

**OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ELECTROFORÉTICO DE Al_2O_3 SOBRE
UN ACERO AISI-SAE 1020**

**JOSÉ ANTONIO CALDERÓN NUMPAQUE
FABIÁN ALBERTO OVIEDO TÉLLEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2009

**OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ELECTROFORÉTICO DE Al_2O_3 SOBRE
UN ACERO AISI-SAE 1020**

**JOSÉ ANTONIO CALDERÓN NUMPAQUE
FABIÁN ALBERTO OVIEDO TÉLLEZ**

Trabajo de Grado realizado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

**Director
Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

A Dios por las oportunidades brindadas día a día.

A mi madre por la educación y la motivación para alcanzar este logro.

A mi familia por su apoyo.

A Silvia por su amor incondicional.

A todos mis amigos.

José Antonio Calderón Numpaque

*Dedico este logro a Dios, a mi padres Cecilia y Pedro
por ser la fuerza que me impulsa, la luz que me guía y el amor infinito*

que me acompaña en cada paso de mi vida

*A mis hermanos Edwin, John y Silvita quienes
con su fuerza y perseverancia me ha demostrado
que todos los sueños pueden hacerse realidad por su
nobleza me han enseñado que lo importante no es
caer sino levantarse y seguir adelante con mas fuerza.*

A Todos mis amigos que me han dado su apoyo

*incondicional y su afecto a lo
largo de mi vida, por preocuparse
cada día por hacerme feliz.*

Fabián Alberto Oviedo Téllez

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus sinceros agradecimientos:

Al Profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por su apoyo e instrucción durante todas las etapas del proyecto.

Al semillero de estudios de la corrosión de crudos pesados, por sus constantes aportes en la investigación y la oportunidad de trabajar en equipo durante los últimos años.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), que mediante su convenio 006 del 2006 con la Universidad Industrial de Santander, brindó la oportunidad de desarrollar el presente trabajo.

A los integrantes del grupo de investigación de corrosión (GIC), y su director el profesor Custodio Vásquez Quintero, por sus aportes y la colaboración en el uso del laboratorio.

A los docentes y técnicos de la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, por su colaboración y dedicación en sus labores.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1 Objetivo general	3
1.2 Objetivos específicos	3
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1 DEFINICIÓN	5
3.2 FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA EPD	7
3.3 PARÁMETROS RELACIONADOS EN LA SUSPENSIÓN	10
3.3.1 Tamaño de partícula	10
3.3.2 Constante dieléctrica del liquido	11
3.3.3 Conductividad de la suspensión	12
3.3.4 Viscosidad de la suspensión	13
3.3.5 Potencial Zeta	13
3.3.6 Estabilidad de la suspensión	16
3.4 PARÁMETROS RELACIONADOS EN EL PROCESO	17
3.4.1 Efecto del tiempo de deposición	17
3.4.2 Voltaje Aplicado	18
3.4.3 Concentración de sólidos en la suspensión	20
3.4.4 Conductividad del sustrato	20
4. METODOLOGÍA	23

4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	23
4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	24
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	25
4.4 FABRICACIÓN DE PROBETAS	26
4.5 EQUIPOS MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS	27
4.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
4.6.1 Pruebas preliminares	28
4.6.2 Preparación de las probetas	29
4.6.3 Preparación de la suspensión	29
4.6.4 Realización ensayo deposición electroforética	29
4.6.5 Realización ensayo de sinterización	30
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
5.1 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS POR EPD	31
5.1.1 Recubrimientos obtenidos a 30 V/cm	34
5.1.2 Recubrimientos obtenidos a 60 V/cm	37
5.1.3 Recubrimientos obtenidos a 90 V/cm	44
5.2 SINTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EPD	46
5.2.1 Sinterización del recubrimiento a 700°C, 6h	48
5.2.2 Sinterización del recubrimiento a 700°C, 3h	49
5.2.3 Sinterización del recubrimiento a 500°C, 6h	50
5.2.4 Sinterización del recubrimiento a 500°C, 3h	50
5.2.5 Sinterización del recubrimiento a 300°C, 6h	51
5.2.6 Sinterización del recubrimiento a 300°C, 3h	52
6. CONCLUSIONES	53
7. RECOMENDACIONES	55
8. BIBLIOGRAFÍA	57
9. ANEXOS	60

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Microestructura del acero AISI-SAE 1020 atacado con Nital al 2%. Granos de Ferrita y perlita. 200x.	26
Fotografía 2. Probeta utilizada para ensayos de EPD.	27
Fotografía 3. Recubrimientos obtenidos a 30 Voltios: A) tiempo de 5 min. y 5% en sólidos en suspensión, B) tiempo de 15 min. y 5 % en sólidos en suspensión, C) tiempo de 5 min. y 10% en sólidos en suspensión, D) tiempo de 10min. y 10% de sólidos en suspensión.	36
Fotografía 4. Recubrimientos a 60 voltios y 5% en sólidos en suspensión: A) 5 min. B) 10min. C) 15 min.	30
Fotografía 5. Micrografías de un recubrimiento de 60V, 5% en sólidos en suspensión y 5 min: A) 140 aumentos y B) 700 aumentos.	41
Fotografía 6. Micrografías de un recubrimiento de 60V, 5% en sólidos en suspensión y 10 min: A) 140 aumentos y B) 700 aumentos.	42

Fotografía 7.	Micrografías de un recubrimiento de 60V, 5% en sólidos en suspensión y 15 min: A) 140 aumentos y B) 700 aumentos.	43
Fotografía 8.	Micrografías de la superficie de recubrimientos realizados a 60 V sinterizados a 900°C por 2h: A) recubrimiento del 5% en sólidos en suspensión 5 min. de aplicación del voltaje, B) recubrimiento del 10% en sólidos en suspensión 5 min. de aplicación del voltaje, C) recubrimiento del 5% en sólidos en suspensión a un tiempo de aplicación de voltaje de 10 min.	47
Fotografía 9.	Micrografías a 100 aumentos de la superficie del recubrimiento a 60V, con un tiempo de 5min y 5% en sólidos en suspensión: A) antes del sinterizado a 700°C por 6h y B) después del sinterizado.	48
Fotografía 10.	Micrografías de la capa de alúmina a 100 aumentos: A) sinterizada y B) sin sinterizar.	49
Fotografía 11.	Micrografía del recubrimiento sinterizado a 500°C y 6h.	50
Fotografía 12.	Micrografías de la superficie de la capa obtenida: A) antes de la sinterización y B) después de la sinterización a 500°C por 3h.	51

- Fotografía 13. Micrografía de la superficie de la muestra a 100 aumentos después del sinterizado a 300°C por 6h. 52
- Fotografía 14. Microfotografía de 100 aumentos de la superficie del recubrimiento sinterizado a 300°C por 3h. 52

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Características técnicas de electrodeposición.	6
Tabla 2.	Propiedades físicas de los solventes.	12
Tabla 3.	Variables utilizadas en el estudio de deposición electroforética de Al_2O_3 .	24
Tabla 4.	Diseño experimental 3^3 utilizado en el estudio de deposición electroforética de Al_2O_3 .	25
Tabla 5.	Variables utilizadas en el estudio de sinterización de Al_2O_3 depositado.	25
Tabla 6.	Diseño experimental 2^2 utilizado en el estudio de sinterización de Al_2O_3 depositado.	25
Tabla 7.	Composición química del acero AISI-SAE 1020.	26
Tabla 8.	Peso por unidad de área (mg/cm^2) de los recubrimientos obtenidos a voltaje constante de 30V.	35
Tabla 9.	Peso por unidad de área (mg/cm^2) de los recubrimientos obtenidos a voltaje constante de 60V.	39
Tabla 10.	Peso por unidad de área (mg/cm^2) de los recubrimientos obtenidos a voltaje constante de 90V.	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ilustración esquemática del proceso de deposición electroforética.	7
Figura 2. Potencial Zeta del polvo de Alúmina disperso en etanol.	15
Figura 3. Relación entre el espesor del depósito y el tiempo de deposición de recubrimientos de ZnO sobre un electrodo de cobre aplicado diferentes potenciales.	18
Figura 4. Densidad de corriente frente al tiempo de deposición de hidroxiapatita a diferentes voltajes aplicados: (a) 50 V, (b) 100 V, (c) 200 V.	18
Figura 5. Diagrama del plan de trabajo.	23
Figura 6. Dimensiones del electrodo de trabajo para ensayos de EPD.	27
Figura 7. Esquema de la celda utilizada en la EPD de alúmina.	30

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
Grafica 1. Curvas gravimétricas de la técnica electroforética a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión y tiempos, con voltaje aplicado constante de 30 V.	34
Grafica 2. Curvas gravimétricas de la técnica electroforética a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión y tiempos, con voltaje aplicado constante de 60 V.	38
Grafica 3. Curvas gravimétricas de la técnica electroforética a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión y tiempos, con voltaje aplicado constante de 90 V.	44
Grafica 4. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 300°C y 3 horas.	60
Grafica 5. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 500°C y 3 horas.	60
Grafica 6. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 300°C y 6 horas.	61
Grafica 7. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 500°C y 6 horas.	61

RESUMEN

TITULO: OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ELECTROFORETICO DE ALUMINA (Al_2O_3) SOBRE UN ACERO AISI SAE 1020.*

AUTORES: JOSÉ ANTONIO CALDERÓN NUMPAQUE, FABIÁN ALBERTO OVIEDO TÉLLEZ.**

PALABRAS CLAVES: Recubrimiento electroforético, Sinterización, Acero AISI SAE 1020, Alúmina, ácidos nafténicos, corrosión.

Se estudiaron las variables necesarias para obtener recubrimientos electroforéticos de alúmina sobre un acero de bajo carbono para mejorar la resistencia a la corrosión por ácidos nafténicos. Los recubrimientos obtenidos a altos valores de campo eléctrico aplicado, tiempo de deposición y porcentaje de partículas en suspensión con modalidad de voltaje constante, fueron de gran peso por unidad de área pero carecen de una superficie uniforme y se forman grietas durante el secado por su gran espesor y pocas propiedades mecánicas. Los recubrimientos de mejores propiedades superficiales se obtuvieron a voltaje constante de 60V, 5 min. y 5% en porcentaje de sólidos en suspensión, en donde no existió la formación de grietas durante el secado y la porosidad del recubrimiento fue nula. La sinterización de este recubrimiento se realizó a temperaturas de 300, 500 y 700°C. En donde las propiedades superficiales del recubrimiento fueron afectadas por la oxidación del sustrato a las temperaturas mencionadas. Debido a la diferencias de propiedades térmicas entre el acero y el recubrimiento electroforético de alúmina, al elevarse la temperatura de sinterización y/o el tiempo de permanencia de las muestras en el horno, se produjeron grietas en la estructura de la capa. Los recubrimientos sinterizados a 300°C a 3 y 6 horas fueron los de mejor acabado superficial, menor cantidad de óxido y formación de grietas.

* Trabajo de grado en modalidad de trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: OBTAINING OF ELECTROFORETIC COATING OF ALUMINA (Al₂O₃) ON AISI SAE STEEL 1020 *

AUTHORS: JOSÉ ANTONIO CALDERÓN NUMPAQUE, FABIAN ALBERTO OVIEDO TÉLLEZ.**

KEYWORDS: Electroforetic coating, Sintering, AISI SAE Steel 1020, Alumina, Corrosion, Naphthenic acids.

The necessary variables were studied to obtain electroforetic coating of alumina on a steel of low carbon to improve the resistance to the corrosion for naphthenic acids. The obtained coatings to high electric field, time of deposition and percentage of particles in suspension with modality of constant voltage, had a high weight for area unit but they lack an uniform surface and they are formed cracks during the drying for their great thickness and few mechanical properties. The coating of better superficial properties were obtained to constant voltage of 60V, 5 min. and 5% of suspension solids where the formation of cracks did not exist during the drying and the porosity of the coating was null. The sintering of this coating was carried out to temperatures of 300, 500 and 700°C. Where the superficial properties of the coating were affected by the oxidation from the basis to the aforementioned temperatures. Due to the differences of thermal estates between the steel and the electroforetic coating of alumina, when rising the sintering temperature and/or the time of permanency of the samples in the furnace, cracks take place in the structure of the layer. The coating sintered at 300°C on 3 and 6 hours were the best surface finish, fewer rust and cracking.

* Degree Work. Investigation Modality.

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Science of Materials.
Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las reservas colombianas de crudo explotable se centran en aquellas que antes no eran del todo rentables, que son las que contienen crudos pesados. Entre los factores que más afectan la viabilidad de la producción de productos de refinería de los crudos pesados tiene que ver con los efectos corrosivos que poseen dichos crudos, ya que la infraestructura actual estaba diseñada para crudos de características diferentes y por ende, el deterioro al trabajar con este tipo de crudo se está acelerando.

Una de las soluciones que se plantean es la de proteger las estructuras con el gasto mínimo de recursos para que los procesos continúen con eficiencia y rentabilidad. Esta protección de las estructuras se puede realizar por variados métodos y materiales. Siendo que la técnica de obtener la protección para el material, esta debe ser de fácil aplicación y alta eficiencia, se ha planteado que los recubrimientos electroforéticos poseen grandes ventajas para la industria por su versatilidad, flexibilidad de aplicación de diferentes materiales y simplicidad en el control de las variables del proceso.

