

Estudio EIS para el tratamiento térmico en el cerámico SiO₂/PDMS-CH₃ EIS analysis for thermal treatment at SiO₂/PDMS-CH₃

C. Salazar Hernández ^a, J. C. Baltazar Vera ^b, M. Salazar Hernández ^b, J. M. Mendoza Miranda ^a
F. Villegas Alcaraz ^a, J.E. Rodríguez Dahmlow ^a

^a Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Guanajuato, Instituto Politécnico Nacional, 36275, Silao de la Victoria, Guanajuato, México.

^b Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato, 36020, Guanajuato, Gto., México.

Resumen

En este proyecto se estudió el efecto de un tratamiento térmico en el cerámico híbrido SiO₂/PDMS-CH₃ en sus propiedades anticorrosivas. El cerámico fue sintetizado variando el porcentaje en peso de PDMS en la estructura de este; la cual fue del 10-40% peso, estos se aplicaron en una aleación de aluminio (Al-6061). La integración de la fase orgánica e inorgánica del cerámico se evaluó por espectroscopía de infrarrojo; además los cambios de estructura se observaron por microscopía óptica; por otra parte, la caracterización del material antes y después del tratamiento térmico indicó una mejora en la adherencia y dureza del cerámico. La capacidad anticorrosiva se determinó empleando el análisis de impedancia electroquímica (EIS) usando un medio corrosivo salino-ácido (NaCl al 3.5%w acidificada a un pH de 3) observando una mejora importante en la resistencia a la corrosión.

Palabras Clave: corrosión, cerámicos, SiO₂/PDMS-CH₃; tratamiento térmico, EIS.

Abstract

In this project, the effect of a heat treatment on the anticorrosive properties of the SiO₂/PDMS-CH₃ hybrid ceramic was studied. The ceramic was synthesized by varying the weight percentage of PDMS in its structure, which was 10-40% weight, these were applied to an aluminum alloy (Al-6061). The integration of the organic and inorganic phases of the ceramic was evaluated by infrared spectroscopy; in addition, the structural changes were observed by optical microscopy. Furthermore, the characterization of the material before and after heat treatment indicated an improvement in the adhesion and hardness of the ceramic. The anticorrosive capacity was determined using electrochemical impedance analysis (EIS) using a saline-acid corrosive medium (3.5%w NaCl acidified to a pH of 3) observing a significant improvement in corrosion resistance. **Keywords:**

