. Aplicación sobre diferentes metales
- Caracterización de las microcápsulas, partículas de sílica mesoporosa y de los recubrimientos
- Pruebas demostrativas

3. Tarea. Estado del arte sobre recubrimientos indicadores de corrosión

En la tabla siguiente se describen los principales métodos de síntesis encontrados para la creación de recubrimientos indicadores de corrosión.

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

Tabla 1. Métodos de preparación de recubrimientos indicadores de corrosión.

Ref	Material/sustrato	Ruta de síntesis	Método deposición
1	Aleaciones de aluminio y magnesio (AA2024 y Mg AZ31)	<p>Encapsulación de la fenolftaleína: Las microcápsulas de poliurea fueron preparadas empleando Span 85 como surfactante no iónico y la fenolftaleína fue encapsulada como el producto. Para la preparación emplearon 1 g de Span 85 en 100 mL de agua. Posteriormente se añadieron 3 g de isophorone diisocianato y 150 mg de fenolftaleína fueron disueltos en 20 mL de acetona y añadidos a la solución acuosa, dando lugar a una emulsión de aceite en agua. Bajo condiciones de agitación vigorosa, 2 g de DETA fueron diluidos en 20 mL de agua y añadidos gota a gota a la microemulsión. Entonces la mezcla fue calentada a 60°C y mezclada durante 3 h. El precipitado obtenido fue filtrado, lavado con agua pura y secado a temperatura ambiente. Los sustratos secos y limpios fueron recubiertos con Bayhydrol® A 145, una dispersión poliacrílica multifuncional, usada en combinación con poliisocianatos alifáticos (Bayhydrur® 304) con secado rápido a temperatura ambiente. Las microcápsulas de fenolftaleína fueron incorporadas en la formulación (5 % en peso respecto al peso en húmedo de la formulación) y agitadas durante 30 minutos hasta obtener una dispersión uniforme. A continuación, las formulaciones fueron aplicadas sobre las probetas metálicas con un espesor húmedo de 30 µm. Las muestras fueron secadas a 25°C durante 48h.</p>	<p>Los sustratos de AA2024 fueron lavados y decapados de acuerdo con un procedimiento comercial: lavado alcalino en Metaclean T2001 (Chemie Vertrieb Hannover GmbH & Co KG) a 68°C durante 25 min, decapado alcalino en Turco Liquid Aluminetch N2 (Turco Chemie GmbH) a 60°C durante 45 s y decapado ácido en Turco Liquid Smutgo NC (Turco Chemie GmbH) a 30°C durante 7 min, cada paso fue seguido por un lavado con agua destilada. Los sustratos secos y lavados (aleaciones de Al y Mg) fueron recubiertos con Bayhydrol® A 145, una dispersión poliacrílica hidroxifuncional reducible en agua, usada en combinación con poliisocianatos alifáticos (Bayhydrur® 304) con secado rápido a temperatura ambiente (Bayer). Las microcápsulas de PU_MC-PhPh fueron incorporadas en la formulación (5 wt% con respecto al peso total de la formulación húmeda) y agitadas durante 30 minutos hasta obtener una dispersión uniforme. Subsecuentemente, la</p>

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

			<p>formulación fue aplicada sobre sustratos metálicos (AA2024 and Mg AZ31) empleando un recubridor de barra con un espesor húmedo de 30 mm. Las muestras fueron dejadas secar a temperatura ambiente (25°C) durante 48 h. Finalmente, los bordes y la parte posterior de las chapas metálicas fueron recubiertas con un barniz protector (Lacomit® de Agar Scientific). El resto de la formulación fue aplicado sobre un molde de Teflon, secado y separado, obteniendo de esta manera films compuestos por la matriz de poliuretano con las microcápsulas desarrolladas.</p>
2	Al2024 T-4	-	<p>La imprimación (epoxy-poliamida), con su endurecedor, fueron mezclados con el indicador de pH (coumarin 120) con una concentración de aproximadamente del 0.5 wt % y esprayados sobre Al 2024 T-4 para formar la capa de imprimación con una capa de espesor nominal de 30 µm. Después de permitir que la capa de imprimación se secase a temperatura ambiente durante 24 h, el topcoat con un espesor de 40±5 µm fue esprayado sobre la capa de imprimación.</p>

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

			<p>Las muestras fueron preparadas con diferentes espesores:</p> <ul style="list-style-type: none"> (1) Capa de imprimación con el indicador: 30±5 µm. (2) Capa de imprimación con el indicador con una capa topcoat: 50±5 µm. (3) Capa de imprimación con el indicador recubierta con dos capas de topcoat: 80±5 µm. (4) Capa de imprimación con el indicador recubierta con tres capas de topcoat: 125±5 µm.
3	Al 2024-T3	<p>Las muestras metálicas (50 mm x 30 mm x 1 mm) fueron cortadas de una chapa de Al 2024-T3 (composición nominal: 3.8%-4.9% Cu, 1.2%-1.8% Mg, 0.3%-0.9% Mn, 0.3%Fe, 0.2%Si, 0.1%Zn, 0.1%Ti, resto Al). Antes de testar, la muestras fueron pulidas mecánicamente con un papel de SiC 800 grit y entonces limpiadas con ultrasonidos con etil alcohol. La pintura acrílica clara (88B01, Areonautics material research institute, Beijing) fue mezclada con 0.5% (fracción másica) PF (phenylfluorone) y 1.0% (fracción másica) Triton X-100.</p> <p>Las muestras fueron corroídas en una disolución 1 M NaCl. Una lámpara UV de mano fue empleada para observar los recubrimientos fluorescente a simple vista.</p>	<p>Las capas indicadoras fueron aplicadas sobre la superficie de las muestras de Al. Tras 8 h, estas muestras fueron sprayadas mediante una pintura acrílica clara (sin compuestos indicadores y surfactante). El espesor combinado de las dos capas fue de 30±5 µm.</p>
4	-	<p>La superficie del metal fue preparada mecánicamente mediante abrasion con papel de lijado (tamaño grit P120). Las muestras metálicas fueron expuestas a polarización directa o fueron recubiertas con Bison 5-min epoxy (Goes, The Netherlands) previamente a ser polarizadas. Las muestras recubiertas con epoxy tenían un espesor total de 1.6 mm.</p>	-
5	AA2024-T3	<p>La pintura acrílica clara (Tru-Test ECS-8 paint) fue mezclada con diferentes colorants que cambian de color (fenoltaleína o azul de bromotimol) o de fluorescencia con el pH (7-hydroxycoumarin or coumarin). El cambio de color pudo ser observado a</p>	<p>Las capas indicadoras fueron aplicadas sobre la superficie de muestras de Al que fueron montadas en epoxy y</p>

