

Estudio Reológico y Actividad Anticorrosiva del Cerámico Híbrido: SiO₂/PDMS-Funcionalizado Rheological and Anticorrosive Behavior for SiO₂/PDMS-functional ceramic

E. J. Neri-Vega¹ , J. Robledo-Morales¹ , J. C. Baltazar-Vera² , M. Salazar-Hernández² , J. M. Mendoza-Miranda¹ ,
C. Salazar-Hernández^{1*} 

¹Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Guanajuato. Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fracc. Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato, México.

²Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología. Universidad de Guanajuato. Ex Hacienda de San Matías S/N Colonia San Javier, C.P.36020, Guanajuato, Gto. México.

Resumen

Actualmente existen diferentes métodos que mitigan los efectos de la corrosión, entre los cuales se encuentran los recubrimientos anticorrosivos, tales como el cerámico base sílice/PDMS que ha mostrado una resistencia a la corrosión de buena a excelente. En este trabajo se reporta el efecto de la viscosidad, concentración del PDMS, grupo funcional sobre las propiedades anticorrosivas del cerámico. Los resultados muestran que los cerámicos con menor viscosidad ($\eta \sim 3$ mPa.s) presentan mejor resistencia a la corrosión debido a que tienen una mejor adherencia al sustrato metálico y muestran un incremento (5-10 %) en la dureza Leeb incluso después de la corrosión. Por otra parte, el grupo funcional modifica el comportamiento anticorrosivo presentando el siguiente orden: Fenil > Amino > Metilo.

Palabras Clave: corrosión, AL-6061, SiO₂/PDMS, recubrimiento anticorrosivo.

Abstract

Nowadays, there are various methods to mitigate the effects of corrosion, including anticorrosive coatings such as silica/PDMS-based ceramics, which have shown good to excellent corrosion resistance. In this paper, the effect of viscosity, PDMS concentration and functional group on the anticorrosive properties of ceramics are reported. The results show that ceramics with lower viscosity ($\eta \sim 3$ mPa.s) have better corrosion resistance because they have better adhesion to the metallic substrate showing an increase (5-10%) in Leeb hardness even after corrosion. On the other hand, the functional group modifies the corrosion behavior in the following order Phenyl > Amino > Methyl.

Keywords: Corrosion, anticorrosive coating, Al-6061; SiO₂/PDMS.

1. Introducción

La corrosión es un fenómeno físico-químico que provoca la degradación de los metales ocasionando la pérdida de propiedades físicas como son la resistencia mecánica y llegando a generar su degradación. Esto ocurre, como se muestra en la Figura 1 agentes oxidantes del medio (humedad, sustancias ácidas, alcalinas o salinas) provocan la reacción de oxidación en el metal que se encuentra en la superficie del material.

Por lo que, se puede decir que para que la corrosión ocurra se requiere generar in situ una pila galvánica donde el ánodo es el metal que se oxida o corroe (Behyar, 2023; Aydin, 2023).

Para evitar la corrosión se emplean diferentes métodos que van desde la selección del material, el uso de ánodos de sacrificio y la aplicación de recubrimientos (Corréa, 2023; Sharma, 2021; Haiaaou, 2021). Estos se depositan sobre la superficie del metal para evitar que el agente corrosivo tenga contacto con la superficie y así evitar la oxidación del metal.

Recientemente, C. Salazar-Hernández y colaboradores han desarrollado recubrimientos híbridos base sílice y polidimetilsiloxano (PDMS). Donde el PDMS se entrecruza en la red de sílice (véase Figura 2) permitiendo obtener recubrimientos con alta estabilidad mecánica, adherencia y buena resistencia a la corrosión (Salazar, 2017; Salazar, 2018; Salazar, 2019).

*Autor para la correspondencia: msalazarh@ipn.mx

Correo electrónico: edgar.josue.neri.vega@gmail.com (Edgar Josué Neri-Vega), j.robledo1801@alumno.ipn.mx (Jenifer Robledo-Morales), jc.baltazarvera@ugto.mx (Juan Carlos Baltazar-Vera), merce@ugto.mx (Mercedes Salazar-Hernández), jmendozaami@ipn.mx (Juan Manuel Mendoza-Miranda), msalazarh@ipn.mx (Carmen Salazar-Hernández).