De los materiales donde se encuentra mayor campo de desempeño en las investigaciones se ha encontrado la alúmina, que es un material refractario cerámico, que se posee gran resistencia ante los agentes químicos del crudo y propiedades térmicas que lo hacen altamente estable a las temperaturas de operación y activación de los crudos pesados y los ácidos nafténicos que estos poseen.

Con el presente trabajo lo que se desea plantear es la posibilidad del uso de los recubrimientos electroforéticos de alúmina sobre las estructuras actuales para la protección contra la corrosión producida por los ácidos nafténicos que están presente en los crudos colombianos.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Obtener un recubrimiento electroforético de Al_2O_3 sobre un acero AISI-SAE 1020.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener un recubrimiento electroforético de Al_2O_3 en verde sobre un acero AISI-SAE 1020.
- Evaluar la influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la morfología de los depósitos de alúmina.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Dado que en el país solo se han encontrado recientemente yacimientos de crudo pesado y extra pesado, la infraestructura petrolera actual se ve en el dilema de procesar dichos crudos que poseen una alta acción corrosiva cuando su fin era procesar crudos livianos de bajos contenidos de agentes químicos corrosivos.

Los investigadores han establecido que uno de los factores que aumenta la corrosividad de los crudos pesados es la presencia de ácidos nafténicos por lo que se debe acudir a las herramientas que brinda la ingeniería para la protección de la infraestructura nacional petrolera, que en la mayoría está constituida con aceros de bajo carbono, que son muy susceptibles al ataque corrosivo de estos ácidos.

Ahora desde este punto de vista, el país se ve en la necesidad de encontrar métodos efectivos y económicos que brinden un mejor control de los efectos de los crudos pesados en la infraestructura petrolera actual. En Colombia, el Instituto Colombiano del Petróleo junto con la academia, en este caso, la Universidad Industrial de Santander mediante el convenio 006 del 2006 ha estado desarrollando investigaciones para mitigar o disminuir el daño provocado por la producción, refinación, transporte y almacenamiento de los crudos pesados.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

La técnica de deposición electroforética fue descubierta por el científico Ruso Ruesch en 1808 cuando él observó el movimiento de partículas de arcilla en suspensión en agua al aplicarle un campo eléctrico, pero fue tan solo hasta 1933 que fue utilizada para recubrir un electrodo de Platino con partículas de Torio para usarse como emisor de electrones que fue patentado en Estados Unidos. El estudio teórico de la deposición electroforética ha sido desarrollado desde 1980 por el científico Hamaker que fue el primero en estudiar las variables que afectan la técnica y realizar un análisis matemático del comportamiento de cada una de ellas.

Hasta la fecha, la aplicación de esta técnica envuelve muchos campos de desarrollo de materiales cerámicos y nanocompuestos, desde el desarrollo de recubrimientos para la protección de superficies hasta aplicaciones electrónicas manométricas.

3.1.1 DEFINICIÓN

La deposición electroforética es aplicación de un campo eléctrico entre electrodos que están en contacto por medio de una suspensión de partículas cargadas superficialmente en un medio no conductor, que mueve y deposita las partículas en el electrodo de carga eléctrica opuesta a ellas. Es un proceso de

recubrimientos que ofrece un fácil control del grosor y morfología de la capa depositada con un simple ajuste de tiempo y potencial aplicado.

Realizar dichos recubrimientos requiere de una celda sencilla, con parámetros fáciles de controlar y los resultados se pueden observar a cortos periodos de tiempo. El uso de esta técnica ha ganado importancia en el sector industrial y científico, por el uso de variados materiales y aplicaciones específicas sin aumentar el costo.

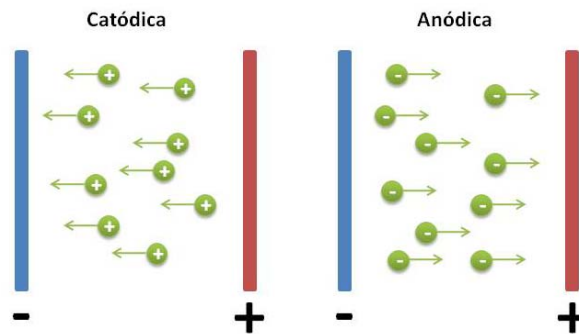
El termino electrorrecubrimiento y deposición electroforética es algunas veces utilizados como sinónimos, sin embargo, las características entre una técnica y la otra se pueden diferenciar tal y como lo indica la siguiente tabla.

Tabla 1. Características técnicas de electrodeposición.

PROPIEDAD	ELECTRORRECUBRIMIENTO	EPD
Especies en Movimiento	Iones	Partículas solidas
Transferencia de Carga en el Recubrimiento	Reducción de iones	Ninguna
Necesidad de Conducción del Medio Liquido	Alta	Baja
Medio Adecuado	Agua	Orgánico

Pueden existir dos tipos de deposición electroforética dependiendo sobre cual electrodo va ocurrir el recubrimiento. Cuando las partículas son cargadas positivamente, la deposición ocurre sobre el cátodo de la celda, entonces la deposición es catódica. Cuando las partículas son cargadas negativamente estas se depositan sobre el ánodo de la celda, entonces la deposición es anódica. La figura 1. muestra las dos posibles tipos de deposición de acuerdo a la conveniencia de las cargas de las partículas en suspensión.

Figura 1. Ilustración esquemática del proceso de deposición electroforética



La única desventaja en comparación con otras técnicas de procesos coloidales, es que no puede usarse agua pura como medio líquido conductor, ya que la aplicación de un voltaje al agua causa la evolución de hidrógeno y oxígeno como gases en los electrodos, los cuales afectan la calidad del depósito formado. Sin embargo, la existencia de solventes no acuosos viables para su uso y la facilidad de adquisición hacen que esta limitación sea menor.

3.2 FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA.

Los mecanismos de la deposición electroforética envuelven partículas cargadas en una suspensión siendo depositadas dentro de un electrodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Dos grupos de parámetros caracterizan este proceso (i) aquellos relacionadas a la suspensión, y (ii) aquellos relacionados al proceso incluyendo los parámetros físicos tales como la naturaleza eléctrica de los electrodos, las condiciones eléctricas (relación voltaje/intensidad, tiempo de deposición, etc.).

Para la deposición electroforética de partículas, parte de la corriente debe ser cargada no solo por las cargas de las partículas sino también por los iones libres

que coexisten en la suspensión. Por consiguiente la cantidad de partículas depositadas no son simplemente una relación de la corriente aplicada. Sin embargo, la corriente llevada por los iones libres puede ser ignorada cuando la cantidad de iones libres no es significativa. En realidad la cantidad de iones libres es generalmente pequeña en suspensiones orgánicas tales como la cetona. Por otra parte, se cree que la acumulación de carga aniónica y catiónica en los electrodos durante la electroforesis suspende la subsecuente velocidad de deposición. Sin embargo el efecto de los iones acumulados es insignificante en el periodo inicial.

La primera prueba para correlacionar la cantidad de partículas depositadas durante la electroforesis con diferentes parámetros influyentes fue descrita por Hamaker y Avgustnik¹. La ley de Hamaker relaciona el depósito producido (w) con la fuerza del campo eléctrico (E), la movilidad electroforética (μ), la superficie del electrodo (A), y la concentración másica de las partículas en la suspensión (C) por medio de la siguiente ecuación:

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu E A C dt \quad (1)$$

La ley de Avgustinik² está basada sobre un electrodo cilíndrico coaxial y la movilidad electroforética ha sido expandida y es representada en términos de permitividad (ϵ), el potencial zeta (ξ), y la viscosidad de la suspensión (η)

$$W = \frac{l \epsilon \xi C t}{3 \ln(\frac{b}{a}) \eta} \quad (2)$$

Donde l y a son la longitud y el radio del electrodo revestido, respectivamente, b es el radio del electrodo coaxial contador ($b > a$).

¹ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag 5.

² Ibid.

Biesheuval y Verweij³ mejoraron sobre estas clásicas ecuaciones y desarrollaron modelos más complejos del proceso de deposición con la consideración de la presencia de tres fases distintas llamadas (1) una fase sólida (el depósito), (2) una fase suspensión, y (3) una fase que contiene pequeñas o no partículas sólidas. La fase depósito y la fase líquido libre de partículas sólidas crecen a expensas de la fase suspensión. Considerando el movimiento del límite entre el depósito y la fase suspensión con tiempo prolongado con la ecuación de la continuidad y la expresión para velocidad de partículas en suspensión, Biesheuval y Verweij derivaron la siguiente ecuación basada en la de Avgustinik y sus colaboradores:

$$w = \frac{2\pi\mu l E C_d \phi_s t}{\ln(a/b) (\phi_d - \phi_s)} \quad (3)$$

Donde ϕ_s y ϕ_d son la concentración volumétrica de partículas en suspensión y depósito respectivamente, C_d es la concentración másica de partículas en el depósito, μ es la movilidad electroforética.

Ishihara, Chen y Liu⁴ usaron la siguiente ecuación para el peso de partículas cargadas depositadas por unidad de área del electrodo en el periodo inicial, ignorando las cargadas llevadas por los iones libres

$$W = \frac{2}{3} C \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \xi \cdot \left(\frac{1}{\eta}\right) \cdot \left(\frac{E}{L}\right) \cdot t \quad (4)$$

Donde C es la concentración de las partículas, ϵ_0 es la permisividad del vacío, ϵ_r es la permitividad relativa del solvente, ξ es el potencial zeta de las partículas, η es la viscosidad de solvente, E es el potencial aplicado, L es la distancia entre los electrodos, y t es el tiempo de aplicación del voltaje. Las ecuaciones citadas anteriormente, a menudo determinadas como la ecuación de Hamaker, sugiriendo

³ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag 5.

⁴ Ibid., pag. 6.

que el peso depositado de las partículas cargadas bajo una deposición electroforética ideal depende de los parámetros antes citados. Sin embargo, si el solvente, las partículas, y el equipo para la electroforética son fijos, los factores ξ , ϵ_r , η y L en la ecuación citada son constantes. Consecuentemente, el peso de las partículas depositadas (w) en el método electroforético es una función del E , t y C . Por lo tanto, la masa de partículas depositadas, es decir, el espesor de las películas puede ser fácilmente controlado por la concentración de la suspensión, el potencial aplicado, y el tiempo de aplicación de la electroforética.

3.3 PARÁMETROS RELACIONADOS A LA SUSPENSIÓN.

Con respecto a las propiedades de la suspensión, muchos parámetros deben ser considerados, tales como la naturaleza físico química de ambos, partícula suspendida y el medio líquido, propiedades superficiales del polvo, y la influencia del tipo y concentración de los aditivos, principalmente dispersantes.

3.3.1 Tamaño de partícula. Aunque no hay una regla general para especificar tamaño de partícula adecuado para la deposición electroforética, se han reportado recubrimientos para una variedad de cerámicos y sistemas de arcillas han sido reportados en el rango de 1 a 20 μ m. Pero esto no es necesariamente significativo que la deposición de partículas esté en este rango de tamaño factible. Recientemente, con el incremento de materiales nanoestructurados, la técnica electroforética es el inicio revisado con mayor interés para el ensamble de nano partículas. Es importante que las partículas permanezcan completamente dispersas y estables para un recubrimiento homogéneo y liso. Para partículas de gran tamaño, el principal problema es que ellas tienden a asentarse debido a la gravedad. Idealmente, la movilidad de las partículas debido a la electroforesis debe ser mayor que la producida por la gravedad. Es difícil obtener recubrimientos

uniformes desde suspensiones sedimentadas de partículas grandes. La deposición electroforética de suspensiones asentadas conducirá a gradientes en el recubrimiento obtenido, por ejemplo, lo más delgado en la parte superior y lo más grueso en la parte inferior del depósito en la probeta cuando el electrodo de sustrato es colocado verticalmente.

En resumen, para que se produzcan los recubrimientos electroforéticos con partículas de tamaño mayor a 20 μm , cualquiera de los dos se deberá cumplir, una superficie cargada fuertemente o la región de la doble capa debe incrementarse de tamaño. El tamaño de partícula se ha encontrado que tiene una prominente influencia sobre el control de rompimiento del recubrimiento durante el secado. Sato⁵ investigó el efecto de la reducción de partículas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) sobre la formación de fisuras y sus resultados son mostraron que al disminuir el tamaño de partícula del polvo, al secarse el recubrimiento, las fisuras del depósito obtenido por partículas más pequeñas mostraban menos fisuras que cuando eran obtenidos con partículas de mayor tamaño. Por lo tanto, la reducción en el tamaño de partícula mejoró la morfología de la capa superconductora YBCO por electroforética sugiriendo que es una técnica útil para minimizar las fisuras de los recubrimientos.

3.3.2 Constante dieléctrica del líquido. Powers⁶ investigó suspensiones de beta-alúmina en numerosos medios orgánicos y determinó la incidencia de la deposición como una función de la constante dieléctrica del líquido y la conductividad de la suspensión. Se determinó un incremento agudo en la conductividad con la constante dieléctrica; los cuales aparentemente refieren al líquido en su estado puro. También debe notarse que las impurezas, en particular el agua, afectan la conductividad de suspensiones agitadas y son diferentes de las

⁵ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag. 6.