Keyword: Corrosion, ceramic, SiO₂/PDMS-CH₃, thermal treatment, EIS

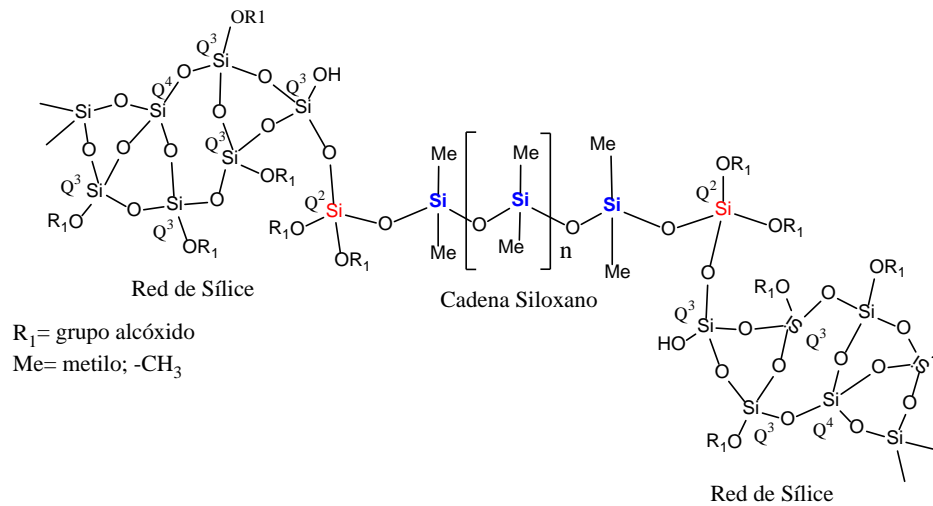
1. Introducción

La corrosión es un fenómeno físico-químico que sufren todos los metales; este consiste en su degradación debido a la reacción de oxidación promovida por agentes corrosivos que se encuentran en el medio ambiente, como son el agua, oxígeno, sales, medios ácidos o alcalinos (Andrade, 2019; Natarajan, 2020). Existen diferentes métodos que permiten disminuir los efectos de la corrosión; entre los cuales se encuentran los recubrimientos anticorrosivos; donde los

anodizados de cromo frecuentemente se emplea a nivel industrial como agente anticorrosivo; es decir se adiciona una capa de cromo que actúa como ánodo de sacrificio (Zhu, Li, Guo, & Zhou, 2024; Li, y otros, 2021). Aunque el cromo presenta excelentes propiedades anticorrosivas (Guo & Frankel, 2012); este es un elemento tóxico que debe ser remplazado para emplear recubrimientos más amigables (Becker, 2019).

*Autor para la correspondencia: msalazarh@ipn.mx

Correo electrónico: msalazarh@ipn.mx (Carmen Salazar-Hernández), jc.baltazarvera@ugto.mx (Juan Carlos Baltazar Vera), merce@ugto.mx (Mercedes Salazar-Hernández), jmendozaami@ipn.mx (Juan Manuel Mendoza Miranda), jvillegasa@ipn.mx (Francisco Villegas Alcaraz), jrodriguez@ipn.mx (Jesús Ernesto Rodríguez Dahmlow).

Figura 1: Estructura química del material híbrido SiO₂/PDMS (Salazar Hernández, 2019).

Diferentes cerámicos se han propuesto como capas anticorrosivas, entre los cuales se encuentran los óxidos de aluminio (Al₂O₃), óxido de titanio (TiO₂), sílice (SiO₂), entre otros; estos cerámicos se depositan en la superficie del metal a través de diferentes técnicas como son la deposición química de vapor (CVD; chemical deposition vapor), deposición electroquímica y empleando la metodología sol-gel (Panda, Fatma, & Tripathy, 2023). Los cerámicos de sílice comúnmente se depositan por sol-gel siendo recubrimientos de bajo costo; tiene como ventajas ser un recubrimiento con alta estabilidad química e inocuidad; por otra parte, su fácil modificación permite obtener recubrimientos hidrofóbicos que aumentan la resistencia a la corrosión (Silviana & Lukmilayani, 2024).

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 formada a partir de las reacciones de policondensación del tetraetilortosilicato (TEOS) la estructura química de estos recubrimientos se muestra en la Figura 1. Este recubrimiento presentó una alta estabilidad mecánica, adherencia y buena resistencia a la corrosión en el Al-6061 (Salazar Hernández, 2019; Salazar Hernández, 2017).

En este trabajo se estudió el efecto de la cantidad de cadenas siloxano adicionado al cerámico sobre su capacidad anticorrosiva. Para incrementar esta propiedad se optó en someter a un tratamiento térmico que permita disminuir la porosidad y con ello incrementar la capacidad anticorrosiva. El comportamiento anticorrosivo evaluado a través de la impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) la cual simula el sistema electroquímico en equilibrio como un circuito eléctrico que tiene diversos componentes como son resistores, capacitores e inductores que pueden ir conectados de diversas formas (en serie o paralelo) (Magar, Hassan, & Mulchandani, 2021; Lazanas & Prodromidis, 2023). La impedancia (Z) para cualquier sistema se calcula de

acuerdo con la Ecuación 1; donde E es el potencial, I corriente, ω frecuencia y ϕ el ángulo de desfase. Esta expresión se divide en una parte real que se grafica en el eje X y una imaginaria que se grafica en el eje Y dando lugar a las curvas de Nyquist, que son semicírculos cuyo diámetro representa la resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia de carga (Rp); a mayor valor de Rp mayor es la resistencia a la corrosión.