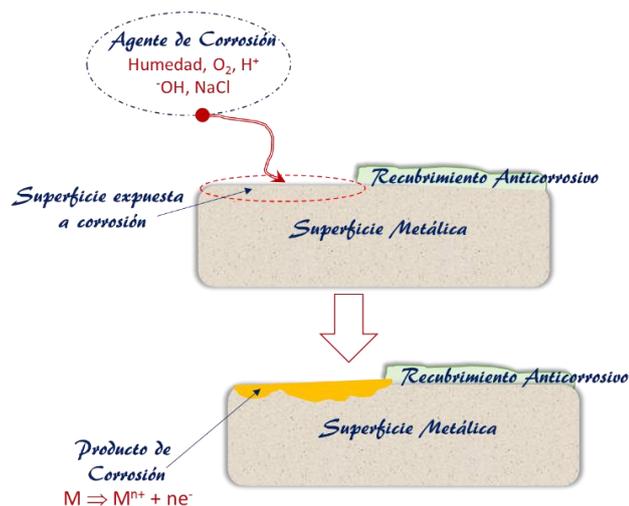


Figura. 1 Esquema de corrosión en superficies metálicas y su protección con recubrimientos

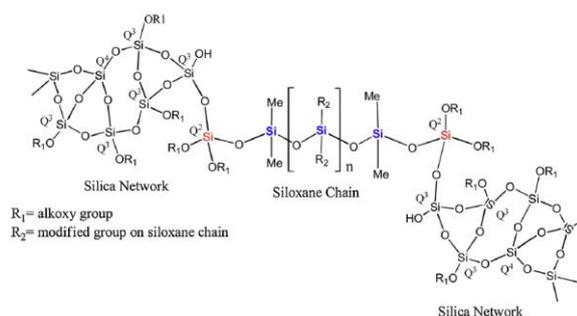
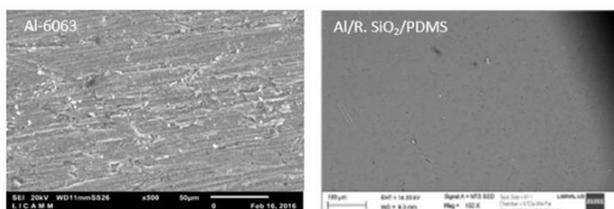


Figura 2. Estructura química del material híbrido SiO₂/PDMS (Salazar, 2019)

De acuerdo con la Figura 3, donde se muestra una superficie de Aluminio expuesta a condiciones de corrosión observándose una alta corrosión intergranular; por otra parte, el cerámico (micrografía antes de la corrosión a la derecha) se deposita sobre la superficie metálica formando una capa gruesa que cubre la rugosidad inicial del metal; libre de fisuras o grietas. Después de la corrosión (fotografía a la derecha) se identifica la formación de grietas en el recubrimiento permitiendo el inicio de la corrosión del metal. Estas fisuras se generan por la inestabilidad mecánica del material.

Antes de la Corrosión



Después de la Corrosión

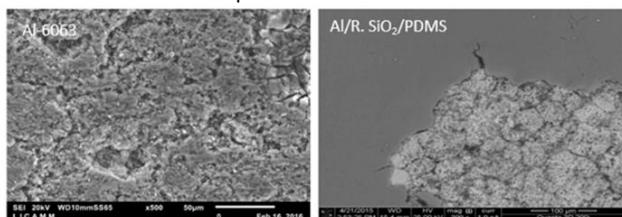


Figura 3. Micrografías del sustrato Al-6061 y del recubrimiento híbrido SiO₂-PDMS, antes (a) y después de la corrosión (b) (Salazar, 2017)

Por otra parte, C. Salazar-Hernández y colaboradores en el 2019 reportaron el efecto del grupo funcional en el PDMS sobre el comportamiento anticorrosivo y propiedades físicas del cerámico base SiO₂/PDMS-funcionalizado; con grupos funcionales metilo, amino y fenil (Figura 4). Indicando que el grupo metilo es quien da menor resistencia a la corrosión en comparación con el fenilo y amino; teniendo un mayor incremento en la dureza y adherencia para estos dos grupos funcionales; por lo que dichos grupos dan una mayor estabilidad mecánica y química al cerámico incrementando así su resistencia a la corrosión salina-ácida (Salazar, 2019).