⁶ Ibid., pag.7.

del líquido puro, como consecuencia de la disociación o adsorción de tipos de carga. Powers obtuvo depósitos solo con el líquido para los cuales la constante dieléctrica estuvo en el rango de 12 a 25. Con tan baja constante dieléctrica, los recubrimientos no resultaron debido a la insuficiente disociación del polvo, mientras que con una alta constante dieléctrica, la alta concentración iónica en el líquido reduce el tamaño de la región de la doble capa y consecuentemente la movilidad electroforética. Consecuentemente, la concentración iónica en el líquido debe permanecer bajo, una condición favorable en el líquido de baja constante dieléctrica. La constante dieléctrica es generalmente el producto de la constante dieléctrica relativa y la constante dieléctrica en el vacío. La tabla 2. Presenta las propiedades físicas tales como viscosidad y constante dieléctrica relativa de algunos solventes.

Tabla 2. Propiedades físicas de los solventes.

Solventes	Viscosidad (cP)	Constante Dieléctrica Relativa
Metanol	0.557	32.63
Etanol	1.0885	24.55
n- Propanol	1.9365	20.33
Iso- Propanol	2.0439	19.92
n- Butanol	2.5875	17.51
Etilen Glycol	16.265	37.7
Acetona	0.3087	20.7
Acetilacetona	1.09	25.7

Fuente: Negishi H, Yanagishita H, Yokokawa H. Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders. In: Proceedings of the electrochemical society on electrophoretic deposition: fundamentals and applications, vol. 2002-21, Pennington, USA, 2002. p. 214–21.

3.3.3 Conductividad de la suspensión. Ferrari y Moreno⁷, después de un cuidadoso estudio propusieron que la conductividad de la suspensión es un factor

⁷ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag. 8.

clave y necesario para ser tomado en cuenta en los experimentos de la electroforética. Se ha señalado que si la suspensión es tan conductiva, el movimiento de las partículas es muy bajo, y si la suspensión es tan resistiva, la estabilidad de la suspensión y la carga eléctrica de las partículas se pierden. Ellos observaron un aumento en la conductividad de la suspensión con ambas temperaturas y con la concentración del polielectrolito (dispersante); pero no todos los valores de conductividad fueron encontrados útiles para la deposición electroforética. Ellos determinaron la existencia de un intervalo de rangos de conductividad al variar la dosificación del dispersante y la temperatura, en la cual los recubrimientos se forman. La conductividad por fuera de este rango no son recomendadas para la electroforética, limitando la posibilidad de formación. Esta región adecuada de conductividad es, sin embargo, esperada diferente para los diferentes sistemas. El margen de la región de conductividad apropiada para la electroforética, sin embargo puede ser aumentada por la corriente aplicada asegurando el éxito del proceso electroforético.

3.3.4. Viscosidad de la suspensión. En los proceso de fundido, el principal parámetro a controlar es la viscosidad. Las medidas reológicas sobre la concentración decaen dando una buena idea acerca del estado de dispersante óptimo cuando se adiciona dispersantes. En el proceso electroforético, los sólidos cargados son pocos y la viscosidad no puede ser usada para evaluar el estado de dispersión. Pero las propiedades deseables de los sólidos en suspensión tiene baja viscosidad, alta constante dieléctrica y baja conductividad.

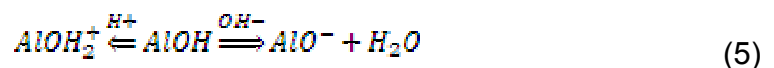
3.3.5 Potencial Zeta. El potencial zeta de las partículas es el factor clave en el proceso de deposición electroforética. Es imperativo alcanzar una superficie con carga alta y uniforme para las partículas suspendidas. Esto es importante en: 1)

estabilización de la suspensión para determinar la intensidad de la interacción repulsiva entre partículas, 2) determinando la dirección y velocidad de migración de las partículas durante la electroforética, 3) determinando la densidad del depósito. La estabilidad total de un sistema depende de la interacción entre las partículas individuales en la suspensión.

Dos mecanismos afectan esta interacción, los cuales son productos de las fuerzas electrostáticas y de van der Waals. La probabilidad de la coagulación de un sistema disperso depende de la energía de interacción resultante de estas fuerzas. Una alta energía electrostática de repulsión producida por la alta carga de la partícula es necesaria para evitar la aglomeración de las partículas. Durante la formación del depósito, las partículas empiezan a juntarse una tras otras con el incremento de las fuerzas de atracción. Si la carga de la partícula es baja, las partículas deben coagularse homogéneamente por la gran distancia interpartícula, dejando porosidad y produciendo recubrimiento tipo esponja. Lo contrario, si las partículas tienen una alta carga superficial durante la deposición ellas se repulsarán, ocupando posiciones los cuales guiarán a una alta densidad de empaquetamiento de las partículas.

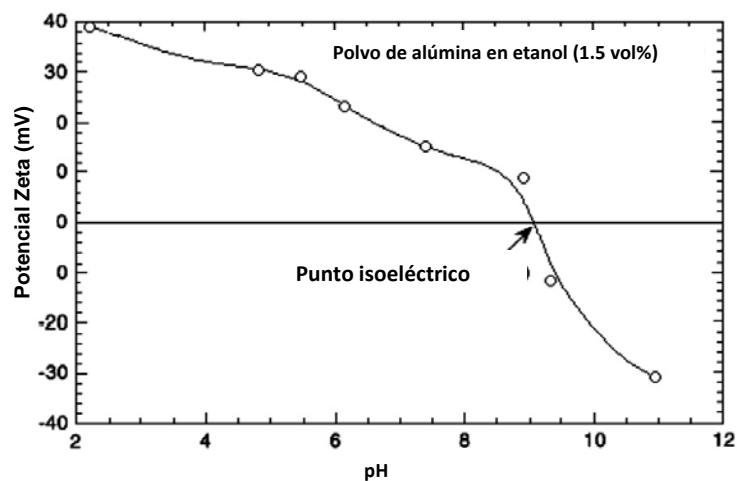
Es por lo tanto muy importante controlar los sólidos cargados y la concentración de solventes y aditivos en la suspensión de la electroforética en ese orden para alcanzar la mayor densidad posible en verde del recubrimiento. El potencial puede ser controlado por una variedad de agentes cambiantes tales como ácidos, bases y específicamente iones adsorbentes o polielectrolitos, para la suspensión. Así existen una variedad de aditivos que afectan la magnitud de la carga y su polaridad. Estos aditivos actúan por diferentes mecanismos. El criterio principal para la selección de una agente cambiante de carga es la polaridad preferida y la velocidad de deposición de las partículas.

Chen⁸ encontró que la estabilidad y la velocidad de deposición de la alúmina de su suspensión en etanol fue máxima a valores de pH de 2.2 a los cuales el potencial zeta de la alúmina fue máximo (figura 2). Sin embargo, bajo altos valores de pH de 11, la suspensión fue menos estable. Esto se puede explicar basado sobre los mecanismos de carga recientemente propuestos por Wang sobre la superficie de la alúmina:



En condiciones básicas el AlOH tiende a formar AlO⁻, pero en presencia de H₂O es propenso a la formación de AlOH₂⁺, resultando en un valor absoluto de potencial zeta mayor que a pH=2 que a pH=11. Así se da una alta estabilidad de la suspensión a bajos pH que altas condiciones de pH.

Figura 2. Potencial Zeta del polvo de Alúmina disperso en etanol.



Zarbov⁹ estableció que mientras la velocidad de deposición es directamente dependiente del potencial zeta, la cual se determina por los aditivos de carga, la

⁸ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag. 9.

⁹ Ibid., pag. 10.

influencia de tales aditivos ejerce también por sus efectos sobre la conductividad iónica de la suspensión. La conductividad iónica determina el potencial de caída en el seno de la suspensión, lo cual constituye la fuerza de conducción para la transferencia de las partículas al electrodo.

3.3.6 Estabilidad de la suspensión. La electroforesis es el fenómeno de movimiento de partículas en solución coloidal o suspensión en un campo eléctrico, y generalmente ocurre cuando la distancia sobre la cual la doble capa cargada cae a cero es grande en comparación con el tamaño de partícula. En esta condición, las partículas se moverán relativo a la fase líquida cuando el campo eléctrico es aplicado. Las partículas coloidales las cuales son de $1\mu\text{m}$ o menor en diámetro, tienden a permanecer en suspensión por largos periodos de tiempo de acuerdo con los movimientos Brownianos. Las partículas mayores a $1\mu\text{m}$ requieren de agitación hidrodinámica continua para permanecer en suspensión.

La estabilidad de la suspensión es caracterizada por la velocidad de asentamiento y la tendencia a evitar la floculación. La estabilidad de las suspensiones no presenta tendencia a flocular, asentarse lentamente y forman depósitos densos y fuertemente adheridos al botón del contenedor. Las suspensiones que se asientan rápidamente forman recubrimientos de baja densidad y débilmente adheridos. Si la suspensión es muy estable, que las fuerzas de repulsión entre partículas no llegan a ser superadas por el campo eléctrico y no se formara el recubrimiento. De acuerdo a algunos modelos de electroforética, la suspensión debe ser inestable en los alrededores de los electrodos. Esta inestabilidad local podría ser causada por la formación de iones de la electrolisis o descarga de las partículas; estos iones provocan floculación en las cercanías de la superficie de los electrodos. Es conveniente encontrar los parámetros físico/químicos que caracterizan una suspensión suficientemente en orden que la habilidad de obtener el recubrimiento puede ser predicho. Muchos investigadores usan el potencial zeta o la movilidad

electroforética, pero no determina únicamente la habilidad de la suspensión a depositar. Por ejemplo, en suspensión de aluminio¹⁰ en alcohol, la adición del electrolito no provoca un cambio significativo al potencial zeta, pero los depósitos pueden obtenerse solo en la presencia del electrolito. La estabilidad de la suspensión es evidentemente la propiedad más significativa, pero es una propiedad no en tanto empírica que está estrechamente relacionada con los parámetros fundamentales.

3.4 PARÁMETROS RELACIONADOS AL PROCESO

3.4.1 Efecto del tiempo de deposición. Basu¹¹ determinó que la velocidad de deposición para un campo eléctrico fijo disminuye con el incremento o prolongación del tiempo de deposición. Una observación similar fue realizada por Chen y Liu. La figura 3 presenta una típica deposición característica del recubrimiento de ZnO sobre electrodo de cobre a diferentes potenciales aplicados, con el aumento de tiempo de exposición a la técnica. Es evidente que la deposición es lineal durante el tiempo inicial de deposición. Pero cuando mayor tiempo es largo, la velocidad disminuye y alcanza una meseta a tiempos de deposición muy grandes.

En un voltaje constante de electroforética, esto se espera debido a que mientras la diferencia de potencial entre electrodos se mantiene constante, el campo eléctrico influenciado por la electroforesis disminuye (figura 4) con el tiempo de recubrimiento debido a la formación de una capa aislante de partículas de cerámica sobre la superficie del electrodo. Pero durante el periodo inicial de la electroforética, hay generalmente una relación entre masa depositada y tiempo.

¹⁰ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag. 10.

¹¹ Ibid.

Figura 3. Relación entre el espesor del depósito y el tiempo de deposición de recubrimientos de ZnO sobre un electrodo de cobre aplicado diferentes potenciales.

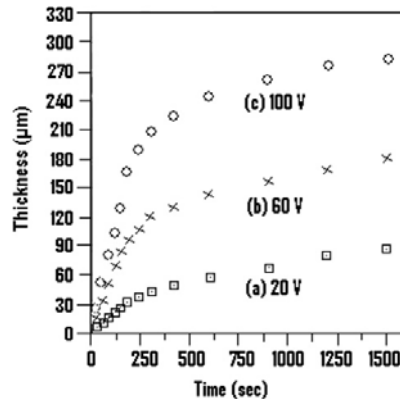
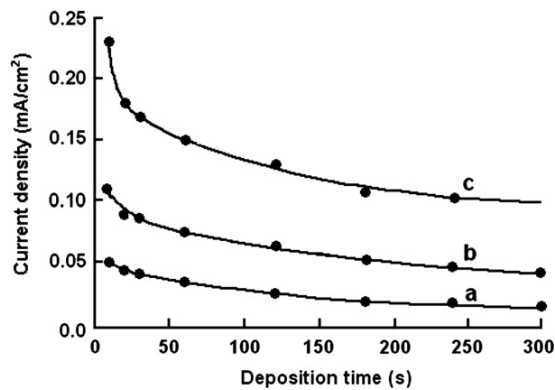


Figura 4. Densidad de corriente frente al tiempo de deposición de hidroxiapatita a diferentes voltajes aplicados: (a) 50 V, (b) 100 V, (c) 200 V.