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi) \quad (1)$$

2. Parte experimental

2.1 Síntesis de los cerámicos SiO₂/PDMS

Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de la metodología sol-gel empleando tetraetilortosilicato, TEOS (99%; Fluka) como reactivo de partida para la formación de la sílice y polidimetilsiloxano hidroxilo terminado (DMS-15; GELEST; 9912-32cst). Para ello se realizó una solución sol mezclando las cantidades indicadas en la Tabla 1; adicionando el 1-2% peso con respecto al TEOS de di-butil-di-laurato 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 (Cervantes, Zárraga, & Salazar Hernández, 2012). Las soluciones sol se calentaron a 50°C manteniendo la temperatura constante y se aplicaron a superficies de Al-6061 previamente tratadas con lija abrasiva del 200, 300, 400 y 600 para posteriormente lavar en baño de ultrasonido con agua destilada y etanol.

Tabla 1. Porcentaje de Composición para los Recubrimientos de SiO₂/DMS-15

	TEOS (g)	DMS-15 (g)	DBTL (g)
SiO ₂ /DMS15-1	10	1	0.01-0.02
SiO ₂ /DMS15-2	10	2	0.01-0.02
SiO ₂ /DMS15-4	10	4	0.01-0.02

2.2 Tratamiento térmico de densificación.

Después de haber secado los recubrimientos por 24 hr a temperatura ambiente, estos se sometieron al tratamiento térmico que se especifica en la Tabla 2, para ello se utilizó una mufla Felisa-340 con rampa de temperatura programable de 10°C/min.

Tabla 2. Condiciones del tratamiento térmico de densificación

Tratamiento térmico	% PDMS	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
T1	10 y 20	50	15
		80	120
		200	120
Tratamiento térmico	% PDMS	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
T2	30 y 40	50	15
		80	120
		200	120
		400	60

2.3 Caracterización de los recubrimientos

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier y atenuación de la reflectancia (FT-IR/ATR). - 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} .

Microscopía óptica. -Se realizó la inspección visual de los cerámicos con y sin tratamiento térmico empleando un microscopio digital NJ-13415.

Ensayo de adherencia. - Se calculó la fuerza necesaria para desprender el recubrimiento utilizando el método de ensayo de tracción mediante un equipo PosiTest AT-A, conforme a la norma ASTM D4541-22 (ASTM-International, 2022)

Ensayo de dureza Leeb. - La dureza Leeb fue medida con un equipo UNI-T UT-347A siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM A956/A956M-17a (ASTM-International, 2022).

Ángulo de contacto. - El ángulo de contacto se midió tomando la fotografía de una gota de agua de 3 μL usando el Prototipo de Goniómetro construido en UPIIG-IPN (D. Aranda; 2025) el cual se encuentra automatizado con Arduino® para auto-enfocar la imagen; el ángulo se midió con ayuda del software HiView® de uso libre.

2.4. Evaluación de la corrosión.

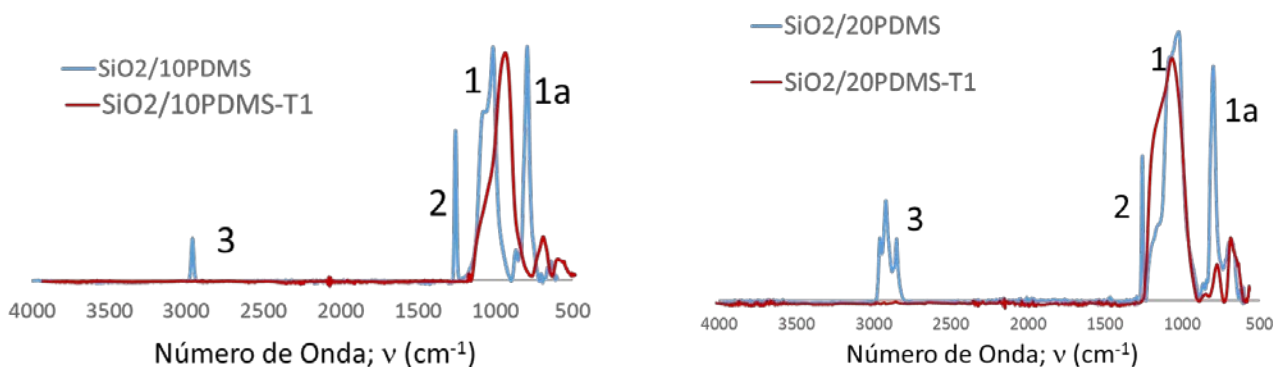
Los ensayos de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron con un potenciostato Gamry-1010T empleando como medio corrosivo una solución salina de NaCl 5% peso acidificado con ácido clorhídrico a un pH de 3. Las lecturas se tomaron en un rango de frecuencia de 10000-0.1 Hz; empleando platino como contra electrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Los datos fueron tratados en el programa Z-view 4 de uso libre para determinar el valor de R_p y C estimados.