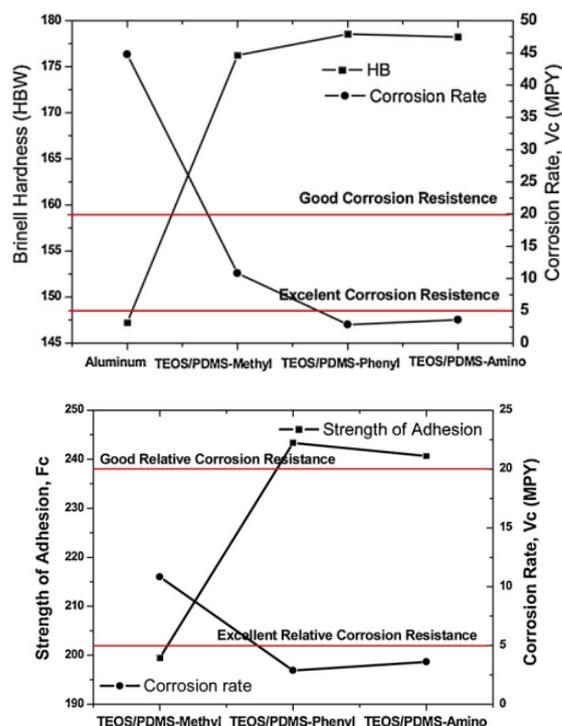


Figura 4. Efecto del grupo funcional en el PDMS sobre el comportamiento anticorrosivo y propiedades físicas del recubrimiento SiO₂/PDMS-funcionalizado. (Salazar, 2019)

Por lo que en este proyecto se propone estudiar el efecto de la viscosidad sobre la formación del recubrimiento, evaluando su efecto sobre propiedad anticorrosiva y propiedades físicas como la dureza y adherencia.

2 Metodología

2.1 Síntesis de los cerámicos SiO₂/PDMS-funcionalizados

Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de la metodología sol-gel empleando tetra-etil-orto-silicato, TEOS (99%; Fluka) como reactivo de partida para la formación de la sílice y tres diferentes polisiloxanos cuya estructura se muestra en la Figura 5; polidimetilsiloxano hidroxil terminado (PDMS-OH; GELEST; 9912-32cst), copolímero difenilsiloxano-dimetilsiloxano hidroxil terminado (PDS; GELEST 40-80 cst) y el polidimetilsiloxano-dimetilamina terminado (PDMS-N; Gelest; 15-30 cst). Para ello se realizó una solución sol mezclando las cantidades indicadas en la Tabla 1; adicionando el 1% w con respecto al TEOS de dibutildilaurato de estaño, DBTL (95%; Aldrich) que actuó como catalizador de

policondensación promoviendo el entrecruzamiento de la fracción de sílice y las cadenas siloxana del PDMS.

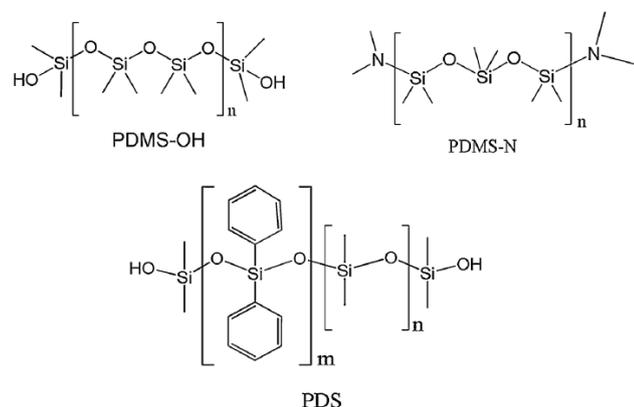


Figura 5. Polisiloxanos empleados en la obtención de los cerámicos SiO₂/PDMS-funcionalizado. [8]

Tabla 1. Cantidades empleadas para la síntesis de la solución sol

	TEOS (g)	PDMS-OH (g)	PDMS-N (g)	PDS
SiO ₂ /PDMS-CH ³	10	2		
SiO ₂ /PDMS-N			2	
SiO ₂ /PDS				2

Las soluciones sol se calentaron a 50°C manteniendo la temperatura constante y determinando el cambio de la viscosidad con el tiempo midiendo con un viscosímetro Brookfield DV2RLV empleando el adaptador UL y controlando la temperatura a 50°C con un recirculador TC-650.

2.2 Aplicación de los SiO₂/PDMS-funcionalizados

Se cortaron laminillas de Al-6061 con espesor de 3 mm en dimensiones de 2X3 cm. Antes de aplicar el recubrimiento se sometieron a abrasión con lija de agua de 600 para eliminar suciedad presente, posteriormente se realizaron 2 lavados con agua destilada y finalmente 1 con etanol grado reactivo para secar en la estufa a 50°C por 3 hr. Los recubrimientos se depositaron empleando la técnica de inmersión controlando la velocidad de inmersión en 1mm/min, para colocar a secar a temperatura ambiente por 24 hr.

2.3 Caracterización de los Recubrimiento SiO₂/PDMS-funcionalizado

Espectroscopía Infrarrojo. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo ATR-FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10; midiendo el promedio de 32 scans en una ventana espectral de 4000-600 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.