3.4.2 Voltaje aplicado. Normalmente la cantidad de depósito se incrementa con el incremento del potencial aplicado. Aunque los polvos pueden ser depositados más rápidamente si el campo eléctrico aplicado aumenta, la calidad del recubrimiento puede disminuir. Basu¹² encontró que se obtuvieron mas capas uniformes a campos moderados (25-100 V/cm), mientras la calidad de la capa se deteriora si se aplican campos relativamente mayores (>100 V/cm). Esto se debe a que la

¹² BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006, pag. 11.

formación de películas de partículas sobre el electrodo es un fenómeno cinético, donde la velocidad de acumulación de las partículas influye sobre el empaquetamiento desarrollado en el recubrimiento. Para un campo eléctrico grande aplicado, los cuales pueden causar turbulencia en la suspensión, el recubrimiento puede estar desarreglado por el flujo en los alrededores del medio, igual durante su deposición. En resumen, las partículas pueden moverse tan rápido que ellas no pueden encontrar el tiempo suficiente para situarse en sus mejores posiciones para formar una estructura compacta. Finalmente, en situaciones de alto campo, los movimientos laterales de las partículas depositadas, también están restringidas sobre la superficie de la capa recién depositada, por que el potencial aplicado ejerce más presión sobre el flujo de la partícula y el movimiento, el campo aplicado afecta la velocidad de deposición y la estructura del depósito.

Negishi¹³ observó que la densidad de corriente del solvente n-propanol en ausencia de algún polvo, fue proporcional al voltaje aplicado y tiende a la inestabilidad con el incremento de los voltajes aplicados. Tales datos de estabilidad sirven como una buena guía para decidir los parámetros de deposición y consecuentemente la calidad del depósito formado por la electroforética. Se considera que la inestabilidad de la densidad de corriente influye a la calidad de la morfología del recubrimiento.

Es razonable sugerir que el voltaje aplicado debe ser menor que 100V en el caso del n-propanol. Se observó que la cantidad de YSZ depositado desde el baño de n-propanol incrementó con el aumento del voltaje aplicado. Sin embargo, la morfología del recubrimiento se encontró que es plana a bajos voltajes y luego a ser más rugosa con el incremento del voltaje aplicado.

¹³ Negishi H, Yanagishita H, Yokokawa H. Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders. In: Proceedings of the electrochemical society on electrophoretic deposition: fundamentals and applications, vol. 2002-21, Pennington, USA, 2002. p. 214–21.

3.4.3 Concentración de sólidos en suspensión. La fracción en volumen de sólidos en la suspensión ejerce un importante rol, particularmente para la electroforética de multicomponentes. En algunos casos, aunque cada una de las partículas de las especies tiene la misma carga superficial, ellas pueden depositarse a diferentes velocidades dependiendo de la fracción de volumen de sólidos en suspensión. Si la fracción de volumen de sólidos es alta, los polvos se depositan a una misma velocidad. No obstante, si la fracción de volumen de sólidos es baja, las partículas pueden depositarse proporcionalmente a razón de su movilidad electroforética individual.

3.4.4 Conductividad del sustrato. La uniformidad y conductividad del electrodo sustrato es un parámetro importante crítico para la calidad del depósito de la capa en verde de la electroforética. Peng y Liu¹⁴ observaron que la baja conductividad del sustrato de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM) da una película no uniforme y una lenta deposición. Chen y Liu¹⁵ observan que cuando se presiona pellets compuestos de LSM o LSM-YSZ que fueron usados como sustratos, la velocidad de deposición del YSZ fue más lenta y las películas obtenidas fueron no uniformes. Esto fue atribuido al producto de la alta resistencia de los sustratos resultado del ligando adicionado. Cuando los pellets fueron cocidos a 700°C por 0.5h para remover el ligando, la conductividad de los sustratos incremento substancialmente. Como consecuencia, la película en verde de YSZ obtenida fue de alta calidad.

Es bastante evidente que a partir de la discusión anterior, la cinética de la electroforética y la calidad de los recubrimientos formados dependen de muchos parámetros. Es necesario tener un cuidadoso control de estos parámetros

¹⁴ Peng Z, Liu M. Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM) substrates. *J Am Ceram Soc* 2001;84(2):p. 283–8.

¹⁵ Chen F, Liu M. Preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) films on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LSM) and LSM–YSZ substrate using an electrophoretic deposition (EPD) process. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:p.127–34.

individuales durante el proceso. Sin embargo, muchos de los parámetros están interrelacionados. Se nota que la calidad de un recubrimiento por electroforética depende excesivamente de las condiciones de la suspensión. En general, una suspensión estable bien dispersa proveerá una mejor electroforética comparado a una suspensión aglomerada e inestable suspensión. El potencial zeta es un parámetro importante que relaciona la estabilidad de la suspensión con la movilidad. Como el potencial zeta está estrechamente relacionado con el espesor de la doble capa de la partícula, por lo tanto provee información de la aglomeración de las partículas en la suspensión.

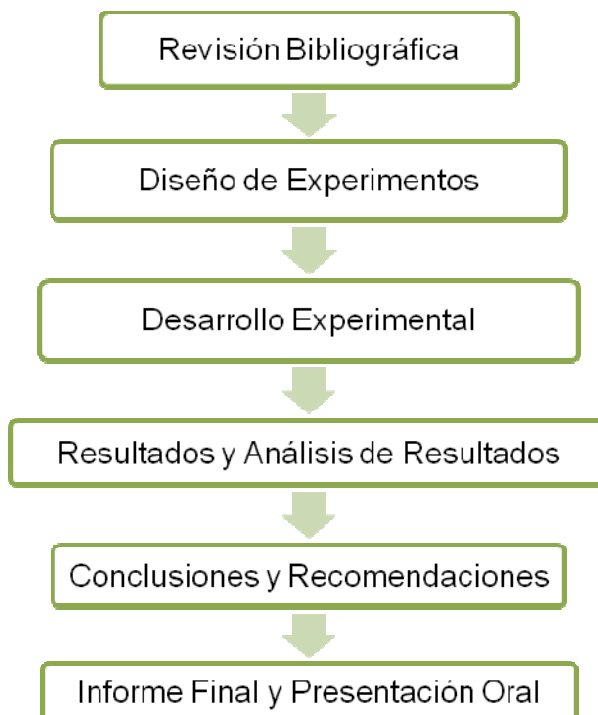
En general, un valor alto del potencial zeta, indica una mejor dispersión de las partículas en la suspensión. Se puede observar que cuando los valores de pH disminuyen de 7.5 (punto isoeléctrico) a 4.5, los valores de potencial zeta aumentan. Esto se atribuye a la adsorción de los iones H^+ sobre la superficie de las partículas las cuales aumenta las fuerzas electrostáticas de repulsión. Sin embargo, cuando más iones de H^+ son adheridos a la suspensión, por ejemplo, cuando el valor de pH disminuye de 4.5 a 2.0, una gran cantidad de iones positivos producen una reducción del espesor de la doble capa y, por ende, una disminución en las fuerzas de repulsión entre las partículas. Esto promueve la aglomeración de las partículas y, como resultado, da un aumento en la porosidad de los recubrimientos obtenidos. Sin embargo, en el rango alcalino, el potencial zeta medido parece ser mucho menor en magnitud absoluta comparado con el de rango ácido. La concentración iónica no solo afecta el potencial zeta, sino es también estrechamente relacionado a la conductividad eléctrica de la suspensión. Se encontró que a alta concentración iónica, no solo la velocidad de aglomeración aumentará y formará grandes aglomerados que tienen muy baja movilidad, sino también la gran cantidad de iones libres en la suspensión pueden llegar a ser el principal conductor de corriente y, por consiguiente, disminuir la movilidad electroforética de las partículas.

La conductividad de la suspensión esta también directamente relacionada con la constante dieléctrica del medio suspensor y aumenta con el aumento de la constante dieléctrica. Por lo tanto se debe hacer una buena elección de los parámetros de la suspensión necesarios para preparar una suspensión equilibrada como recubrimiento electroforético. Algunos de los parámetros relacionados a la suspensión son fijos, los parámetros del proceso pueden ser alterados convenientemente para lograr el recubrimiento deseado. Obviamente, los parámetros más dominantes que influyen la electroforética son los relacionados al proceso tales como voltaje aplicado, tiempo y concentración de las partículas en la suspensión. Un potencial aplicado alto conlleva a grandes velocidades de deposición pero se debe tener cuidado con la estabilidad de la densidad de corriente para obtener un depósito uniforme. De una manera similar, altas velocidades de deposición es esperada con el incremento en la concentración de partículas y el tiempo de deposición.

4. METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos propuestos se empleó la metodología que se describe a continuación y el plan de trabajo que se muestra en la figura 5.

Figura 5. Diagrama del plan de trabajo.



4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta primera etapa del proyecto se hizo una revisión del estado del arte y una recolección de información relacionados con los recubrimientos mediante la técnica de deposición electroforética y el proceso de sinterización de la alúmina.

Las fuentes de información corresponden a artículos y revistas especializadas, normas, trabajos de grados, libros e Internet.

4.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

En la parte preliminar del proyecto se determinaron las variables críticas de la técnica deposición electroforética y, para efectos de estudio se consideraron la concentración de la solución, el voltaje aplicado y el tiempo. En el proceso de sinterización de la alúmina se identificaron como variables la temperatura y el tiempo de sinterización.

El diseño experimental se hizo con el fin de estudiar el efecto de las variables mencionadas anteriormente sobre la cantidad de masa del recubrimiento obtenido.

Para la técnica deposición electroforética se escogió un diseño experimental de $3^n=N$, donde n es el numero de variables a analizar y N el numero de ensayos a realizar. Según este diseño se requirió realizar 27 ensayos a las condiciones que indican la tabla 4, siendo la masa de alúmina depositada la variable respuesta.

Tabla 3. Variables utilizadas en el estudio de deposición electroforética de Al_2O_3 .

Variable	Niveles
pH	Constante
Voltaje	30, 60, 90 [V]
Tiempo	5, 10, 15 [min]
Electrolito	Alcohol isopropílico y Agua
Concentración	2.5, 5, 10% [p/p]
Tamaño de partícula	Constante

Tabla 4. Diseño experimental 3^3 utilizado en el estudio de deposición electroforética de Al_2O_3 .

Variable	Niveles		
Voltaje	30 V	60 V	90 V
Tiempo	5 min	10 min	15 min
Concentración	2.5 %	5 %	10%

En el proceso de sinterización se seleccionó un diseño experimental de $2^n=N$, según este diseño se realizaron 4 ensayos a las siguientes condiciones que indica la tabla 6, siendo la morfología del recubrimiento la variable respuesta.

Tabla 5. Variables utilizadas en el estudio de sinterización de Al_2O_3 depositado.

Variable	Niveles
Temperatura	300, 500 °C
Tiempo	3, 6 horas
Atmosfera	Nitrógeno
Flujo de Gas	80 mL/min

Tabla 6. Diseño experimental 2^2 utilizado en el estudio de sinterización de Al_2O_3 depositado.

Variable	Niveles	
Temperatura	300°C	500°C
Tiempo	3 horas	6 horas

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

El acero utilizado para el desarrollo experimental fue el acero AISI-SAE 1020 porque tiene una composición similar a la de los aceros de bajo carbono utilizados en la industria de hidrocarburos y permite la reproducibilidad de las pruebas.

La caracterización química del acero fue suministrada por el proveedor, y se muestra en la tabla. Su microestructura corresponde a granos de ferrita y perlita en estado recocido con un tamaño de grano ferrítico No.8, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-112-96 como se muestra en la fotografía

Fotografía 1. Microestructura del acero AISI-SAE 1020 atacado con Nital al 2%. Granos de Ferrita y perlita. 200x.



Tabla 7. Composición química del acero AISI-SAE 1020.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	C%	Mn%	P máx. %	S máx.%	Si. máx. %
Análisis típico en %	0.18 - 0.23	0.3 - 0.6	0.04	0.05	0.15 - 0.3

Fuente: Cia. General de Aceros S.A

4.4 FABRICACIÓN DE PROBETAS

Se elaboraron probetas circulares como se indica en la fotografía 2, las cuales fueron maquinadas con dimensiones de diámetro igual a 12,7 mm y altura 3 mm, correspondiente a un área de exposición de 1.26 cm², como se muestra en la figura 6.

Fotografía 2. Probeta utilizada para ensayos de EPD

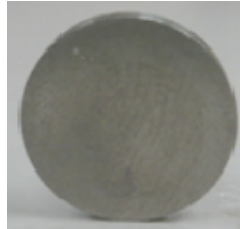
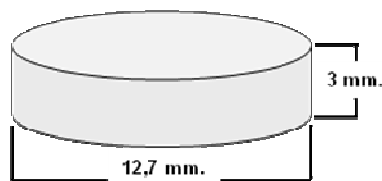


Figura 6. Dimensiones del electrodo de trabajo para ensayos de EPD.



4.5 EQUIPOS MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS

A continuación se detallan los materiales y reactivos utilizados para la ejecución de los ensayos:

- Probetas circulares de acero AISI-SAE 1020
- Electrodo de acero inoxidable AISI 316
- Alumina BUEHLER MICROPOLISH II, 0.03 micras 99.8%
- Alcohol iso-propílico
- Fuente de potencia (Thermo EC Power Supplies EC570-90)
- Balanza
- Vaso 50 ml
- Probeta 50 ml

- Gas Nitrógeno (N₂)
- Horno tubular
- Flujometro para Nitrógeno
- Pinzas
- pHmetro
- Agitador magnético
- Ultrasonido
- Desecador
- Lijas No 240, 320, 400, 600.
- Microscopio (Olympus, BX51TRF)

4.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.6.1 Pruebas preliminares. Estas pruebas se realizaron con el fin de conocer la respuesta de la fuente de potencia (Thermo EC Power Supplies EC570-90) a las condiciones de operación y verificar el buen funcionamiento de los demás equipos.