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

		<p>través de la matriz acrílica transparente. Los indicadores fueron añadidos en concentraciones desde el 0.1 wt% al 2.4 wt%, que es la concentración de saturación para la fenolftaleína en pintura acrílica.</p> <p>El cambio de color fue observado a simple vista. Para el caso de los colorantes fluorescentes se empleó una lámpara UV con pico de emisión a 365 nm.</p>	<p>pulidas con una lija de 600 grit. El espesor de la capa fue controlado mediante el número de pasadas de pintura aplicadas. Las muestras fueron finalmente sprayadas con una resina acrílica sin indicador. El espesor combinado de ambas capas fue de ~ 10 µm a 20 µm.</p>																																																																								
6	<p>Celda galvánica con acero al carbono y cobre Acero galvanizado</p>	<p>Primera generación de cápsulas de núcleo de aceite:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Reagent</th> <th>Mass (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">Oil Phase</td> </tr> <tr> <td>Prepolymer</td> <td>3.85</td> </tr> <tr> <td>Crosslinker agent</td> <td>0.95</td> </tr> <tr> <td>Oil</td> <td>31.4</td> </tr> <tr> <td>Cosolvent</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Indicator</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Water Phase</td> </tr> <tr> <td>surfactants</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>water</td> <td>26</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Catalyst</td> </tr> <tr> <td>10% H₂SO₄</td> <td>pH 2</td> </tr> </tbody> </table> <p>Formulación de microcápsulas de núcleo de aceite:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Mass (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">Oil Phase</td> </tr> <tr> <td>Pre-polymer</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Cross linker</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Solvent</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>Co-solvent</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Indicator</td> <td>0.2</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Water Phase</td> </tr> <tr> <td>Water</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Surfactant</td> <td>0.1</td> </tr> <tr> <td>Catalyst</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table> <p>Formulación de microcápsulas de núcleo de agua:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Reagent</th> <th>Mass (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">Water Phase</td> </tr> <tr> <td>water</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>melamine</td> <td>3.0</td> </tr> <tr> <td>formaldehyde (37%)</td> <td>6.4</td> </tr> <tr> <td>PTT</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>ethanol</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>indicator</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Oil Phase (I)</td> </tr> <tr> <td>methyl myristate</td> <td>160</td> </tr> <tr> <td>amide surfactant</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Catalyst</td> </tr> <tr> <td>stearic Acid</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table> <p>Formulación de micropartículas con la incorporación de fenolftaleína:</p>	Reagent	Mass (g)	Oil Phase		Prepolymer	3.85	Crosslinker agent	0.95	Oil	31.4	Cosolvent	5	Indicator	0.5	Water Phase		surfactants	1.5	water	26	Catalyst		10% H ₂ SO ₄	pH 2		Mass (g)	Oil Phase		Pre-polymer	4	Cross linker	1	Solvent	20	Co-solvent	4	Indicator	0.2	Water Phase		Water	100	Surfactant	0.1	Catalyst	0.5	Reagent	Mass (g)	Water Phase		water	40	melamine	3.0	formaldehyde (37%)	6.4	PTT	2	ethanol	10	indicator	2	Oil Phase (I)		methyl myristate	160	amide surfactant	5	Catalyst		stearic Acid	0.5	<p>Las microcápsulas fueron incorporadas en una pintura en base uretano. Posteriormente fueron aplicadas sobre tornillos y tuercas de acero galvanizado</p>
Reagent	Mass (g)																																																																										
Oil Phase																																																																											
Prepolymer	3.85																																																																										
Crosslinker agent	0.95																																																																										
Oil	31.4																																																																										
Cosolvent	5																																																																										
Indicator	0.5																																																																										
Water Phase																																																																											
surfactants	1.5																																																																										
water	26																																																																										
Catalyst																																																																											
10% H ₂ SO ₄	pH 2																																																																										
	Mass (g)																																																																										
Oil Phase																																																																											
Pre-polymer	4																																																																										
Cross linker	1																																																																										
Solvent	20																																																																										
Co-solvent	4																																																																										
Indicator	0.2																																																																										
Water Phase																																																																											
Water	100																																																																										
Surfactant	0.1																																																																										
Catalyst	0.5																																																																										
Reagent	Mass (g)																																																																										
Water Phase																																																																											
water	40																																																																										
melamine	3.0																																																																										
formaldehyde (37%)	6.4																																																																										
PTT	2																																																																										
ethanol	10																																																																										
indicator	2																																																																										
Oil Phase (I)																																																																											
methyl myristate	160																																																																										
amide surfactant	5																																																																										
Catalyst																																																																											
stearic Acid	0.5																																																																										

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

		<table border="1" style="margin: auto;"> <thead> <tr> <th>Reagent</th> <th>Mass (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="2">MFPPT resin</td> </tr> <tr> <td>Water</td> <td>900</td> </tr> <tr> <td>Melamine</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>Formaldehyde (37%)</td> <td>96</td> </tr> <tr> <td>PTT</td> <td>32.5</td> </tr> <tr> <td>Surfactant: SDS/Gum</td> <td>3/3</td> </tr> <tr> <td colspan="2">phph Solution</td> </tr> <tr> <td>phph</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>THF</td> <td>133</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Catalyst</td> </tr> <tr> <td>PTSA</td> <td>pH 5.5</td> </tr> </tbody> </table>	Reagent	Mass (g)	MFPPT resin		Water	900	Melamine	45	Formaldehyde (37%)	96	PTT	32.5	Surfactant: SDS/Gum	3/3	phph Solution		phph	50	THF	133	Catalyst		PTSA	pH 5.5	
Reagent	Mass (g)																										
MFPPT resin																											
Water	900																										
Melamine	45																										
Formaldehyde (37%)	96																										
PTT	32.5																										
Surfactant: SDS/Gum	3/3																										
phph Solution																											
phph	50																										
THF	133																										
Catalyst																											
PTSA	pH 5.5																										
7	AA2024 (Al) AZ31 (Mg)	<p>Los nanocontenedores de sílica fueron preparados mediante una microemulsión de aceite en agua. Se empleó el surfactante catiónico CTAB como surfactante catiónico, etil-éter como un co-solvente y una disolución de amonio como catalizador. Primero, la disolución de CTAB fue preparada (0.25 g en 35 mL de agua) y 0.25 mL de la disolución de amonio (25-28 %) fueron añadidos secuencialmente (fase acuosa). Después, 0.1 g de fenolftaleína fueron disueltos en 25 mL de etil éter y añadidos a la disolución acuosa, obteniendo una microemulsión de aceite en agua. Entonces 2 mL de TEOS fueron añadidos gota a gota a la microemulsión bajo agitación vigorosa y mantenidos en un recipiente cerrado durante 24 h a temperatura ambiente. El precipitado obtenido fue filtrado, lavado con agua destilada pura y secado a temperatura ambiente.</p> <p>Los sustratos de AA 2024 fueron lavados y decapados de acuerdo a un procedimiento standard comercial: lavado alcalino en Metaclean T2001—Chemie Vertrieb Hannover GmbH and Co KG a 68°C durante 25 min, el decapado alcalino en Turco Liquid Aluminetch N2—Turco Chemie GmbH—a 60°C durante 45 s, decapado ácido en Turco Liquid Smutgo NC—Turco Chemie GmbH—a 30°C durante 7 min, cada paso seguido de lavado en agua destilada). La aleación de Magnesio AZ31 fue lijada con lijas de diferente tamaño de grano para eliminar todos los óxidos e impurezas seguido de lavado con etanol.</p>	<p>Los sustratos secos y lavados (aleaciones de Mg y Al) fueron recubiertos con una resina epoxy acuosa de dos componentes de Mankiewicz GmbH (Germany). Los nanocontenedores de fenolftaleína fueron incorporados en la resina (5 wt% con respecto a la resina) y agitados hasta obtener una dispersión uniforme (~30 min). Subsecuentemente, el endurecedor fue añadido a la dispersión y el recubrimiento fue aplicado sobre probetas metálicas empleando un recubridor de barra (espesor de 30 µm). Las muestras fueron dejadas curar a temperatura ambiente (~25 C) durante 12 h.</p>																								
8	Aleación de Magnesio AZ31	<p>Las nanopartículas de SiNC-PhPh con diámetro de 100-150 nm fueron preparadas según un estudio anterior a partir de microemulsión aceite en agua. Previamente a su uso en las formulaciones PEI, las SiNC-PhPh fueron secadas a vacío a 40°C y 10 mbar toda la noche. Las formulaciones SiNC-PhPh/PEI en DMAc (10 wt.% PEI para films porosos fueron preparadas a partir de los tres protocolos que se muestran en la siguiente tabla:</p>	<p>Las muestras recubiertas mediante inmersión fueron obtenidas introduciendo los sustratos metálicos en las formulaciones PEI durante 1 minuto, seguido de un tiempo de descanso de 3 minutos, y finalmente,</p>																								