3. Resultados

3.1.- Caracterización química y física de los recubrimientos SiO_2/PDMS

La Figura 2a muestra los espectros de infrarrojo obtenidos por FTIR-ATR para los recubrimientos de SiO_2/PDMS empleando las diferentes concentraciones de cadena siloxano (10-40% peso); antes (graficas color azul) y después del tratamiento térmico (graficas color rojo). Las principales señales se remarcen con números; teniendo el enlace siloxano (Si-O-Si) de la red de la sílice a 1007 cm^{-1} (banda 1). Mientras que este enlace correspondiente para la cadena siloxano del PDMS (cadena lineal) se observa como una banda intensa delgada a 856 cm^{-1} (banda 1a); el enlace Si-C a 1257 cm^{-1} (banda 2) y el C-H de los grupos metilo como un triplete a 2917 cm^{-1} (banda 3). Después del tratamiento térmico; gráficas en color rojo, la señal Si-C (banda 2) es disminuida, así como los correspondientes picos para los grupos metilo (C-H; banda 3). Por lo que, se propone que el proceso de densificación permite la formación de la estructura propuesta en la Figura 2b; donde las cadenas del PDMS se co-condensan entre sí y con la red de sílice disminuyendo el contenido de materia orgánica (Launer & Arkles, 2013).

(a)