Durante estas pruebas se observó que las magnitudes de las variables tomadas de la bibliografía para la técnica de deposición electroforética y sinterización de la alúmina comprendían un amplio rango de valores.

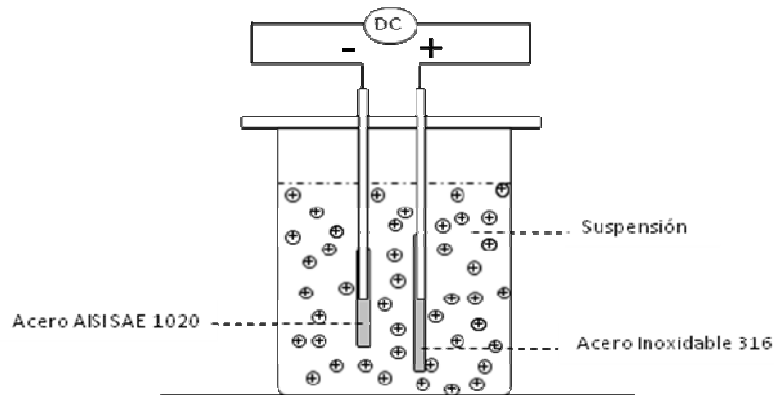
El diseño de celda utilizado para estas pruebas preliminares no presentaba buenos resultados debido a que el recubrimiento obtenido era muy defectuoso por tal motivo se estudio un nuevo diseño de la celda y la conductividad eléctrica del sistema.

4.6.2 Preparación de las probetas. Las probetas fueron pulidas con lija No. 600 y desengrasadas con alcohol etílico, para asegurar su buen estado superficial. Posteriormente fueron secados y dejados en desecador hasta el momento de iniciar la prueba, tal como indica la norma ASTM G1-90.

4.6.3 Preparación de la suspensión. De acuerdo al análisis de flexibilidad y rentabilidad se escogió un volumen apropiado de suspensión, el medio de dispersión empleado en la preparación de la suspensión de alúmina fue isopropanol y agua (5% v/v). La concentración de las suspensiones fue de 2,5 a 10% en peso. Las suspensiones fueron dispersadas por agitador magnético por 20 minutos y ultrasonido durante 10 min. Las partículas más grandes de la suspensión fueron eliminadas por sedimentación durante 2 h. La aplicación de este procedimiento de sedimentación dio como resultado suspensiones de alúmina de menor tamaño. Para conocer algunas propiedades relacionadas con la movilidad electroforética de las partículas, se tomaron resultados de mediciones de potencial zeta (ζ) de la literatura, el pH de la suspensión fue de 5.37 el cual garantizaba una carga superficial positiva sobre las partículas.

4.6.4 Realización ensayo deposición electroforética. Para la realización de las pruebas de EPD se utilizó una celda de 50 ml de capacidad, una fuente de potencia (Thermo EC Power Supplies EC570-90) un porta electrodo de trabajo donde se colocaron las probetas de acero AISI SAE 1020 de área 1.26 cm^2 y un contraelectrodo de acero inoxidable AISI 316 con un área de trabajo de aproximadamente 3.5 cm^2 . La distancia entre electrodos fue alrededor de 1 cm. En la figura 7, se muestra el esquema de la celda utilizada en la EPD de alúmina.

Figura 7. Esquema de la celda utilizada en la EPD de alúmina.



Voltajes comprendidos entre 30 y 90 V se aplicaron en todos los casos durante 5, 10 y 15 min. La cantidad de masa depositada fue calculada por diferencia entre el peso de la probeta utilizada y el peso conjunto de la probeta y el recubrimiento formado. Los valores de la cantidad de masa depositada fueron analizados en todos los casos respecto al área de la probeta expuesta a la deposición. La caracterización microestructural de los recubrimientos en verde obtenidos se llevó a cabo analizando su superficie en un microscopio (Philips, modelo XL30). Para determinar el efecto del contenido de sólidos sobre la cinética de deposición se utilizaron diferentes concentraciones (2.5, 5 y 10 %).

4.6.5 Realización ensayo de sinterización. Las capas de mejor propiedades superficiales, peso considerable y espesor aparente adecuado, fueron seleccionadas para esta etapa, la cual exige que las capas toleren los cambios producidos por la temperatura de sinterización y el comportamiento del sustrato con el medio a esas temperaturas. Para aumentar la fuerza, la densidad de enlace y también eliminar la porosidad de las capas verdes, las probetas revestidas fueron secadas por 24 h a temperatura ambiente y sinterizadas en horno horizontal con reactor tubular con atmosfera inerte controlada a 300°C y 500°C por 3 y 6 horas. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min realizando una rampa adicional a los 100°C como se muestra en la figura (Anexo A), la atmosfera fue gas nitrógeno a un flujo de 100cm³/min.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS POR ELECTROFORÉTICA.

Para la obtención de los recubrimientos se plantearon algunos diseños de celda siguiendo las condiciones sugeridas por la literatura y las restricciones económicas del proceso.

Después de varias pruebas preliminares se optó por un montaje sencillo, versátil, económico y que ofrece los mejores resultados, ya que los recubrimientos que se obtienen cubren toda la superficie expuesta al campo eléctrico y se pueden retirar con el mayor cuidado tal y como dice la literatura que se deben tratar.

La literatura comprendía una serie de variables que afectan el proceso y que por orden de importancia pueden ser:

1. Voltaje aplicado.
2. Tiempo de voltaje aplicado
3. Porcentaje de sólidos en suspensión.
4. Tamaño de partícula.
5. Medio de suspensión.
6. Área para recubrir.

En una investigación previa, el área se limitó a una probeta redonda de diámetro de 12.7 mm, espesor de 4mm de acero al carbono AISI-SAE 1020, que se mantuvo constante para no variar los resultados.

El medio de suspensión fue el iso-propanol, que es un alcohol que favorece la carga de la alúmina para que las partículas se mantengan en suspensión, además, el comportamiento del iso-propanol frente al campo eléctrico que se disponía a aplicar ya ha sido muy estudiado.

El tamaño de partícula fue constante, aunque en pruebas preliminares se pudo comprobar la influencia del tamaño de partícula en la estabilidad de la suspensión, se trabajaron dos tamaños de partícula que fueron 10 y 0.05 micrómetros. Las suspensiones obtenidas por las partículas de 10 micrómetros fueron muy inestables, en consecuencia de ello, los recubrimientos obtenidos con estas fueron muy irregulares, porosos y en algunos casos, no se producían. En lugar de ello, las suspensiones con tamaño de partícula de 0.05 micrómetros, fueron muy estables y los recubrimientos obtenidos fueron mejores en cuanto a propiedades visuales que los anteriores. Por ende, el tamaño elegido fue el de 0.05 micrómetros.

Estos parámetros se mantuvieron constantes para el manejo mas adecuado de las variables que son más fácilmente controlables como son el tiempo, el voltaje aplicado y el porcentaje de sólidos en suspensión.

Con el diseño de experimentos se estableció que las pruebas fueran realizadas bajo las condiciones que se mencionan en la tabla 4.

En los ensayos preliminares se pudo comprobar que tanto voltajes, tiempos y concentración alta de sólidos producían recubrimientos de gran espesor. Sin embargo, la pobre fuerza de adhesión de aquellos recubrimientos gruesos hacía que se perdieran por la manipulación de la celda y su desmontaje, traslado de probetas o simplemente la acción de la gravedad que con tiempos largos de exposición se desprendía el recubrimiento.

La bibliografía consultada menciona que el iso-propanol a voltajes por debajo de los 100 voltios la perturbación en la corriente aplicada es mínima¹⁶, por lo cual se eligió trabajar a voltajes inferiores a este valor. Tiempos largos en la técnica hace que la cantidad de sólidos depositados en el sustrato aumenten dramáticamente, haciendo que los recubrimientos alcancen grandes espesores. A pesar de ello, estos recubrimientos de grandes espesores con materiales cerámicos como la alúmina no son recomendables, ya que por sus propiedades al secado hace que se formen grietas, lo cual se pudo comprobar en las pruebas de más de 10 minutos.

La cantidad de sólidos en suspensión afecta de manera similar pero con mayor impacto en la técnica electroforética. Debido a que la alúmina queda lo suficientemente cargada para ser movida por el campo eléctrico aplicado, si existe un mayor número de partículas en suspensión ocurre que hay mayor cantidad de partículas que se depositarán sobre el sustrato. La literatura menciona porcentajes¹⁷ mayores a los tenidos en cuenta en el presente trabajo, pero a causa de que debe ser un proceso rentable económicamente, no se tuvieron en cuenta finalmente para este estudio, ya que por las pruebas preliminares se pudo determinar que la cantidad de sólidos necesarios para producir un recubrimiento homogéneo y uniforme, de espesor considerable y de ausencia de grietas por el secado, debe ser de una concentración máxima de 10% en peso de sólidos en suspensión

De lo contrario, las suspensiones que se realizan por encima de este valor de concentración de sólidos deben ser estabilizadas por agentes dispersantes, ya que las partículas en suspensión no encuentran el suficiente espacio en el medio

¹⁶ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006. Pag. 12.

¹⁷ MOHANTY, G, BESRA, L. Optimization of electrophoretic deposition of alumina onto steel substrates from its suspension in iso-propanol using statistical design of experiments. Materials Research Bulletin. Jul. 2007.

dispersante y se comienza a aglomerar, por consiguiente estos aglomerados se asientan y la suspensión pierde las propiedades necesarias para la electroforética.

5.1.1 Recubrimientos obtenidos a 30 V/cm. En esta prueba lo que se realizó fue mantener la cantidad de sólidos variables, tiempos diferentes y voltaje constante de 30 voltios. El voltaje reportado es el voltaje que se programa en el equipo de trabajo.

Según se puede observar, la cantidad de sólidos aumenta con la concentración de sólidos en suspensión y a tiempos más prolongados.

Grafica 1. Curvas gravimétricas de la técnica electroforética a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión y tiempos, con voltaje aplicado constante de 30 V.



El comportamiento cóncavo de la curva se debe a que con el aumento del tiempo, la formación de la capa de alúmina sobre el sustrato actúa como resistencia para el campo eléctrico aplicado. A medida que esta película adquiere mayores espesores crea mayor resistencia al paso de la corriente, disminuyendo la energía que el campo aplica a las partículas para que éstas se trasladen y se fijen en el sustrato. Además se puede deber a una ausencia de área libre en la cual las

partículas puedan depositarse, creando la dificultad de encontrar sitios adecuados en donde encajar para formar la capa.

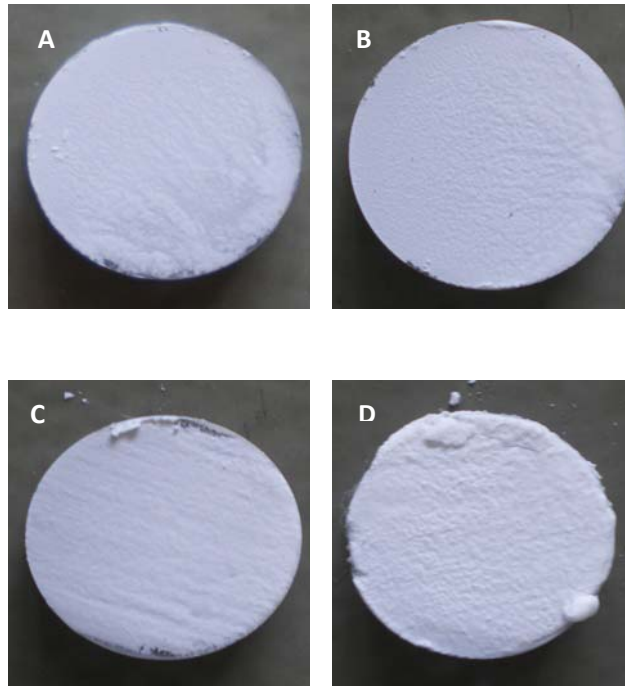
Se puede decir que las tres curvas parten del mismo valor de peso de alúmina depositada en el sustrato, debido a que el área de la probeta expuesta al campo eléctrico es cubierta por una cantidad semejante de alúmina en los primeros 5 minutos de la prueba, ver tabla 8.

Tabla 8. Peso por unidad de área (mg/cm^2) de los recubrimientos obtenidos a voltaje constante de 30V.