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

Table 1
Coatings preparation conditions and SiNC-PhPh particle sizes in the final coatings.

Formulation	Formulation protocol steps	Porous coatings ^a SiNCs content (wt.%)	Dense coatings ^b	Coating process	SiNCs particle size (µm) porous dense coatings
A	powders directly added to PEI solution (stirred, 800 rpm/1 h)	0	–	bar-coating	–
		5	–	"	3.3 ± 2.1
B	1 powders predispersed in solvent (stirred, 650 rpm/1 h)	0	–	bar-coating	–
		5	–	"	2.7 ± 1.7
C	2 stirred in PEI solution (800 rpm/1 h) 1 powders predispersed in solvent (stirred, 550 rpm/5 h) 2 stirred in PEI solution (300 rpm/24 h)	0	0	bar ^c - and dip ^d -coating	–
		0.5	–	bar-coating	3.1 ± 2.1
		1	–	"	3 ± 2
		2	–	"	3.3 ± 2
		5 ^d	5 ^d	bar ^c - and dip ^d -coating	2.2 ± 1.1 ^d 1.3 ± 0.4 ^d
		10	–	bar-coating	4.1 ± 2.7

^a N,N'-Dimethylacetamide (DMAc).

^b Dichloromethane (DMC).

^c Bar-coating, glass substrates.

^d Bar-coating, metal substrates.

Se empleó una proporción en peso de SiNC-PhPh:Pei de 1:20 (5 % en peso de SiNC-PhPh) para evaluar la dispersabilidad de las partículas en la matriz PEI. En el protocolo 1, los polvos secos de Ph-Ph fueron añadidos directamente a la disolución de PEI y agitados a 800 rpm durante 1 h. Para los protocolos 2 y 3, se empleó una síntesis en dos pasos. Los polvos de SiNC-PhPh fueron primero pre-dispersados en la DMAc con diferentes condiciones: 650 rpm/1 h (protocolo 2) y 500 rpm/5h (protocolo 3). Después, las suspensiones de SiNC-PhPh fueron añadidas gota a gota a las disoluciones PEI/DMAc mientras se agitaban y dejadas agitar bajo dos condiciones de agitación: 800 rpm/1 h (protocolo 1) y 300 rpm/24 h (protocolo 3). Todos los protocolos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente.

Para la evaluación rápida de la dispersabilidad y la compatibilidad de las partículas de SiNCPhPh con PEI, fueron preparados films sobre un sustrato pre-limpiado de vidrio, empleando una cuchilla de casting de espesor húmedo de 120 µm. Los films de PEI fueron preparados con un solvente DMAc para formar films porosos que pueden ser fácilmente despegados del sustrato de vidrio. Dos clases de films de PEI fueron preparados: uno altamente poroso con apariencia blanca, secado a temperatura ambiente toda la noche y uno transparente con baja porosidad, secado a vacío a 60°C y 10 mbar toda la noche. Los films resultantes tienen un espesor promedio de 7 µm con una Buena Resistencia mecánica para ser fácilmente

un segundo baño durante 10 s. Todas las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante la noche.

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

		<p>manejados. El contenido de SiNC-PhPh en las formulaciones PEI fue variado (0.5, 1, 2, 5 and 10 wt.% en relación al PEI) para asegurar la funcionalidad sensibilidad al pH/cambio de color.</p> <p>Antes de la preparación del sustrato recubierto mediante dip-coating, los sustratos AZ31 (5x2 cm²) fueron pre-lavados con ácido acético (100 g/L + 50 g Ca(NO₃)₂) durante 1 min para reducir la celda galvánica inducida por los compuestos intermetálicos de Fe y Ni. Ambos recubrimientos, el poroso y el denso fueron preparados con DMAc (10 wt.%PEI en DMAc) y DCM (8 wt.% PEI en DCM), respectivamente.</p>	
9	AA2024	<p>Las nanopartículas de SiNC-PhPh fueron producidas por la compañía SMALLMATEK Lda. De acuerdo con un procedimiento escalado de microemulsión de aceite en agua, empleando una mezcla de ciclohexano y etanol (1.5:1) como la fase aceite. El precipitado obtenido fue filtrado, lavado con agua destilada y conservado como una pasta para la aplicación en las formulaciones. Se empleó un 10 wt% de PhPh para ser encapsulada en SiNC. Este porcentaje fue empleado en el cálculo de la cantidad de PhPh a ser dispersada directamente en la formulación para propósitos de comparación.</p> <p>Como pintura se empleó una emulsion acrílica de uretano soluble en agua (LACQUER AQ CC 080 de SYNPO). El porcentaje en peso de sólidos en la mezcla fue 35 wt% y fue usado en combinación con un endurecedor AQ BU 16 (SYNPO), en una mezcla 2.5 AQ CC 080: 1 AQ BU 16. Después de la aplicación de la formulación, el proceso de curado fue el siguiente: 24 h a temperatura ambiente (≈23 °C) seguido de 1 h en un horno a 100 °C.</p> <p>Otro de las pinturas empleadas fue AC alkyd Hydrospol D101 (Spolchemie). Esta formulación, que tiene un contenido en sólidos del 44% tiene la ventaja de curar en aire sin la necesidad de un agente curante. Sin embargo, el Additol VXW 4940 (Allnex), fue añadido en un bajo porcentaje (3 wt%) inmediatamente antes de la deposición del film y después de la dispersión de las nanocápsulas. Después de la aplicación, el D101 fue curado durante 48 h a temperatura ambiente (≈23 °C).</p> <p>La dispersión de SiNC-PhPh en el LACQUER AQ CC 080 fue alcanzado empleando la</p>	<p>Los recubrimientos fueron aplicados con un espesor húmedo de 150 μm, lo que resultó en un espesor seco de (30 ± 2) μm.</p>