Caracterización física: Dureza Leeb. La dureza Leeb fue medida con un equipo UNI-T UT-347A siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM A956/A956M-17a.

Determinación de la Adherencia. Se determinó la Fuerza requerida para lograr el desprendimiento del recubrimiento empleando el método de Pull of test usando un equipo PosiTest AT-A siguiendo la norma ASTM D4541.

2.4 Evaluación de la corrosión

Los ensayos de corrosión fueron realizados en un banco Peak Tech DIT-105 con DCpower supply-2250 adapter. Donde se controla el voltaje y corriente generada en la pila galvánica formada por la placa de Al/6061 con y sin los recubrimientos como ánodo y se empleando grafito como cátodo. Se utilizó una solución de NaCl 3.5% w con pH de 3; para acidificar se adicionó HCl concentrado gota a gota. Se aplicó una corriente constante de 0.5A por 2 hr para posteriormente medir la pérdida de peso generado y determinar la velocidad de corrosión de acuerdo con la Ec. 1 y 2 (Salazar, 2017).

$$V_c = \frac{\Delta m}{A \cdot t} [=] \frac{kg}{m^2 \cdot s} \text{----- (1)}$$

$$V_{cp} = \frac{V_c}{\rho} = \left[\frac{mm}{año} \right] \text{----- (2)}$$

3 Resultados

3.1. Caracterización química de los recubrimientos

La Figura 6a muestra los espectros de infrarrojo para el cerámico SiO₂/PDMS-CH₃; donde se identificó el enlace siloxano (Si-O-Si) de la red de la sílice a 1007 cm⁻¹; mientras que este enlace correspondiente para la cadena siloxano se observa como una banda intensa delgada a 856 cm⁻¹; el enlace Si-C a 1257 cm⁻¹ y el C-H de los grupos metilo como un triplete a 2917 cm⁻¹ (Launer, 1987).

Para el SiO₂/PDS (Figura 6b) los grupos siloxanos de la sílice y cadena siloxano presentan similares desplazamientos; además, en este espectro se identificó el grupo fenil a 3067 cm⁻¹ que corresponde al C-H del anillo aromático; a 1128 cm⁻¹ se observan los sobretonos de este enlace; mientras que a 710-697 cm⁻¹ el C=C del anillo. Mientras que en SiO₂/PDMS-N el grupo amino se identificó con la señal de intensidad moderada a 854 cm⁻¹ que corresponde al enlace Si-N y con la señal a 1256 cm⁻¹ del enlace Si-C.