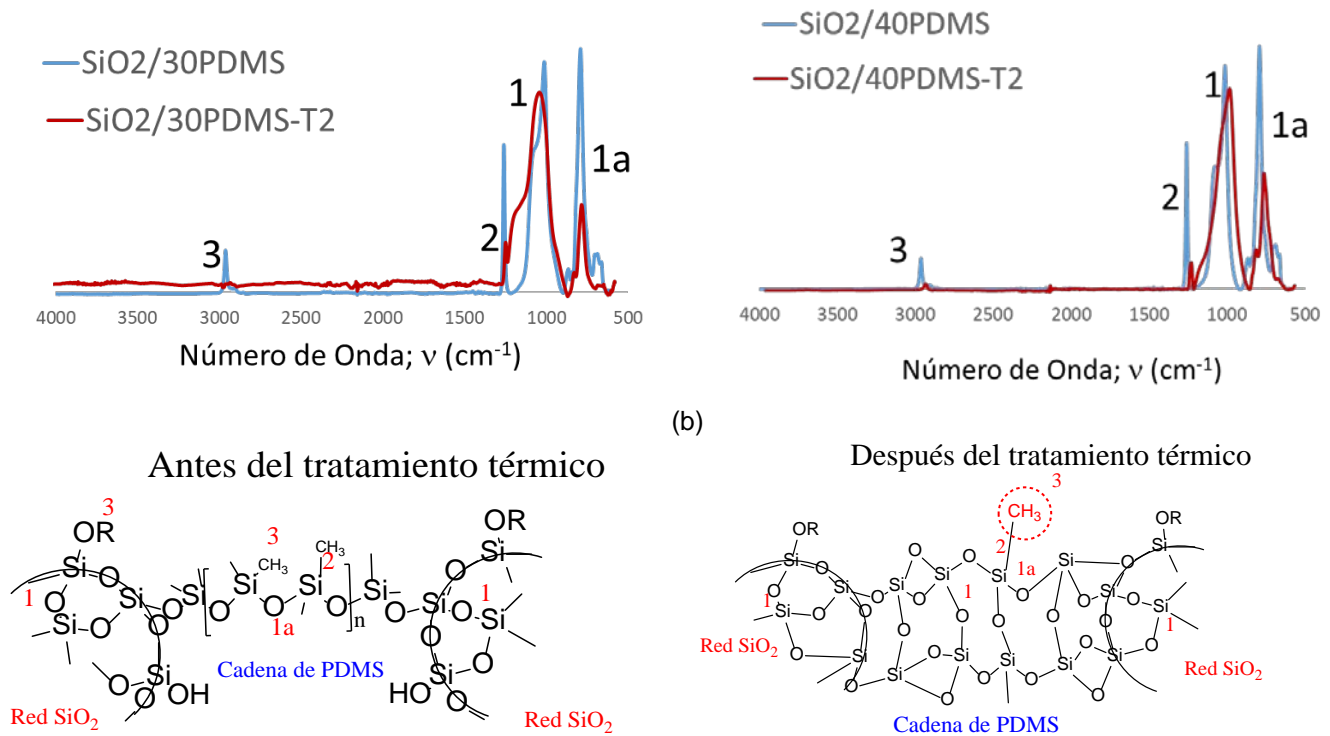


Figura 2: IR-FT (a) Espectroscopia para el SiO₂/DMS-15 (b) Propuesta de modificación en la estructura del cerámico (izquierda) antes del tratamiento térmico (derecha) después del tratamiento térmico

La Figura 3a muestra el efecto del tratamiento térmico sobre la dureza donde se puede observar un incremento lineal en la propiedad física de acuerdo con el incremento de la cadena de PDMS en la estructura del cerámico; antes del tratamiento de densificación la HL vario de 470-500 HL; después del tratamiento de densificación vario de 510-518 HL. Por otra parte, la adherencia se determinó a través del método de Pull of test observándose fractura cohesiva (Figura 3b); el tratamiento térmico mejoró la adhesión del cerámico en el sustrato metálico requiriendo una mayor fuerza de tensión para lograr su desprendimiento en comparación con aquellos que no tienen tratamiento de densificación. Para el cerámico con 10% de PDMS; se incrementó la fuerza de tensión para eliminar el recubrimiento de 50N hasta 100N; para los otros recubrimientos, la adherencia se incrementó en un valor menor al 17%. Se espera que a mayor adherencia y dureza se tenga un mejor comportamiento anticorrosivo debido a que se generan cerámicos con mayor estabilidad mecánica y química.

El tratamiento térmico; además, modificó la porosidad presente en el material, en la Figura 4 se muestran microscopías ópticas para los recubrimientos obtenidos con el 10, 30 y 40% peso de PDMS antes y después del densificado; observando la disminución en la porosidad del material; que es remarcada con un círculo amarillo (micrografías antes del tratamiento térmico) y con una flecha del mismo color en las micrografías después del tratamiento térmico.