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

		siguiente metodología: 1) pre-dispersión de la pasta de SiNC-PhPh en agua durante 24 h; 2) filtración del producto, garantizando que una cantidad suficiente de agua está presente para mantener la cápsulas hidratadas; 3) mezcla de SiNC-PhPh con el principal componente de la formulación y agitación magnética durante 24 h. Los recubrimientos estudiados fueron la formulación original, LACQUER AQ CC 080 (080), y 080 con 3% de partículas de SiNC-PhPh dispersadas (080-SiNC-PhPh). Para comparar, el componente activo (PhPh) fue también dispersado directamente en la matriz polimérica en una proporción del 0.3 %, que corresponde a la cantidad encapsulada en las microcápsulas (080-PhPh). En el caso del D101, la dispersión de las partículas (3% SiNC-PhPh) fue llevada a cabo mediante ultrasonidos durante 15 min. El ratio de las partículas en la formulación es calculado considerando la masa de las partículas secas con respecto al contenido sólido en la formulación.	
10	Acero	Los hidróxidos dobles laminados de Mg-Al/NO ₃ (Mg/Al = 2) y Zn-Al/NO ₃ (Zn/Al = 2) fueron obtenidos comercialmente y usados en una pasta para llevar a cabo la intercalación. 7.5 g of LDHs (masa seca) en forma de pasta fueron dispersados en 250 mL 0.1 M (K ₃ [Fe(CN) ₆]). La mezcla fue agitada durante 24 h y filtrada y lavada rápidamente para obtener materiales nombrados como LDH/[Fe(CN) ₆].	-
11	Acero al carbono	La disolución de la resina alquídica (90 % sólido) fue colocada en un matraz de cuatro bocas con un termómetro, agitador y entrada de nitrógeno gas. La cantidad deseada de 1,10-phenanthroline-5-amine fue añadida y la temperatura fue mantenida a 190–200°C con atmósfera de nitrógeno. La 1,10-phenanthroline-5-amine no reaccionada presente en la resina modificada fue eliminada lavando tres veces con una mezcla de metanol-agua. En la siguiente tabla se muestran las diferentes composiciones sintetizadas de la resina modificada:	Paneles de acero al carbono (150 mm × 100 mm × 1.5 mm) fueron empleados como sustrato. Después de desengrasar la superficie con tolueno, dos recubrimientos resina alquídica modificada con combinaciones de secadores (naphthenate de plomo 1% (w/w), naphthenate de cobalto 0.5%(w/w) and octoate de zirconio 0.5% (w/w)) fueron aplicadas con pincel para obtener un espesor total de 60 ± 5 μm. El segundo recubrimiento fue aplicado tras 48 h

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

		<p>Table 1 Batch compositions of modified alkyd resin.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Resin</th> <th colspan="2">Composition parts weight</th> <th rowspan="2">Ratio</th> </tr> <tr> <th>Alkyd resin solution (90% solid), gm</th> <th>1,10-Phenanthroline-5-amine, gm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AM-0</td> <td>100</td> <td>–</td> <td>100:0</td> </tr> <tr> <td>AM-1</td> <td>100</td> <td>1.14</td> <td>100:1.14</td> </tr> <tr> <td>AM-2</td> <td>100</td> <td>1.53</td> <td>100:1.53</td> </tr> <tr> <td>AM-3</td> <td>100</td> <td>1.90</td> <td>100:1.90</td> </tr> <tr> <td>AM-4</td> <td>100</td> <td>2.29</td> <td>100:2.29</td> </tr> </tbody> </table>	Resin	Composition parts weight		Ratio	Alkyd resin solution (90% solid), gm	1,10-Phenanthroline-5-amine, gm	AM-0	100	–	100:0	AM-1	100	1.14	100:1.14	AM-2	100	1.53	100:1.53	AM-3	100	1.90	100:1.90	AM-4	100	2.29	100:2.29	<p>desde la aplicación del primer recubrimiento. Los paneles pintados fueron mantenidos en una cabina a prueba de polvo y se dio un tiempo de 7 días para el curado del recubrimiento.</p>
Resin	Composition parts weight			Ratio																									
	Alkyd resin solution (90% solid), gm	1,10-Phenanthroline-5-amine, gm																											
AM-0	100	–	100:0																										
AM-1	100	1.14	100:1.14																										
AM-2	100	1.53	100:1.53																										
AM-3	100	1.90	100:1.90																										
AM-4	100	2.29	100:2.29																										
12	AA2024	<p>La síntesis de las microcápsulas de quitosano cargadas con diferente indicadores de pH se llevó a cabo de la siguiente manera: $\approx 0.15\%$ w/v de especies activas (verde de bromocresol, rojo de cresol) fueron disueltas en 5% w/v de ácido acético (2.5% w/v para la fenolftaleína) hasta su completa disolución y homogeneización. Entonces, un 2.5% w/v de quitosano fue añadido y dejado en agitación a 1000 rpm. En el caso del verde bromocresol, dado que no se consiguió una disolución completa, la muestra fue diluida a la mitad.</p>	<p>Después todas las disoluciones fueron esprayadas/secadas en un Büchi Mini Spray Dryer B-290. Las condiciones como la temperatura de entrada del gas, spray, alimentación y velocidad de flujo fueron fijadas a 180 °C, 357 L·h⁻¹, 20% (≈ 290 mL·min⁻¹) y 95% (≈ 35 m³·h⁻¹), respectivamente. Las disoluciones de quitosano/indicador de pH fueron alimentadas a la boquilla mediante una bomba peristáltica donde fueron atomizadas hasta pequeñas gotas y esprayadas en la cámara de secado, donde el solvente presente en las gotas se evaporó en contacto con el aire caliente. Después de la evaporación del solvente, las gotas fueron separadas hacia la pared del ciclón mediante fuerzas inerciales y colectadas por la parte inferior del ciclón.</p>																										

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

13	Acero inoxidable 304	<p>Síntesis de las nanopartículas: una cantidad conocida de colorante fue disuelta en 2 g de TEOS, 125 mg de hexadecano, y 1 g de tolueno. La mezcla fue agitada con 30 mL de una disolución acuosa al 0.77 wt % de cetyltrimethylammonium chloride. La emulsión fue entonces sonicada en un baño de hielo durante 180 s a un 70% de amplitud en un régimen de pulsos (30 s sonicación, pausa de 10 s) Branson 450 W y una punta de 1/2 pulgada. La emulsión resultante fue entonces agitada durante 20 h para obtener nanocápsulas de sílica. Para las medidas de fluorescencia, 15 mL de una disolución acuosa de CTAB 13.3 mg·mL⁻¹ fue usada para evitar la presencia de iones cloruro.</p>	<p>Síntesis de los recubrimientos: 50 µL de la dispersión de las nanocápsulas fueron depositadas sobre la superficie del metal y se aplicó spin-coating a 3000 rpm durante 20 s. Esta operación fue repetida tres veces. Entonces, un 5 wt % poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) disuelto en etanol fue usado como aglutinante y aplicado mediante spin-coating tres veces a 2000 rpm durante 20 s. Este protocolo llevó a la formación del recubrimiento compuesto polímero/nanosensor con un top-coat de poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate). El espesor del recubrimiento fue de ~1.5 µm. Una vez aplicado el recubrimiento, se dejó secar 1 h a temperatura ambiente.</p>
14	Acero St-37	-	<p>Chapas de acero de un tamaño 7 cm x 10 cm x 0.1 cm fueron usados como sustratos para aplicar los recubrimientos. Todas las muestras fueron lijadas con papeles abrasivos de SiC con tamaños 400 y 800 grit. Antes de la aplicación del recubrimiento, la superficie de las muestras fue desengrasada con acetona y después decapada con 15</p>