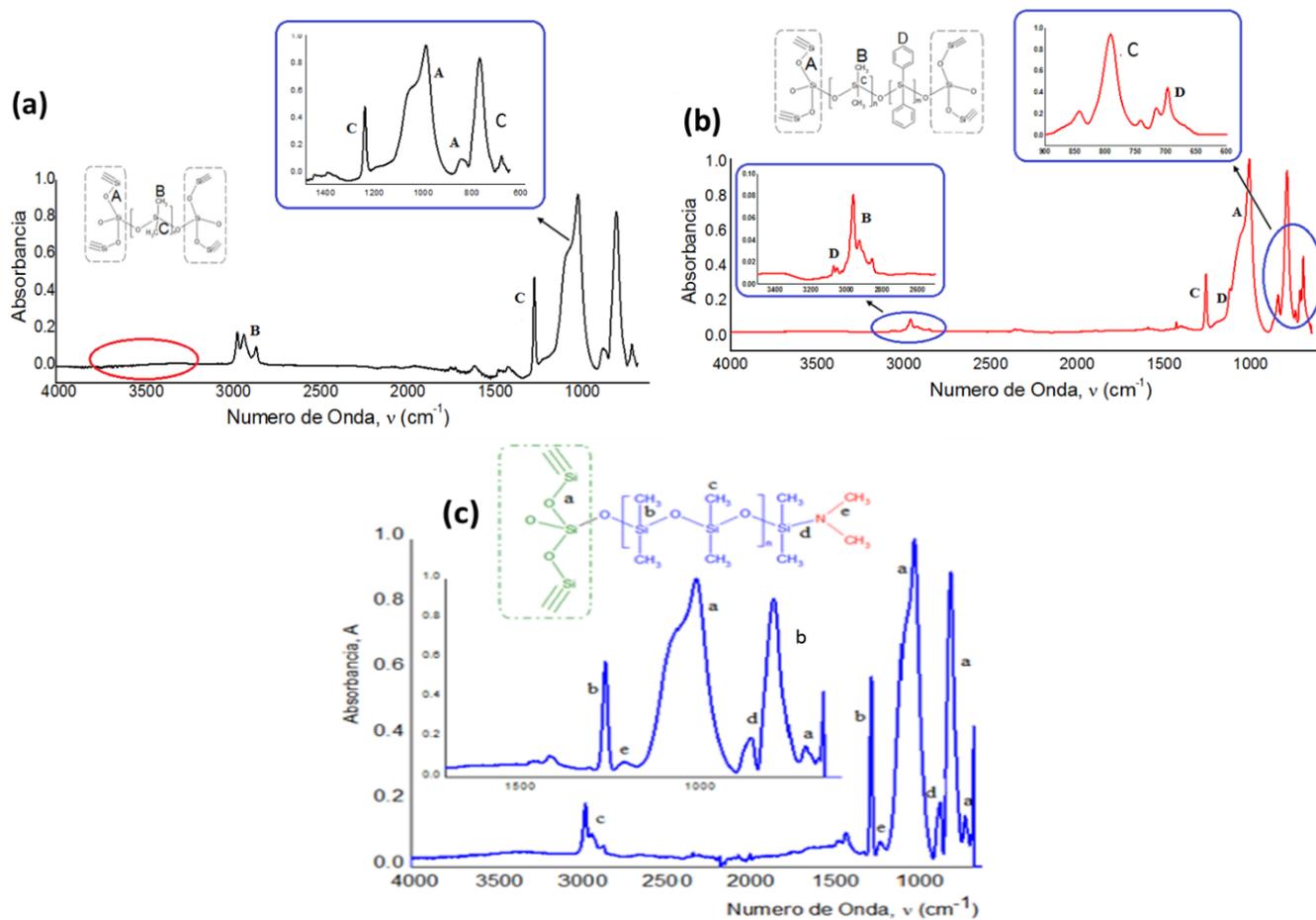


Figura 6. Espectros de infrarrojo de las muestras de (a) SiO₂/PDMS-CH₃ (b) SiO₂/PDS (c) SiO₂/PDMS-N.