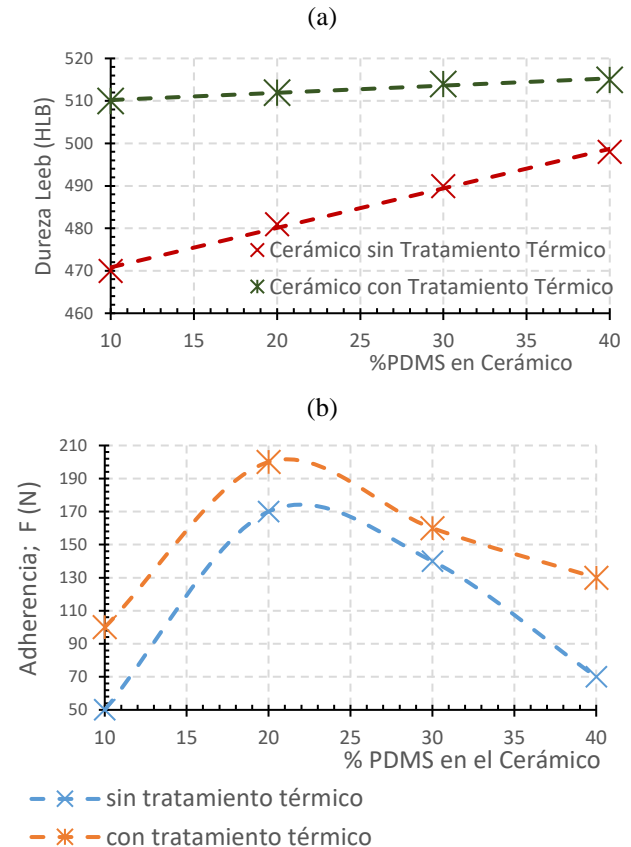


Figura 3. Caracterización física de los recubrimientos de SiO₂/DMS-15 (a) Dureza Vickers (b) Adherencia

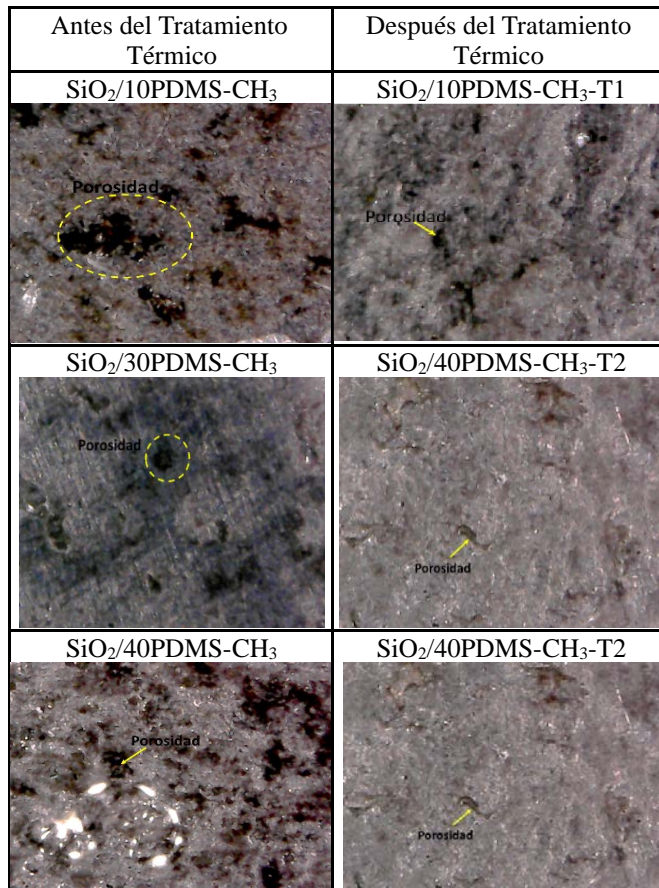


Figura 4. Micro-estructura de los cerámicos observada por microscopia óptica

3.2.- Comportamiento anticorrosivo para los cerámicos SiO₂/DMS-15

La Figura 5 muestra las curvas de Nyquist obtenidas para el Al-6061 sin recubrimientos y con los recubrimientos cerámicos con y sin el tratamiento térmico. Los datos se trataron con el software Z-view 4 para ajustar los datos a un semicírculo y determinar el valor de R_p estimada. Se observó un incremento en el diámetro del círculo, R_p (Resistividad a la Transferencia de carga) el valor inicial del semicírculo se conoce como R_s (Resistividad del electrolito). En la Tabla 3 se muestra los valores de R_s leídos del semicírculo y el valor de R_p estimado por el software; se observó un incremento en R_p del aluminio de 5.88-21 veces mayor con los recubrimientos; teniendo un incremento lineal conforme se incrementa el contenido de DMS-15 en la estructura del material. Al densificar, eliminación de poros; se incrementó el R_p de 10-42 veces; lo que indica un incremento en la capacidad anticorrosiva debido a la disminución de la porosidad debido al tratamiento térmico.