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

			<p>vol% HCl solution. El recubrimiento fue preparado mezclando el componente epoxídico, el endurecedor amino y los aditivos. Para alcanzar una mezcla con el componente epoxy, diferentes concentraciones de 8-HQ (0.05, 0.1, 0.5 and 1 wt.%) fueron primero disueltas en un solvente (50 wt.% xileno, 25 wt.% tolueno, 10 wt.% metil etil cetona, 10 wt.% normal-butanol y 5 wt.% etil glicol) y entonces añadidos a otros constituyentes de la formulación. Después de mezclar, los recubrimientos fueron aplicados sobre paneles de acero St-37 y curados a temperatura ambiente durante 1 semana.</p>
--	--	--	---

Bibliografía:

- ¹ F. Maia et al. Active sensing coating for early detection of corrosion processes. RSC Adv. 4 (2014) 17780–17786.
- ² G. Liu et al. Use of a fluorescent indicator in monitoring underlying corrosion on coated aluminum 2024-T4. Journal of The Electrochemical Society 156 (2009) C160-C166.
- ³ L. Song-mei et al. Preparation and performance of fluorescent sensing coating for monitoring corrosion of Al alloy 2024. Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16(2006) s159-s164.
- ⁴ C.B. Uzundal et al. Method for visualizing under-coating corrosion utilizing pH indicators before visible damage. Progress in Organic Coatings 122 (2018) 72–78.
- ⁵ J. Zhang et al. Corrosion-Sensing Behavior of an Acrylic-Based Coating System. Corrosion 55 (1999) 957-967.
- ⁶ W. Li et al. Microencapsulation of corrosion indicators for smart coatings. Disponible en: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20110014386>
- ⁷ F. Maia et al. Nanocontainer-based corrosion sensing Coating. Nanotechnology 24 (2013) 415502.
- ⁸ D. Mata et al. Corrosion Science 140 (2018) 307–320.
- ⁹ T.L.P. Galvão et al. Chemical Engineering Journal 341 (2018) 526–538.
- ¹⁰ M. Wilhelm et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2020) 2063–2073.

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

¹¹ G.S. Dhole et al. Progress in Organic Coatings 89 (2015) 8–16.

¹² I. Sousa et al. Macromol. Mater. Eng. (2019) 1900662. ²⁰ E. Filova et al. International Journal of Nanomedicine 10 (2015) 7145–7163.

¹³ L. Exbrayat et al. ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 812–818.

¹⁴ S. Roshan et al. Applied Surface Science 440 (2018) 880–888.

4. Preparación de microcápsulas

El proyecto ha planteado el desarrollo de recubrimientos indicadores de la corrosión mediante la incorporación de colorantes en el interior de microcápsulas. Dichas microcápsulas serán aditivadas posteriormente al recubrimiento.

Se sintetizaron dos tipos de microcápsulas conteniendo en su interior la fenolftaleína como indicador colorimétrico del fenómeno de la corrosión.

Microcápsulas indicadoras sin recubrimiento exterior (Ref: CF-5)

Síntesis de cápsulas de sílice con el indicador de corrosión (fenolftaleína) en su interior. Concentración de fenolftaleína obtenida fue de un 10 % y el tamaño de partículas de 10-20 micras.

Microcápsulas indicadoras con recubrimiento exterior (Ref: L30-D55)

Recubrimiento de las microcápsulas porosas de SiO₂ con ácido metacrílico para una liberación más controlada del indicador. Concentración de fenolftaleína 4 % y 10-20 micras.

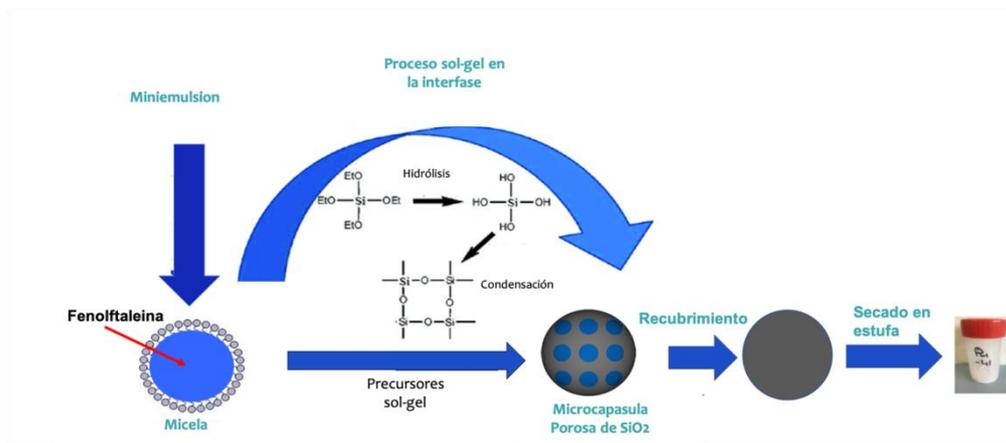


Fig 1. Esquema del proceso de síntesis de las cápsulas con recubrimiento

5. Desarrollo y aplicación de los recubrimientos sobre diferentes metales

Se han utilizado dos vías de desarrollo para la formulación de recubrimientos para incorporan las microcápsulas:

- Tecnología sol-gel
- Resina epoxy

De las dos tipologías de formulación se escogió la resina epoxy para llevar a cabo los ensayos de corrosión. A continuación se describe la metodología utilizada para la formulación con un 5 y un 10 % de microcápsulas.

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

- **Formulación**

Resina epoxy

Curante tipo amino

Microcápsulas (5-10 %)