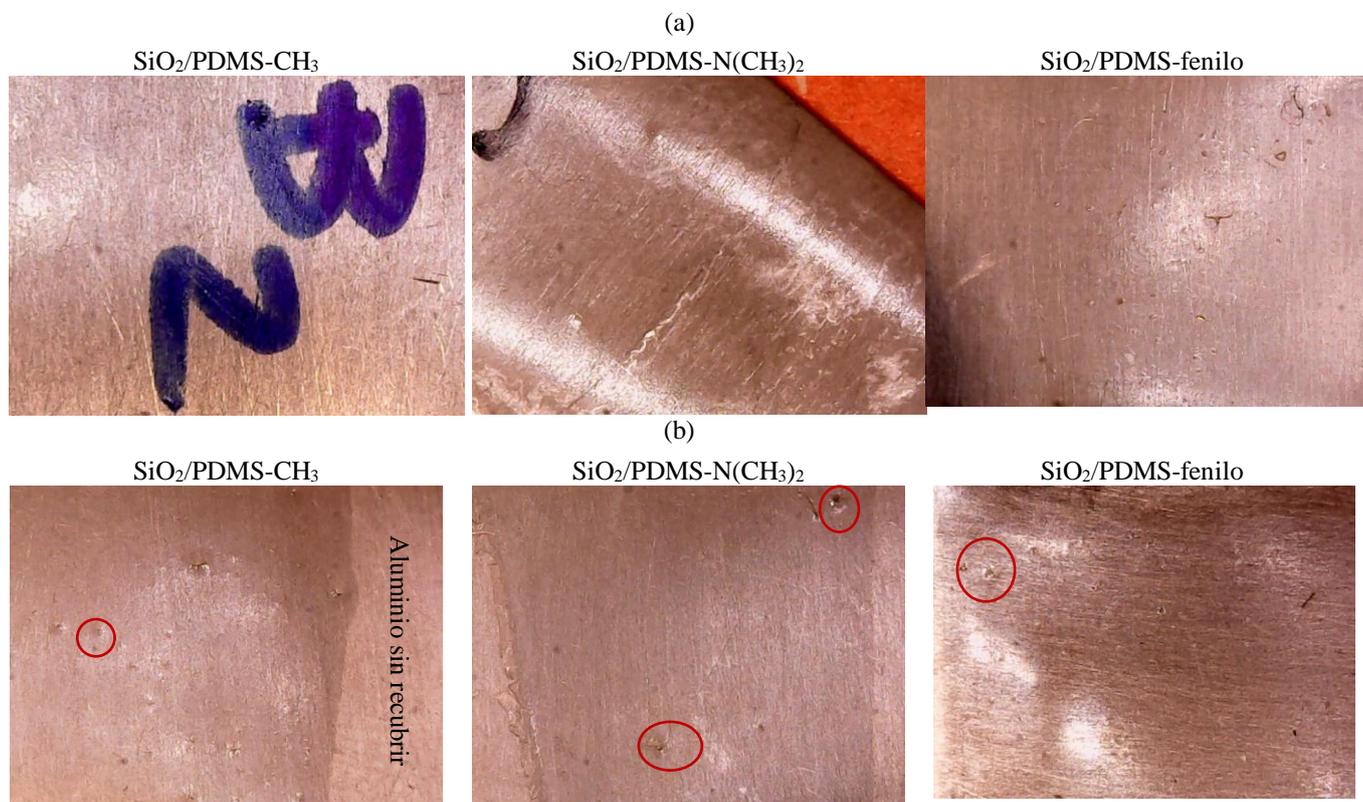


Figura 8. Cerámicos depositados en Al/6061 (a) Con η~2-9 mPa·s (b) 20-58 mPa·s

La Figura 7 muestra las curvas de flujo obtenidas en el proceso de gelificación de las soluciones sol; para el grupo metilo la gelificación comienza alrededor de los 25 min; mientras que para los grupos fenil y amino; este se observó a los 15 min. La viscosidad es una propiedad de la solución sol que controla el acabado del recubrimiento depositado; como se muestra en la Figura 8; formando en todos los casos recubrimientos transparentes libres de fracturas; conforme se incrementa la viscosidad se forman pequeñas partículas gel (remarcadas con círculo rojo) que son atrapadas dentro del recubrimiento.

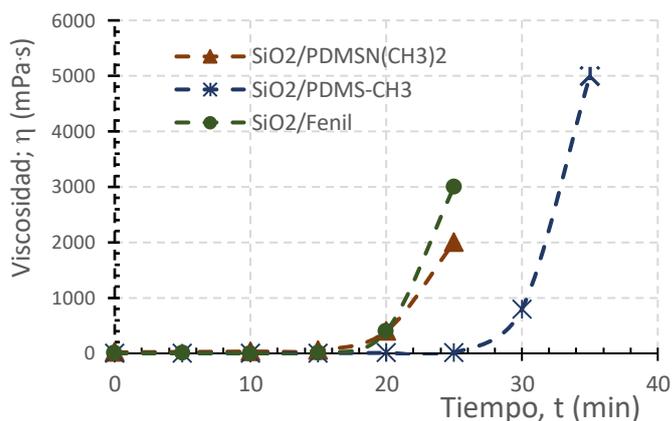


Figura 7. Identificación del tiempo de gelificación a través de las curvas de flujo.

Para los recubrimientos depositados con $\eta \sim 20\text{-}58\text{mPa}\cdot\text{s}$; aplicados entre 10-15 min; se determinó la adherencia medida como la fuerza de tensión requerida para desprender el cerámico de la superficie. Estos resultados se muestran en la Figura 9; donde se aprecia que esta propiedad sigue el siguiente comportamiento: $\text{SiO}_2/\text{PDMS-CH}_3 > \text{SiO}_2/\text{PDMS-Fenil} > \text{SiO}_2/\text{PDMS-N(CH}_3)_2$.

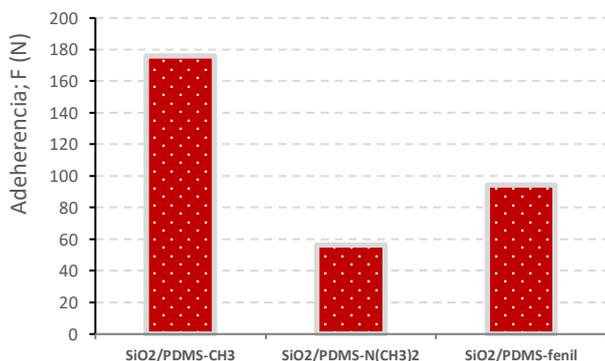


Figura 9. Adherencia de los cerámicos medida por el método de Pull off Test; recubrimientos aplicados con $\eta \sim 10\text{mPa}\cdot\text{s}$.

3.2 Prueba de Corrosión

Los recubrimientos fueron aplicados a diferente tiempo (viscosidad) observando que a mayor viscosidad se disminuye la resistencia a la corrosión; como puede observarse en la Figura 10. Donde por ejemplo para el SiO₂/PDMS-CH₃ aplicado a los 10 min (1.1975 mPa·s) se incrementó la resistencia a la corrosión en 66%; mientras que si se aplica a los 20 min (8.6 mPa·s) el incremento a la resistencia a la corrosión fue solo del 43%; comportamiento similar se observó para los otros dos cerámicos.