Tiempo (min)	CONCENTRACIÓN (p/v)		
	2,5%	5%	10%
5	1,345	2,13	4,58
10	2,45	6,47	21,62
15	6,31	14,05	57,85

Sin embargo una revisión de los datos al tiempo de aplicación del campo eléctrico a 5 minutos, se puede notar que la relación entre el peso por unidad de área expuesta es casi el doble entre los porcentajes de 2,5, 5 y 10. Ocurre algo semejante con el tiempo de 10 minutos, donde el porcentaje de 5 es levemente superior al doble del peso del recubrimiento obtenido por el porcentaje de 2,5, sin embargo, no pasa lo mismo con el porcentaje de 10 y de 5, en donde el peso de la capa formada al 10% en sólidos en el tiempo de 10 minutos es mayor a tres veces el peso de la capa formada con el 5% en sólidos en el mismo tiempo. Para los recubrimientos obtenidos en el tiempo de 15 minutos, la tendencia del porcentaje del 2,5 y del 5% se mantiene, siendo el peso de la capa obtenida con el 5% en sólidos ligeramente mayor al doble del peso de alúmina obtenido con el 2,5% en sólidos. En cambio, el peso de la capa obtenida con el 10% en sólidos es mayor a 4 veces el peso obtenido por la suspensión del 5% en sólidos.

Fotografía 3. Recubrimientos obtenidos a 30 Voltios: A) tiempo de 5 min. y 5% en sólidos en suspensión, B) tiempo de 15 min. y 5 % en sólidos en suspensión, C) tiempo de 5 min. y 10% en sólidos en suspensión, D) tiempo de 10min. y 10% de sólidos en suspensión.



Se puede observar en la fotografía 3, que la cantidad de sólidos en el recubrimiento no siempre es distribuido de manera uniforme sobre la superficie de la probeta, y es más notable cuando la cantidad de sólidos en la suspensión y el tiempo aumentan. La probeta A muestra dos zonas de diferente tonalidad, el área más oscura también señala una dirección hacia la parte baja de la probeta, esto puede indicar:

a) La distribución de la fuerza del campo eléctrico¹⁸ a través del sustrato no fue uniforme, depositando mayor cantidad de partículas en la zona mas blanca quedando poca fuerza para mover las partículas que con dificultad se depositaron en la probeta.

¹⁸ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006. Pag. 13.

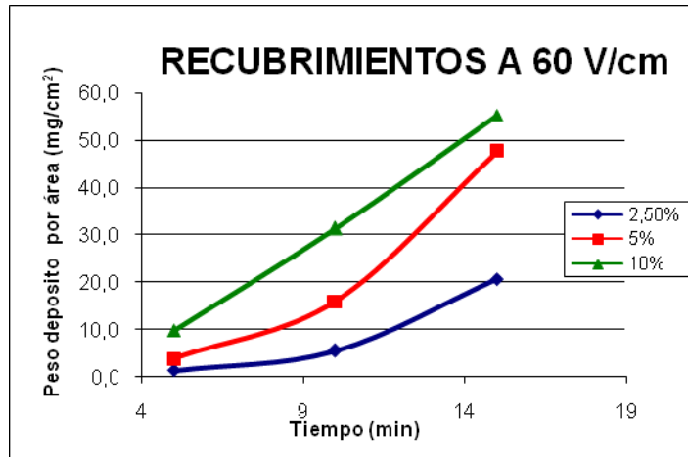
b) Si la indicación de la dirección de las líneas que se ven en el recubrimiento es de la suspensión, se deben al efecto de retirarlas de la suspensión para su posterior secado, entonces este hecho retira parte de las partículas recién depositadas.

c) Puede ser producto de la diferencia de concentración de partículas en suspensión, siendo la parte mas blanca resultado de la zona con mayor cantidad de partículas en suspensión y la más oscura la zona con menos cantidad de partículas.

Al aumentar el tiempo la superficie se torna mas uniforme y de un color blanco mas intenso que la anterior tal y como lo muestra la probeta B. La parte que tiene cierta irregularidad es la zona donde se depositó mas cantidad de sólidos, esto se comprobó de manera visual y es debido a que esa parte corresponde a una región dentro de la zona de la suspensión donde hay mayor concentración de sólidos en suspensión. Con la muestra C, la tonalidad del recubrimiento es mayor que para la del recubrimiento A que son al mismo tiempo pero variando la concentración de sólidos en suspensión, los pesos de las capas demuestran que esta diferencia es el doble, mientras que para A el peso fue de $2,13102 \text{ mg/cm}^2$ para la C el peso fue de $4,57774 \text{ mg/cm}^2$. Las líneas que se ven en la probeta C son las líneas de la superficie de la probeta que no fueron totalmente cubiertas por la capa de alumina formada por electroforética. La probeta D es el resultado de un tiempo de aplicación de voltaje largo (10 min.) con una cantidad grande de sólidos en suspensión (10%), en donde el recubrimiento es de gran espesor y se crean grietas por el sacado.

5.1.2 Recubrimientos obtenidos a 60 V/cm. El comportamiento exponencial de las curvas del 2,5 y 5% en sólidos se mantiene, pero la del 10% en sólidos tiende a ser de un comportamiento lineal.

Grafica 2. Curvas gravimétricas de la técnica electroforética a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión y tiempos, con voltaje aplicado constante de 60 V.



Los datos muestran que el comportamiento exponencial se debe a los mismos factores que el voltaje anterior, las variables de concentración de sólidos y tiempo están actuando sobre el experimento de igual manera, acercándose de manera crítica, los resultados de concentración de sólidos del 5% a los del 10% al tiempo de 15 minutos.

Esto se debe a que la cantidad de sólidos en la suspensión de 10% es tal que ellos se acomodan muy rápidamente sobre la superficie del sustrato, indicando que la velocidad de acomodación de las partículas es alta, señalando un comportamiento lineal. La linealidad indica que el peso depositado depende directamente en gran manera de la cantidad de partículas en suspensión y el tiempo de aplicación del campo.

En lugar de ello, con los recubrimientos de 5 y del 2,5%, en sólidos, la cantidad de partículas para recubrir el área es menor que la anterior, lo cual proporciona que estas se acomoden en las mejores posiciones, creando recubrimientos mas uniformes y de poco espesor. Aunque cabe notar que los recubrimientos que se

obtienen carecen de adhesión sobre el sustrato, y hay que manipularlos con mucho cuidado para obtener las mejores lecturas de los pesos.

Tabla 9. Peso por unidad de área (mg/cm^2) de los recubrimientos obtenidos a voltaje constante de 60V.

Tiempo (min)	CONCENTRACIÓN (p/v)		
	2,5%	5%	10%
5	1,34	3,79	9,79
10	5,52	15,94	31,33
15	20,68	47,75	55,17

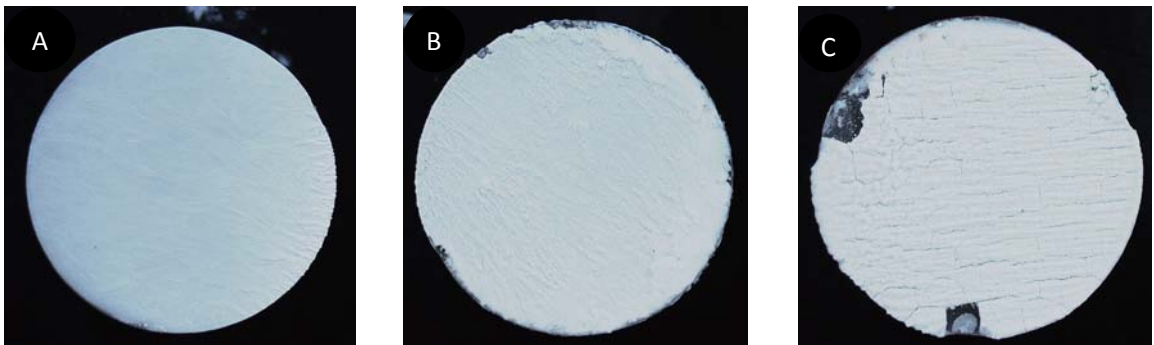
Es importante señalar que aunque la masa de sólidos en los recubrimientos obtenidos sean mayores a 60 voltios que a 30 voltios, no lo es tanto para la concentración del 10% en sólidos, en donde se puede observar, que el aumento no es tan brusco como lo es para los de 2,5% y 5% en sólidos. La muestra de 2,5% tiene un peso de capa de 6,31 gramos por centímetro cuadrado a 30 voltios y 15 minutos, pasa a 20,67 mg/cm^2 a los 60 voltios con el mismo tiempo de exposición de 15 minutos, que es un valor tres veces mayor al inicial. Algo similar ocurre con la concentración del 5% de sólidos.

Se puede notar que a tiempos de 5 minutos de aplicación de campo eléctrico de 60 voltios por centímetro, los valores del peso del recubrimientos son muy diferentes entre sí, se esperaría que a mayor fuerza en el campo eléctrico, que fue aumentado el doble de la anterior, los resultados de los pesos ascendieran una relación parecida a ésta, pero como se puede notar, no solo el voltaje influye en la fabricación de estas capas, si se observa los valores del 2,5% en sólidos comparado con el de 30 voltios, el resultado es el mismo. Indicando que la fuerza del campo solo atrae esa cantidad de sólidos en ese tiempo bajo la concentración del 2,5% en sólidos en suspensión. La concentración de sólidos del 5% aumenta

tan solo 1.65 mg/cm^2 , que no llega a ser el doble de la de 30 voltios con la misma concentración de sólidos. Con la concentración de sólidos del 10% se alcanza a registrar a los 60 voltios y un tiempo de 5 minutos, algo mayor del doble de peso registrado a los 30 voltios y la misma concentración de sólidos, pasando de $4,57$ a $9,78 \text{ mg/cm}^2$.

El comportamiento de aumento del voltaje en la técnica se puede notar mayormente en los resultados de los 10 minutos. En donde los pesos de los recubrimientos del 2,5 y 5% en sólidos, fueron mayores y la concentración del 10% solo fue aumentado en 9.70 gramos por centímetro cuadrado.

Fotografía 4. Recubrimientos a 60 voltios y 5% en sólidos en suspensión: A) 5 min. B) 10min. C) 15 min.

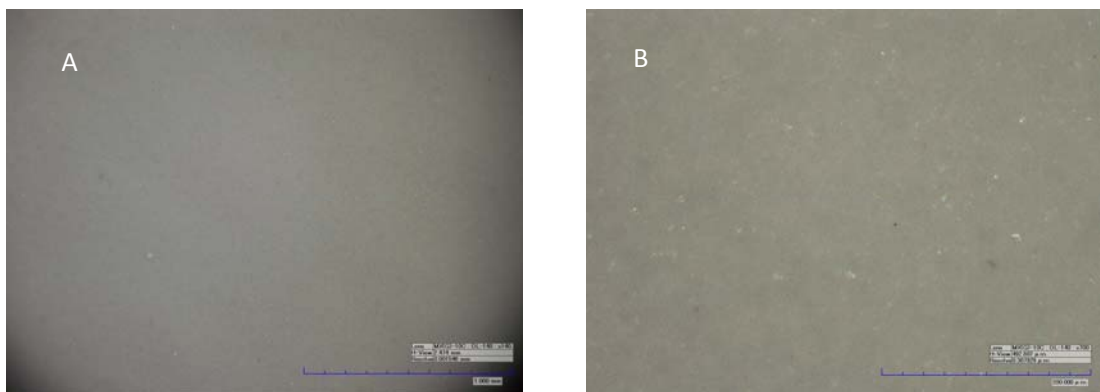


Como se ha visto con el voltaje anterior, la masa del recubrimiento aumenta con el aumento del tiempo y la concentración de partículas en la suspensión, sin embargo, este aumento de espesor de los recubrimientos hace que sea mayor la posibilidad de fractura del mismo, como puede observar, en la imagen A donde se muestra un recubrimiento uniforme con un escaso aumento en el espesor de la probeta en el borde y poca o nula, formación de grietas por el secado.

En la imagen B el recubrimiento tiene mayor masa que el anterior, no es tan uniforme el recubrimiento y en los bordes el material depositado se ha perdido

debido a la formación de grietas por el secado y la posterior manipulación de la probeta. La imagen C es la demostración de la formación de las grietas por el espesor de la capa y su enfriamiento, se evidencia pérdida de la capa en el borde del mismo por la manipulación de la muestra. Cabe señalar que las grietas van en una dirección preferencial que es producto por la acumulación de alúmina de manera irregular debido a la variación del campo eléctrico producido por la formación de capas continuas de material aislante y quizás a la misma dirección en que fueron pulidas las probetas.

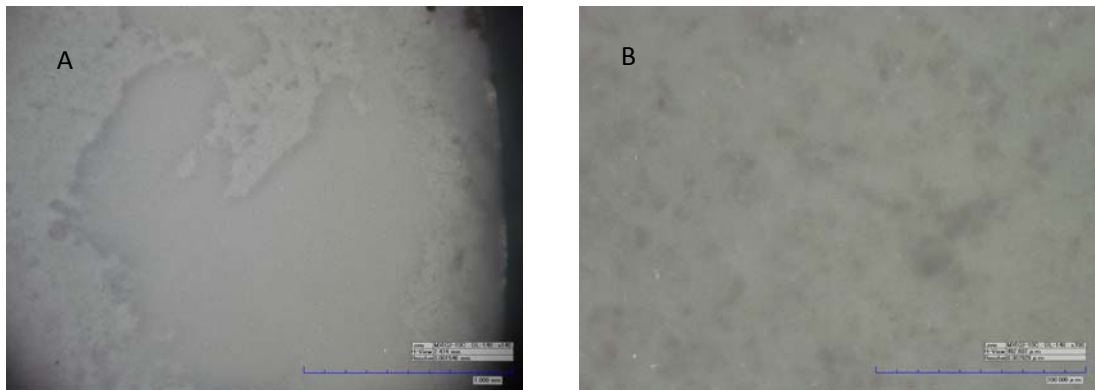
Fotografía 5. Micrografías de un recubrimiento de 60V, 5% en sólidos en suspensión y 5 min: A) 140 aumentos y B) 700 aumentos.