- **Materiales de aplicación**

Acero al carbono, Aluminio 2024 y Acero galvanizado

- **Preparación superficial**

Acero al carbono – Recubiertas directamente

Aluminio y Acero galvanizado

Lijado superficial

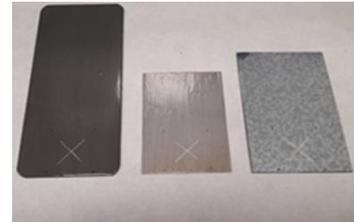
Lavado con ultrasonidos-20 min

- **Aplicación de Recubrimiento con pincel**

Resina epoxy + 5 % microcápsula

Resina epoxy + 10 % microcápsula

- **Curado a 60 °C**



“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

6. Caracterización físico-química y morfológica

- Morfología microcápsulas

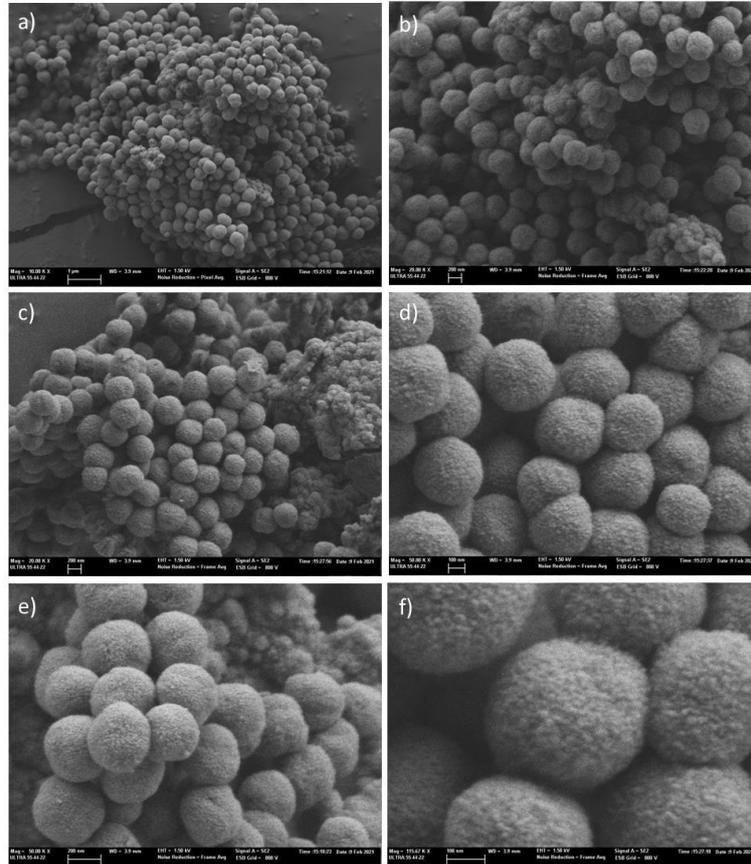


Fig 2. Micrografías FESEM de microcápsulas CF-5 con 10 % Fenolftaleina a diferentes aumentos a) x10000, b) x20000, c) x20000, d) x 50000, e) x 50000, f) x115670. Micrografías obtenidas mediante electrones secundarios.

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

- **Actividad de las microcápsulas frente al pH**

Protocolo: Variación de pH de una disolución con microcápsulas y registro del color por Absorbancia

Microcápsulas sin recubrimiento exterior

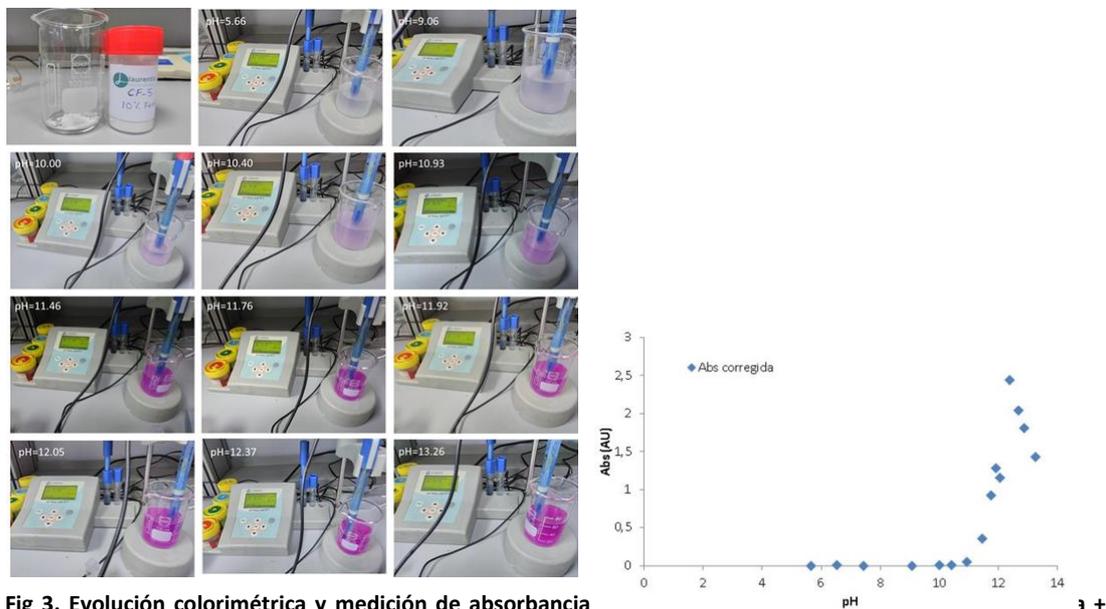


Fig 3. Evolución colorimétrica y medición de absorbancia de una disolución con 0.05 g de microcápsulas de fenolftaleína en función del pH de la disolución

Microcápsulas con recubrimiento exterior

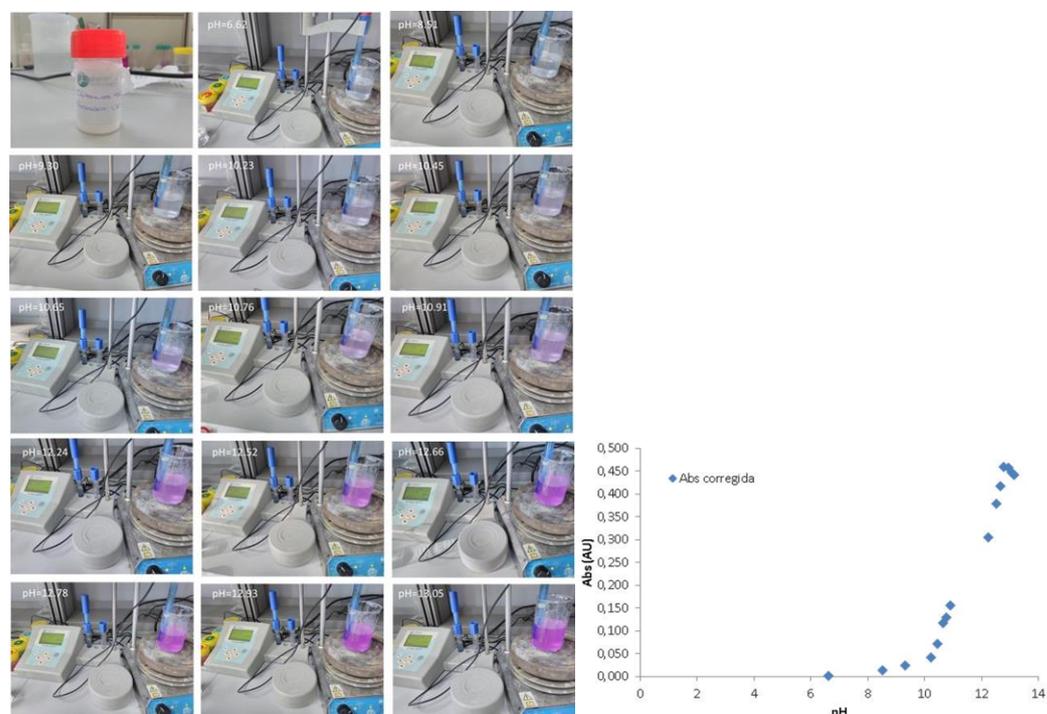


Fig 4. Evolución colorimétrica y medición de absorbancia de una disolución con 50 mL de agua destilada + 0.05 g de microcápsulas con fenolftaleína y recubrimiento exterior en función del pH de la disolución

Selección de microcapsulas

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

Las microcápsulas sin recubrimiento exterior presentan mucha mayor coloración ante variaciones de pH, siendo las escogidas para formular el recubrimiento.