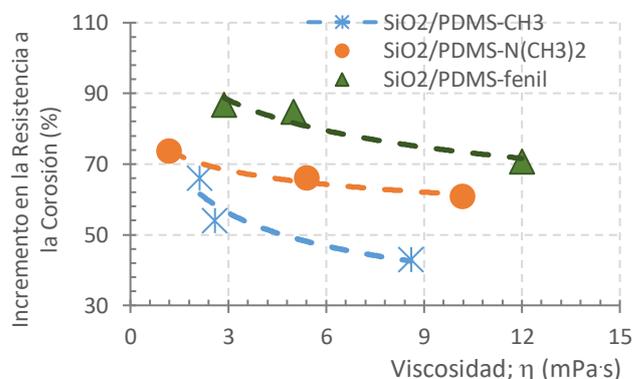


Figura 10. Efecto de la viscosidad en el incremento a la resistencia a la corrosión del Al-6061 con recubrimientos SiO₂/PDMS-funcionalizado.

Por otra parte, se evaluó el cambio de la dureza del material debido al fenómeno de corrosión en los recubrimientos aplicados con una viscosidad $\eta \sim 3\text{mPa}\cdot\text{s}$; lo cual se obtiene a los 15 min de gelificación para SiO₂/PDMS-CH₃; 10min de gelificación para SiO₂/PDMS-N(CH₃)₂ y a los 5 min de gelificación para el SiO₂/PDMS-fenil. De acuerdo con la Figura 11; los resultados de dureza medidos antes de la corrosión indican que los cerámicos incrementan la dureza del Al-6061 de acuerdo con el siguiente orden:

$\text{SiO}_2/\text{PDMS-CH}_3 < \text{SiO}_2/\text{PDMS-N(CH}_3)_2 < \text{SiO}_2/\text{PDMS-Fenil}$

La Tabla 2 muestra la disminución de esta propiedad mecánica después de la corrosión. Donde el Al-6061 sin recubrimiento disminuye la HLB en un 8.49%; una menor pérdida de la propiedad se observó con los recubrimientos cerámicos que con respecto al aluminio degradado se determinó un incremento de dureza entre el 5-10.95%. Observándose una mayor estabilidad en el cerámico modificado con el grupo fenil.

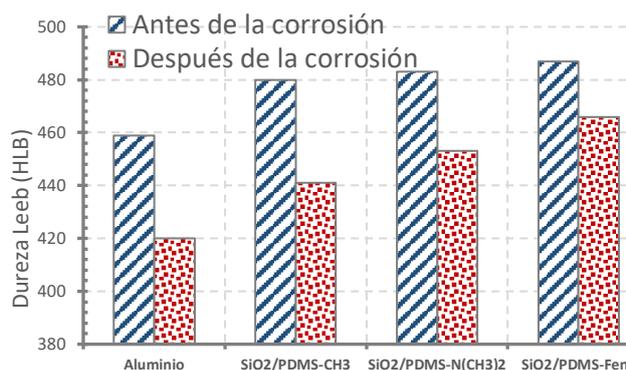


Figura 11. Cambio del índice de dureza Leeb en el Al/6061 con y sin recubrimientos cerámicos después de ser sometidos a corrosión

Tabla 2. Valores de HLB en AL-6061 con y sin recubrimientos cerámicos después de la corrosión

	Dureza HLB	% Cambio
Al-6061	420	---
Al/6061/SiO ₂ /PDMS-CH ₃	441	+ 5.0
Al/6061/SiO ₂ /PDMS-N(CH ₃) ₂	453	+7.86
Al/6061/SiO ₂ /PDMS-fenil	466	+10.45

+ indica un incrementó

La Figura 12 muestra las probetas después de corrosión donde se observa que los recubrimientos depositados con menor viscosidad presentan mayor resistencia a la corrosión; mientras que el grupo funcional genera estabilidad al recubrimiento teniendo que el cerámico con menor degradación fue el modificado con el grupo fenil.