En la inspección visual macroscópica la superficie obtenida por estas condiciones de 60V, 5% en sólidos y 5 min. en tiempo de aplicación de voltaje, no se encuentra ninguna discontinuidad en el recubrimiento. A medida que se observa esta capa con mayores aumentos se encuentra que aún quedan espacios que no han sido cubiertos por la alúmina, esto es evidente por las partes brillantes que se notan como reflejo de la luz por la superficie del sustrato. Estos espacios aunque pequeños, pueden causar un deterioro del sustrato en ambientes corrosivos. La causa que se produzca esta discontinuidad en la película se debe a que el tiempo es corto para que las partículas encuentren los sitios adecuados de anclaje, aunque la fuerza de adhesión de las partículas sobre el sustrato es mínima, la

pérdida de partículas debido a la manipulación de la muestra puede ser un factor no contemplado que puede incidir también este fenómeno.

Fotografía 6. Micrografías de un recubrimiento de 60V, 5% en sólidos en suspensión y 10 min: A) 140 aumentos y B) 700 aumentos.



Para tomar las micrografías se debe nivelar la muestra para obtener la imágenes de manera adecuada, al colocarle una superficie para realizar esto, la muestra se aplanan en su superficie, lo que ocasionó diferentes relieves de capa que se habían formado con estas condiciones. Tal como se puede observar en la imagen A, las regiones mas claras son las que tienen una altura diferente a las que poseen una tonalidad más oscura.

En la imagen B se ven tres distintas regiones, la blanca brillante que aparece solo en ciertos puntos que es la superficie del sustrato no cubierta por la alúmina, la oscura que son sombras por la manera en que la luz incide sobre el relieve de la capa obtenida electroforéticamente, y la blanca grisácea que es la alúmina que cubre el sustrato. Se puede decir que a este tiempo y concentración de sólidos la capa obtenida cubre totalmente el área expuesta del sustrato y además, el relieve solo demuestra la intención de adquirir mayor espesor esta capa, que aunque uniforme en un comienzo, la alteración en el campo eléctrico por la formación de la

capa inicial¹⁹, afecta la fuerza de este campo y se comporta de manera irregular depositando solo las partículas lo suficientemente cargadas para poderse mover con esta fuerza.

Fotografía 7. Micrografías de un recubrimiento de 60V, 5% en sólidos en suspensión y 15 min: A) 140 aumentos y B) 700 aumentos.



Como lo se observa macroscópicamente las grietas formadas en esta capa son de gran magnitud, y la profundidad de ellas es tal que llegan hasta la superficie del sustrato, como se puede ver en la micrografía A. La dirección general de las

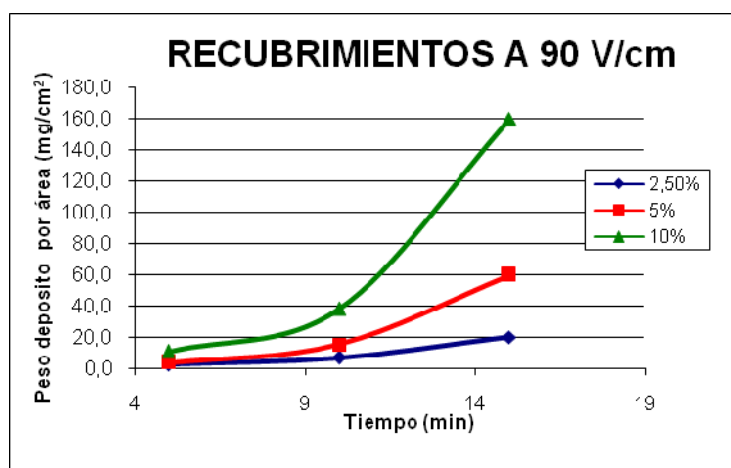
¹⁹ BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006. Pag. 12

grietas es en el mismo sentido de la superficie de la capa obtenida, mostrando así que cuando mayor sea el espesor de la capa mayor será el peligro de formar grietas.

En la micrografía B se puede notar la perpendicularidad con la cual las grietas se encuentran, esto se debe a que entre el sustrato y la capa obtenida no existe fuerza alguna que mantenga las partículas adheridas, al secarse el medio de suspensión, quedan espacios vacíos y la fuerza del vapor obliga a las partículas a separarse entre sí, debilitando la estructura, que se ve en cierta forma expuesta a la fuerza de este gas que la fractura.

5.1.3 Recubrimientos Obtenidos 90 V/cm. Con el campo eléctrico aumentado en esta cantidad se pudo observar en general que la cantidad de la masa de sólidos en las capas aumentó y la formación de grietas durante el secado fue mayor.

Grafica 3. Curvas gravimétricas de la técnica electroforética a diferentes concentraciones de sólidos en suspensión y tiempos, con voltaje aplicado constante de 90 V.



Los valores de peso del recubrimiento de las concentraciones de 2,5 y 5% a los 15 min., no son muy grandes a los obtenidos bajo las mismas condiciones pero con el voltaje de 30 V, esto quiere decir que la cantidad de sólidos de estas suspensiones a depositar están limitados a este valor máximo obtenido en los 90V.

Se puede asegurar que la cantidad de sólidos en suspensión que se pueden depositar está más influenciado por la concentración de sólidos que por el mismo voltaje aplicado.

Tabla 10. Peso por unidad de área (mg/cm^2) de los recubrimientos obtenidos a voltaje constante de 90V.

Tiempo (min)	CONCENTRACIÓN (p/v)		
	2,5%	5%	10%
5	2,29	3,31	10,65
10	6,63	14,92	37,80
15	19,97	59,59	159,75

Con la concentración del 10% en sólidos en suspensión, ocurre algo similar, el aumento no es tan sobresaliente exceptuando la del tiempo de 15 min., que es casi el triple del valor registrado con el voltaje de 30V. Los valores a un mismo voltaje pero variando la concentración mantienen una misma relación, aumentando de $2.28 \text{ mg}/\text{cm}^2$ a $3.31 \text{ mg}/\text{cm}^2$ con tan solo variando la concentración de sólidos del 2.5 al 5%. En resumen al duplicar el porcentaje de la cantidad de sólidos en suspensión, se duplica la cantidad de sólidos que son finalmente depositados sobre el sustrato.

5.2 SINTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS ELECTROFORÉTICOS.

Para esta etapa del proyecto se contemplaron los factores que pueden ser críticos al momento de realizar la sinterización. Se debe analizar que el sustrato es un acero AISI-SAE 1020 susceptible a atmosferas oxidantes con temperaturas altas. Se debe decir que las restricciones de temperaturas están dadas por el comportamiento del sustrato y el acabado superficial de la capa. En la literatura se encuentra valores de temperaturas altas²⁰, 1500°C, en donde sinterizan el recubrimiento de alúmina pura, con la misma técnica que se realizó en el presente trabajo, pero, debido a que estas temperaturas están cercanas al punto de fusión de los aceros de bajo carbono no se tuvieron en cuenta.

Se decidió tomar los recubrimientos que posean el acabado superficial de mejores condiciones y de peso de material depositado pequeño, con el fin de que cuando ocurra los aumentos de temperaturas no se fracture la capa debido a la diferencia de dilatación térmica de los dos materiales, el acero del sustrato y la película de alúmina.

En las pruebas preliminares se ensayaron con las probetas de concentración de sólidos del 5% y del 10% en sólidos en peso en suspensión, con un tiempo de aplicación de voltaje de 5 y 10 min., y voltaje de 60 V. Estas fueron seleccionadas por que no se fracturaron en el secado, poseen una moderada cantidad de sólidos en la capa formada y el espesor es mayor que a concentraciones mas bajas y con mayor uniformidad en la superficie. Las probetas seleccionadas se llevaron a una temperatura de 900°C por dos horas.

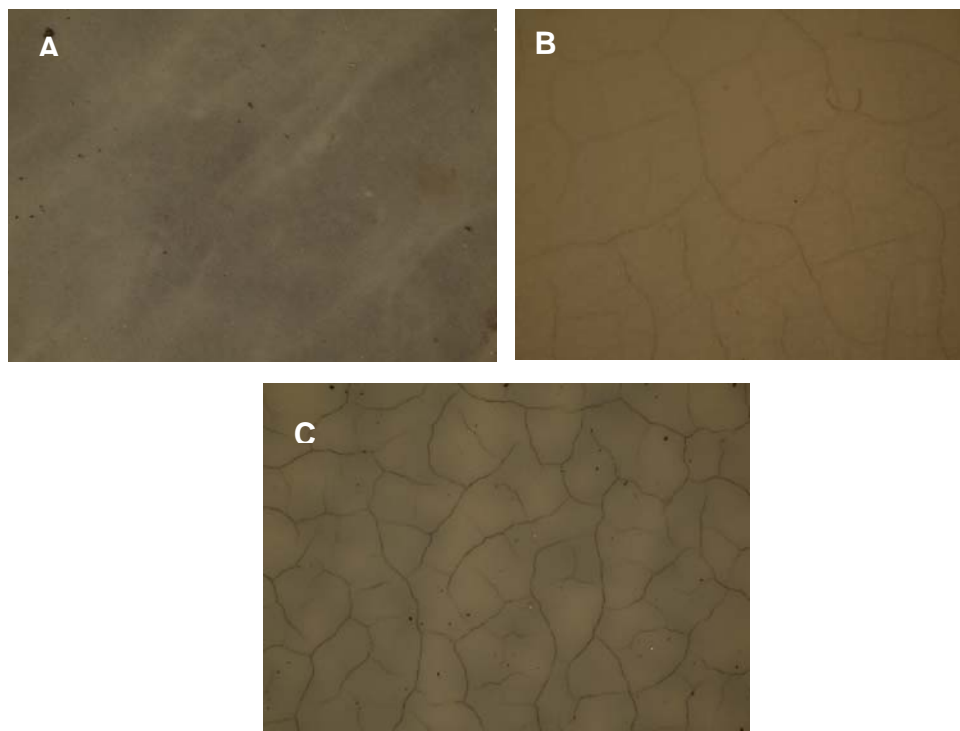
La formación de grietas en los recubrimientos de alúmina en los cuales el peso es superior fue inevitable debido a las diferencias de expansión térmica entre la capa obtenida y el sustrato, ver fig. B y C, siendo que el sustrato se dilata a una mayor velocidad y uniformidad en toda la masa, crea esfuerzos sobre la capa, la cual

²⁰ NOVAK, S y KONIG, K. Fabrication of alumina parts by electrophoretic deposition from ethanol and aqueous suspensions. *Ceramics International*. Mar. 2009. Pag. 2.

carece de la capacidad de tolerarlos y se rompe para liberar el nivel de tensión del sistema. Además, el fenómeno de oxidación del acero agrega fuerza sobre la interfase capa de alúmina-acero, la cual desfavorece a la fuerza de adhesión de la capa haciendo que su desprendimiento sea factible.

En los recubrimientos de bajo peso se pudo obtener superficies libres de imperfecciones tales como grietas, por lo que se optó que a este recubrimiento se le realizaran los ensayos de sinterización. Sin embargo, un análisis de la superficie de la capa obtenida revela que la película no es uniforme ya que posee zonas más blancas que otras, ver figura A, en la cuales se puede detectar la cascarilla producida por la oxidación del acero.

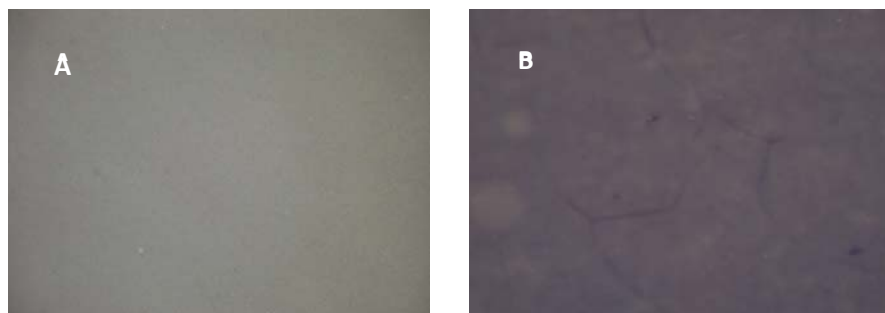
Fotografía 8. Micrografías de la superficie de recubrimientos realizados a 60 V sinterizados a 900°C por 2h: A) recubrimiento del 5% en sólidos en suspensión 5 min. de aplicación del voltaje, B) recubrimiento del 10% en sólidos en suspensión 5 min. de aplicación del voltaje, C) recubrimiento del 5% en sólidos en suspensión a un tiempo de aplicación de voltaje de 10 min.