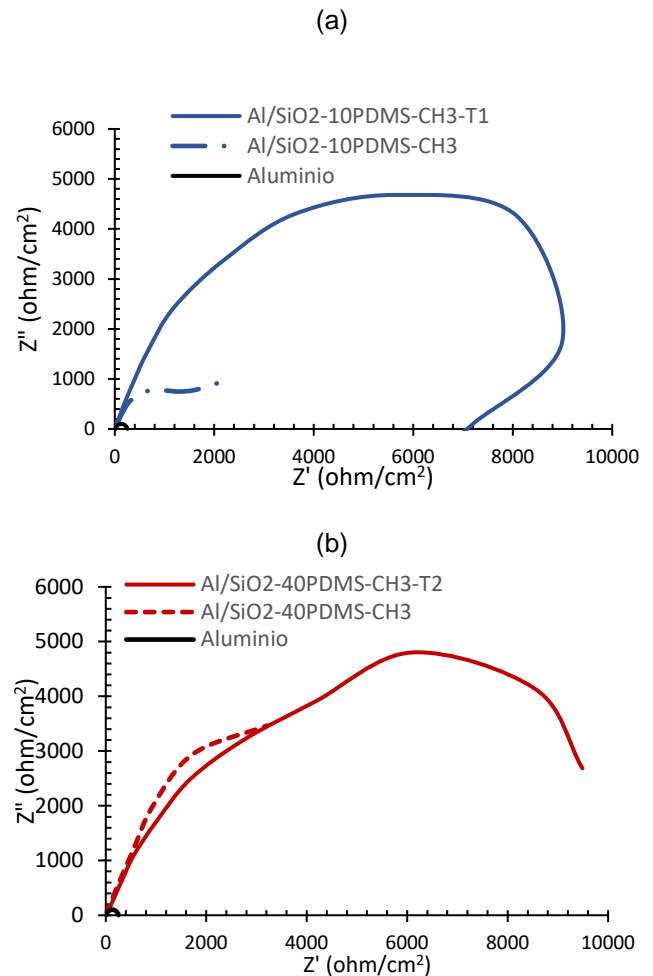


Figura 5. Curva Nyquist para el Aluminio sin recubrimiento y con los recubrimientos cerámicos SiO₂/DMS-CH₃ (a) 10% de DMS-15 en la estructura del cerámico (b) 40% de DMS-15 en la estructura del cerámico

Tabla 3. Comparación en las resistividades

	R_s (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	Incremento R_p
Al/6061	11.7	255	
Al/SiO ₂ -10PDMS-CH ₃	3.44	1500	5.88
Al/SiO ₂ -10PDMS-CH ₃ -T1	33.45	2650	10.39
Al/SiO ₂ -20PDMS-CH ₃	3.93	5020	19.68
Al/SiO ₂ -20PDMS-CH ₃ -T1	34.89	9454	37.07
Al/SiO ₂ -40PDMS-CH ₃	3.97	5244	20.56
Al/SiO ₂ -40PDMS-CH ₃ -T2	32.28	10803	42.36

4. Conclusiones

El DBTL favorece la reacción de policondensación entre el TEOS y la cadena de DMS-15 formando la estructura híbrida esperada; donde a menor concentración se forman dos clústeres de sílices diferentes; de acuerdo con lo observado por la espectroscopia de infrarrojo. De acuerdo con el análisis de impedancia electroquímica estos cerámicos evitan el contacto del agente corrosivo con la superficie del metal incrementando así su resistencia a la corrosión; teniendo un mayor incremento del R_p de acuerdo con el incremento de DMS-15 (cadena siloxano; fragmento orgánico) en la estructura de la sílice; se observó un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (diámetro del círculo de la curva Nyquist). Para los recubrimientos sin tratamiento térmicos, estos incrementaron