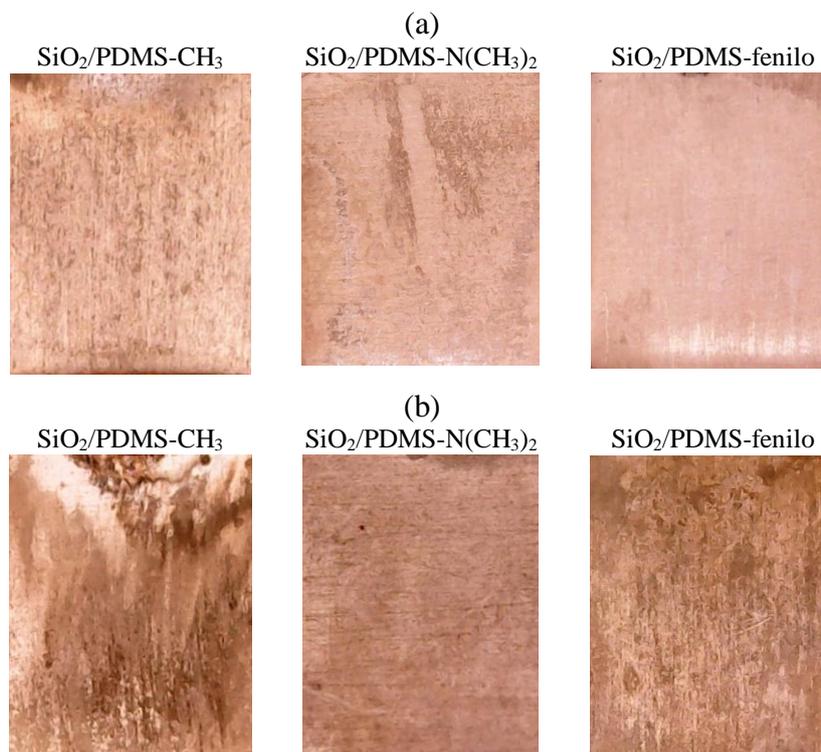


Figura 12. Muestras de Al/6061 con los recubrimientos cerámicos después de ser expuestos 40 min a las condiciones de corrosión (a) Recubrimientos aplicados con $\eta \sim 3$ mPa·s (b) Recubrimientos aplicados con $\eta \sim 10-20$ mPa·s

4 Conclusiones

De acuerdo los resultados observados se pueden indicar que la viscosidad es un factor importante para obtener un buen acabado y mejor recubrimiento en las superficies de Al/6061 empleadas; observando que a menor viscosidad mayor es el incremento en la resistencia a la corrosión. Esto debido a que se forman recubrimientos con menor

espesor que incrementa la adherencia del cerámico en el recubrimiento.

Por otra parte, el grupo funcional también es otra variable que permite incrementar la resistencia a la corrosión; observándose que el grupo fenil da mayor estabilidad al recubrimiento seguido por el grupo amino y el de menor estabilidad fue el grupo metilo.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico brindado a través de la Secretaría de Investigación y Posgrado al proyecto con clave SIP/2023-0625.

Referencias

- Aydin F (2023) A review of recent developments in the corrosion performance of aluminium matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 949, 169508. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169508>
- Behvar A, Haghshenas M (2023) A critical review on very high cycle corrosion fatigue: Mechanisms, methods, materials, and models. *Journal of space safety engineering*, 10(83) 284-323. <https://doi.org/10.1016/j.jsse.2023.05.002>
- Corrêa Rêgo G, Marinho Bandeira R, van Drunen J, Tremiliosi-Filho G, Casteletti C (2023) Multi-layer organic-inorganic hybrid anticorrosive coatings for protection of medium carbon steel. *Materials chemistry and physics*, 303, 127841. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127841>
- Haiaaou R (2021) Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches. *Journal of molecular liquids*, 336, 116307. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116307>
- Launer P.J (1987) *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra Structure Correlation Silicon Compounds*, B. Arkles (Ed.), Gelest Inc, Morrisville, P. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4732-9>
- Salazar Hernández C, Salazar Hernández M, Carrera Cerritos R, Elorza E, Mendoza-Miranda Juan Manuel, Navarro R (2017) DBTL as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating. *Journal sol-gel science and technology*, 81(2) 405-412. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4198-6>
- Salazar Hernández C, Salazar Hernández M, Carrera Cerritos R, Mendoza Miranda J.M, Elorza Rodríguez E, Miranda Avilés R, Mocada Sánchez C.D (2019) Anticorrosive properties of PDMS-Silica coatings: effect of methyl, phenyl and amino groups. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105220. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105220>
- Salazar Hernández C, Salazar Hernández M, Mendoza Miranda J.M, Miranda Avilés R, Elorza Rodríguez E, Carrera Rodríguez R, Puy Alquiza M.J (2018) Organic modified silica obtained from DBTL polycondensation catalyst for anticorrosive coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87(2) 299-309. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Sharma N, Sharma S (2021) Anticorrosive coating of polymer composites: A review. *Materialstoday's: Proceedings*, 44(6) 4498-4502. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.726>
- Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products. ASTM-A956/A956M-17a
- Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. ASTM-A956/A956M-17a