7. Ensayos de identificación de corrosión

Una vez sintetizadas las microcápsulas y formulado el recubrimiento se llevaron a cabo los ensayos de detección y evolución de la corrosión en los tres sustratos previstos: aluminio, acero galvanizado y acero al carbono. Para ello se llevó a cabo el siguiente protocolo de ensayo:

- Aplicación de recubrimiento sobre probetas de cada material
- Exposición de las probetas a agua de mar (disolución acuosa con un 3.5 % en peso de NaCl)



Fig 5. Sistema de contacto probeta-agua de mar

- Seguimiento de la evolución de la corrosión
 - o Visual por la aparición de manchas o coloraciones en la superficie
 - o Electroquímica mediante el curvas de polarización y seguimiento de dos parámetros
 - Potencial de corrosion (E_{corr}). Parámetro que indica la tendencia a oxidarse Cuanto mas negativo sea el potencial de corrosión nos indica una mayor tendencia a sufrir oxidación
 - Densidad de corriente (J_{corr}). Parámetro que evalúa la velocidad de oxidación. Cuanto más elevada sea la densidad de corriente mayor será la velocidad de oxidación

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

7.1. Evolución de respuesta en el Aluminio

- Seguimiento visual

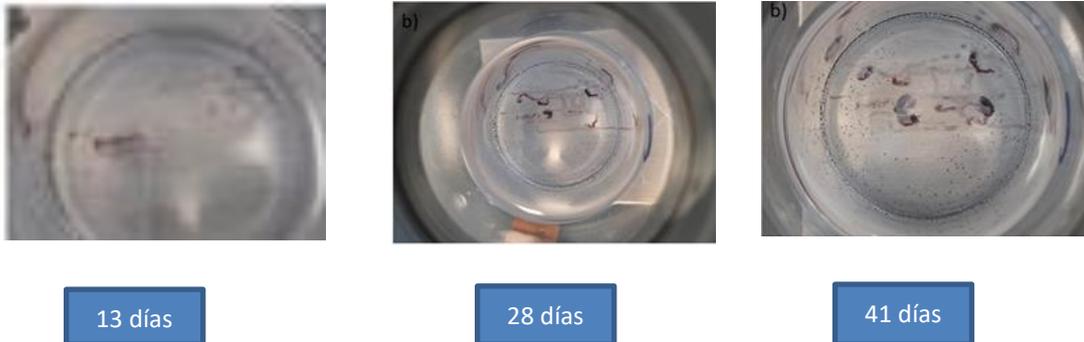


Fig 6. Evolución del indicador colorimétrico en proceso de corrosión sobre sustrato de aluminio

El indicador colorimétrico muestra la aparición de un proceso de corrosión a los 13 días de exposición

- Seguimiento electroquímico

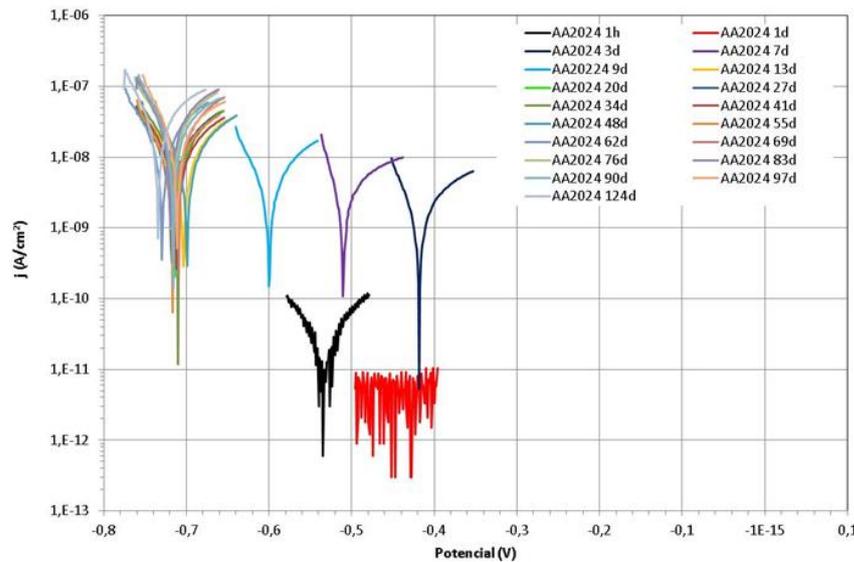


Fig 7. Evolución de E_{corr} y J_{corr} en proceso de corrosión sobre sustrato de aluminio

- **E_{corr}**. Tendencia a valores más bajos conforme avanza la corrosión
- **J_{corr}**. Tendencia a valores más altos conforme avanza la corrosión

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

7.2. Evolución de respuesta en el acero galvanizado

- Seguimiento visual

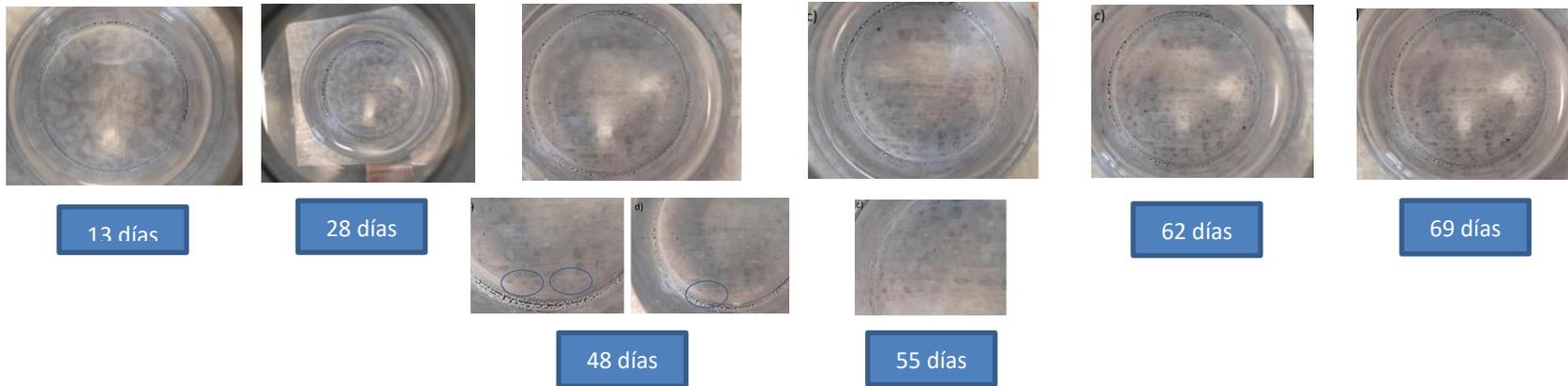
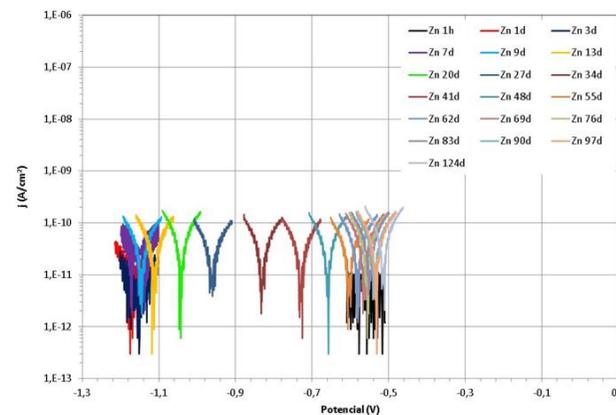