el Rp de 5 a 21 veces mayor que para el aluminio sin recubrir; mientras que al realizar el tratamiento térmico de densificación el incremento fue de 10 a 42 veces. De acuerdo con los resultados obtenidos el porcentaje de cadena de DMS-15 incrementa la resistencia a la corrosión de los cerámicos teniendo el siguiente comportamiento: $\text{SiO}_2/\text{DMS15-1} < \text{SiO}_2/\text{DMS-15-2} < \text{SiO}_2/\text{DMS-15-4}$ y $\text{SiO}_2/\text{DMS15-1-T1} < \text{SiO}_2/\text{DMS-15-2-T1} < \text{SiO}_2/\text{DMS-15-4-T2}$.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo financiero a través del proyecto **SIP-2025-0593**, así como a la SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación) por la beca de estancia sabático CVU-105461.

6. Referencias

- Lazanas, A., & Prodromidis, M. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3, 162-193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>
- Magar, H., Hassan, R., & Mulchandani, A. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, construction and Biosensing Application. *Sensors*, 21, 6578.
- Andrade, C. (2019). Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling. *Materials and Structure*, 52, 2. Obtenido de <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1301-1>
- ASTM-International. (2022). Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products. ASTM A956/A956M-17a, (pág. 14). DOI: 10.1520/A0956_A0956M-17A
- ASTM-International. (2022). Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. ASTM D4541-22. DOI: 10.1520/D4541-22
- Becker, M. (2019). Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys. *Corrosion Reviews*, 37(4), 321-342.
- Cervantes, J., Zárraga, R., & Salazar Hernández, C. (2012). Organotin catalysts in organosilicon chemistry. *Applied Organometallic Chemistry*, 26(4), 157-163. <https://doi.org/10.1002/aoc.2832>
- Guo, Y., & Frankel, G. (2012). Guo, Y., & Frankel, G. S. (2012). Active corrosion inhibition of AA2024-T3 by trivalent chrome process treatment. *Corrosion. The Journal of Science and Engineering*, 68(4), 045002-1.
- Launer, P., & Arkles, B. (2013). Infrared Analysis of Organosilicon Compounds. En *Silicon Compounds: Silanes & Silicones* (págs. 175-178). Gelest Inc.
- Li, J., Kong, Z., Liu, X., Zheng, B., Hua Fan, Q., Garrat, E., . . . Jin, H. (2021). Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review. *InfoMat*, 3(12), 1333-1363. Obtenido de <https://doi.org/10.1002/inf2.12189>
- Natarajan, K. (2020). Principles of Corrosion Processes. En G. N. In: Vachtsevanos, Corrosion Processes. Structural Integrity Volume 13 (págs. 27-82). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32831-3_2
- Panda, R., Fatma, K., & Tripathy, J. (2023). Anti-corrosion and anti-wear ceramic coatings. En A. M. R.K. Gupta, *Advanced Ceramic Coatings Fundamentals, Manufacturing, and Classification* (págs. 197-217). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99659-4.00006-1>
- Salazar Hernández, C., Salazar Hernández, M., Carrera Cerritos, R., Elorza, E., Mendoza Miranda, J., & Navarro, R. (2017). DBTL as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81, 405-412. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4198-6>
- Salazar Hernández, C., Salazar Hernández, M., Carrera Cerritos, R., Mendoza Miranda, J., Elorza Rodríguez, E., Miranda Avilés, R., & Moncada Sánchez, C. (2019). Anticorrosive properties of PDMS-Silica coatings: effect of methyl, phenyl and amino groups. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105220. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105220>
- Silviana, S., & Lukmilayani, A. (2024). Metal Coatings Derived from Modified Silica as Anti-Corrosion. *Defect Diffusion Forum*, 431, 77-95. DOI:10.4028/p-tX0N1p
- Zhu, Y., Li, H., Guo, S., & Zhou, H. (2024). Advanced Characterization Techniques on Mechanism Understanding and Effect Evaluation in Zinc Anode Protection. *Advanced Energy Materials*, 14(11), 2303928. DOI:10.1002/aenm.202303928