Fig 8. Evolución del indicador colorimétrico en proceso de corrosión sobre sustrato de acero galvanizado

El indicador colorimétrico muestra la aparición de un proceso de corrosión a los 48 días de exposición

- Seguimiento electroquímico



- **Ecorr.** Tendencia a valores más bajos conforme avanza la corrosión
- **Jcorr.** Tendencia estable conforme avanza la corrosión

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

Fig 9. Evolución de E_{corr} y J_{corr} en proceso de corrosión sobre sustrato de acero galvanizado

7.3. Evolución de respuesta en el acero al carbono

- Seguimiento visual

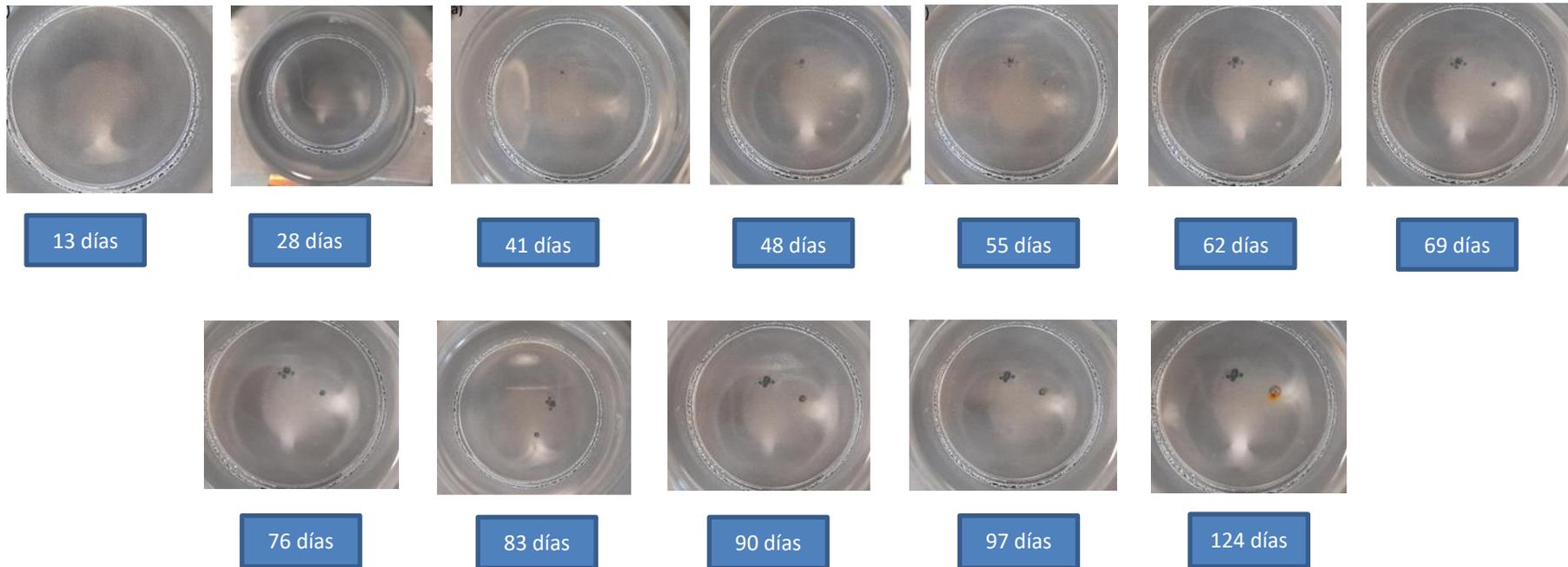
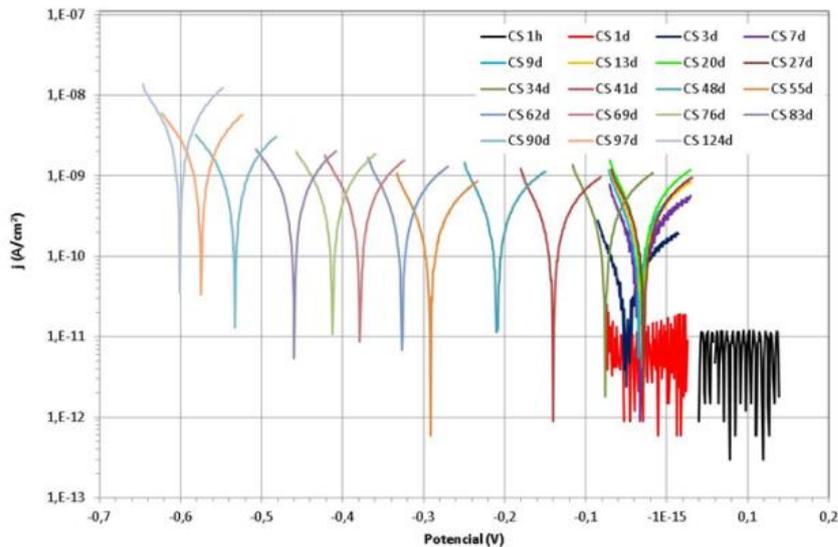


Fig 10. Evolución del indicador colorimétrico en proceso de corrosión sobre sustrato de acero al carbono

El indicador colorimétrico muestra la aparición de puntos de corrosión de color marrón/azulado que tiende hacia coloración roja

“RICORR” – Recubrimientos indicadores de corrosión

- Seguimiento electroquímico



- **Ecorr.** Tendencia a valores más bajos conforme avanza la corrosión
- **Jcorr.** Tendencia a valores más altos conforme avanza la corrosión

8. Conclusiones

- Se han desarrollado microcápsulas base sílice con fenolftaleína como indicador de corrosión capaces de detectar variaciones de pH ante un fenómeno de corrosión.
- Se ha desarrollado un recubrimiento con base resina epoxy donde se han integrado las microcápsulas, pudiéndose aplicar a tres sustratos: Al, Zn y Fe.
- En el caso del aluminio y acero galvanizado el recubrimiento desarrollado ha detectado la aparición y evolución de la corrosión gracias a la aparición de coloración rosa/violacea sobre la superficie. El fenómeno de corrosión es corroborado mediante la medición del parámetro electroquímico potencial de corrosión (Ecorr), tendiendo a valores más negativos que indican mayor facilidad para la oxidación.
- En el caso del acero al carbono como sustrato se ha detectado la aparición de puntos de corrosión por la aparición de color marrón/azulado, probablemente producto de la mezcla entre el verde del Fe+2 generado por el fenómeno de corrosión y el violaceo del indicador de fenolftaleína. Con el tiempo tiende a aparecer la corrosión roja típica del acero. Como en el caso del aluminio y acero galvanizado el Ecorr tiende a valores más negativos.