5.2.1 Sinterización del Recubrimiento a 700°C y 6h. Para evitar la exposición del recubrimiento a temperaturas altas y evitar la menor cantidad de oxidación del acero, y con ello disminuir el grado de agrietamiento de la capa, se dispuso realizar los ensayos de sinterizado a 700, 500 y 300°C por 3 y 6 horas, ya que al disminuir la temperatura se disminuye la probabilidad de que el sinterizado de la capa suceda, además se compensó aumentando el tiempo de sinterizado.

De las micrografías de las probtas sinterizadas a 700°C por 6 horas se puede inferir que las condiciones superficiales de las probetas fueron muy diferentes a las de antes del sinterizado. La capa obtenida después del calentamiento posee cierta rugosidad, burbujas en la interfase recubrimiento acero, grietas, hubo desprendimiento del material de alúmina depositado por electroforética y el acero produjo una capa de oxido.

Fotografía 9. Micrografías a 100 aumentos de la superficie del recubrimiento a 60V, con un tiempo de 5min y 5% en sólidos en suspensión: A) antes del sinterizado a 700°C por 6h y B) después del sinterizado.



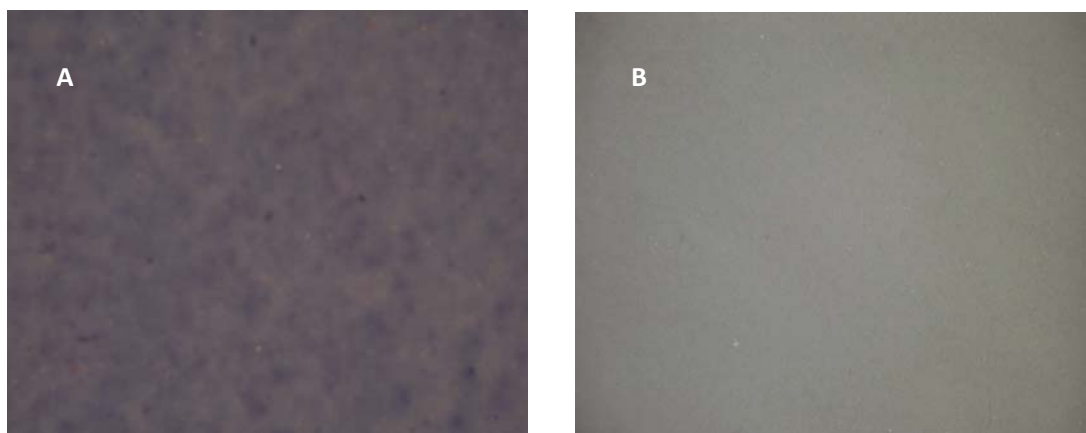
Aunque el recubrimiento expuesto a temperaturas superiores a 700°C no mostró grietas, en este ensayo la formación de las grietas fue producida quizás por un aumento en el tiempo de exposición de la muestra, que obligó que el material soportara mayores dilataciones en su estructura y por su naturaleza frágil no tolerara los esfuerzos producidos y falló formando grietas que no son de una gran longitud, pero que afectarían el comportamiento de la estructura ante un ambiente corrosivo.

5.2.2 Sinterización del Recubrimiento a 700°C y 3h. A la temperatura de 700°C por 3h de permanencia de la muestra, esta no produjo la rugosidad del anterior ensayo y la pérdida de material de recubrimiento fue menor. La muestra presenta el color del óxido del acero que hace que en la estructura de la capa formada se observe un degradado de blanco, siendo más intenso en la zona en la cual probablemente el recubrimiento sea más grueso y más oscuro, sea más delgado. La pérdida de material del recubrimiento estuvo mayormente localizada en los sitios en los cuales el espesor del recubrimiento fue mayor.

El tono oscuro del recubrimiento después de la sinterización es producido por que la alúmina es traslúcida y no puede cubrir el color de la capa de óxido del sustrato que se produjo. Como se dijo anteriormente la excesiva exposición del recubrimiento a las temperaturas puede ocasionar la producción de grietas, lo cual se controló al disminuir el tiempo de residencia de la probeta a esta temperatura.

Los puntos oscuros que se encuentran en el recubrimiento, ver fotografía 10A, son partículas de material del sustrato que no fueron cubiertos por la capa de alúmina y se produjo oxidación. Los puntos blancos son partículas de alúmina que tienen una orientación diferente a la de la capa producida y generan un reflejo de la luz aplicada para obtener el registro fotográfico.

Fotografía 10. Micrografías de la capa de alúmina a 100 aumentos: A) sinterizada y B) sin sinterizar.



5.2.3 Sinterización del Recubrimiento a 500°C y 6h. En esta temperatura la oxidación del acero disminuye, creando menor riesgo de falla del recubrimiento en el acero al carbono. Lo cual se pudo comprobar al realizar el análisis visual del recubrimiento, el cual después del sinterizado mostró dos zonas en la probeta, una blanca intensa y otra de tono más grisáceo. Como se dijo antes el tono se debe a la diferencia en el espesor de la capa obtenida. En general, las únicas discontinuidades del recubrimiento que se obtuvieron fueron la falta de partículas de alúmina sobre algunos sitios en los cuales el acero se oxidó y quedaron señaladas como puntos negros en la superficie de la probeta. Existe una pérdida de material considerable en los bordes de la muestra, debido a que en estos puntos de ángulos rectos la concentración de los esfuerzos son críticos y el material de alúmina es tan frágil, que no tolera estos esfuerzos y el material falla y se pierde en la manipulación de la muestra.

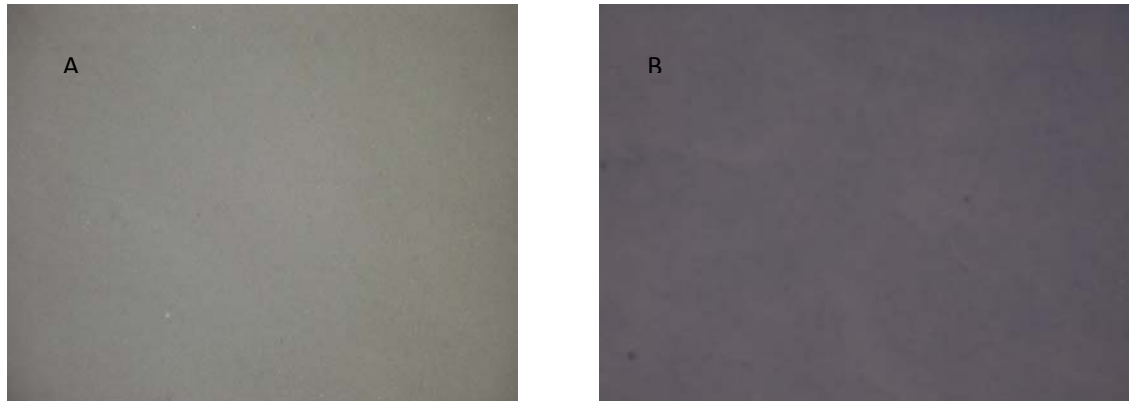
Fotografía 11. Micrografía del recubrimiento sinterizado a 500°C y 6h.



5.2.4 Sinterización del Recubrimiento a 500°C y 3h. La disminución del tiempo de residencia de la probeta a esta temperatura produjo la disminución de la capa de óxido del acero y por ende, el recubrimiento permaneció con mejor integridad que los anteriores. La tonalidad del recubrimiento permanece mas uniforme que en los ensayos anteriores, no existe una evidencia de agrietamiento de la capa

formada y la pérdida de material en los bordes de la probeta es menor que en el ensayo a 6 horas. El aspecto de la muestra es mejor que los ensayos anteriores.

Fotografía 12. Micrografías de la superficie de la capa obtenida: A) antes de la sinterización y B) después de la sinterización a 500°C por 3h.



La tonalidad oscura del recubrimiento en comparación con la muestra sin sinterizar es producto del comportamiento del acero a esta temperatura. La superficie muestra algunos relieves que no son observados en la probeta inicial, quizás debido a que en la probeta sinterizada el contraste entre la capa de alúmina y la superficie del acero es mayor que en la probeta sin sinterizar. Pero el hecho que aparezca un relieve indica que el recubrimiento carece de uniformidad en el espesor de la capa obtenida.

5.2.5 Sinterización del Recubrimiento a 300°C y 6h. La capa sinterizada en estas condiciones presenta pocos cambios en su aspecto, lo mas destacable es la pérdida de material del recubrimiento en los bordes de la muestra, en los cuales, el recubrimiento alcanza valores altos en acumulación de partículas y sufre mayores esfuerzos al cambio de temperaturas. En la superficie se alcanza un rugosidad que no esta presente en la probeta antes del sinterizado. La oxidación en el sustrato es menor que a 500°C.

Fotografía 13. Micrografía de la superficie de la muestra a 100 aumentos después del sinterizado a 300°C por 6h.



5.2.6 Sinterización del Recubrimiento a 300°C y 3h.

Los recubrimientos sinterizados a 300°C por 3h no presentaron señales de oxidación del sustrato, quedando prácticamente intacto el material depositado por electroforética. No existe una diferencia notable entre la superficie antes y después de la sinterización. La dificultad para examinar las muestras radica en la utilización del microscopio convencional para la microscopia, ya que es un material no reflexivo como lo es la superficie del acero y no permite observar a detalle las diferencias obtenidas por este calentamiento. Lo que se pudo observar es que el recubrimiento no se pierde en las cantidades que ocurría con ensayos a más altas temperaturas. No se divisan grietas o poros en la capa.

Fotografía 14. Microfotografía de 100 aumentos de la superficie del recubrimiento sinterizado a 300°C por 3h.



6. CONCLUSIONES

- A mayor tiempo de aplicación del campo eléctrico en la técnica electroforética, mayor es la cantidad de partículas depositadas en el sustrato. Este hecho no implica que los recubrimientos con mejores propiedades de peso son los adecuados para la sinterización, ya que a mayor cantidad de partículas depositadas existe un mayor riesgo de que se formen grietas por el secado y por ende, queden excluidas de la sinterización. Se pudo observar que la variable de mayor influencia en el proceso es la concentración de sólidos en suspensión seguido del voltaje aplicado y el tiempo de depositación.
- A mayor cantidad de partículas electrodepositadas, menor es la calidad de la homogeneidad de la capa producida. Si la cantidad de partículas aumenta, la corriente tiende a ser afectada por el aumento de la resistencia del sistema, disminuyendo la eficiencia de un empaquetamiento ordenado de las partículas, causando que la apariencia final de la capa obtenida sea rugosa e imperfecta.
- El recubrimiento escogido para realizar la etapa de sinterización fue el obtenido con un voltaje de 60 V, un tiempo de aplicación del campo eléctrico de 5 min. y 5% en sólidos en suspensión. Esto se debe a que el recubrimiento fue el que presentó mejor calidad en la superficie, una distribución mas uniforme de partículas a través de su área, no tuvo formación de grietas en el secado y su obtención fue rápida.

- Los recubrimientos obtenidos a grandes tiempos de aplicación de voltaje, o alta concentración de sólidos (10%) en suspensión, o un gran campo eléctrico aplicado, en general, son de altos pesos y gruesos, pero en el secado se agrietan por la salida del medio de suspensión remanente entre las partículas depositadas. En cambio, los recubrimientos obtenidos en condiciones menores de tiempo, campo y concentración de sólidos, carecen de uniformidad al cubrir la superficie dejando espacios con mayor concentración, y otros en los cuales se puede observar la superficie del sustrato.
- El comportamiento del acero AISI 1020 a temperaturas por encima de los 500°C, hace que se forme la cascarilla típica por efecto de la oxidación. Este fenómeno desfavorece la adhesión y sinterización de la capa de alúmina obtenida por electroforética, ya que esta cascarilla al enfriarse tiende a desprenderse del acero eliminando la capa de alúmina. Además los esfuerzos producidos por las diferencias entre la dilatación térmica del material de la capa y el sustrato, hacen que se desprenda con facilidad la capa depositada. La formación de grietas en la etapa de sinterización se debe al prolongado tiempo de exposición de las probetas a temperaturas y a la formación del óxido en el sustrato.
- Las probetas que se obtuvieron con mejores condiciones superficiales después del tratamiento térmico fueron a 300°C por 6 y 3 horas, aunque a estos valores de temperatura no ocasiona que la alúmina se sinterice, ya que las muestras al ser manipuladas se pierde material del recubrimiento.

7. RECOMENDACIONES.

- Para mejorar la técnica electroforética de la alúmina se aconseja adicionar dispersante en la suspensión ya que este mejora las condiciones de la estabilidad de la suspensión y mejora el acomodamiento de las partículas en la superficie del sustrato.
- La adición de un ligando en forma de partículas que se deben depositar electroforéticamente, con el fin de mejorar la adhesión de la alúmina sobre el sustrato después de la sinterización es necesaria, ya que comúnmente estos ligandos poseen un punto de termofluencia mas bajo que la alúmina, haciendo que las partículas del recubrimiento se adhieran con la fuerza necesaria para su aplicabilidad en la industria.
- Para la sinterización de la capa obtenida se recomienda el uso de un horno que contenga un reactor que se le aplique vacío para evitar la oxidación del sustrato a las temperaturas.
- El recubrimiento debe ser evaluado y mejorado en sus características mecánicas para la aplicación industrial deseada, ya que después de estos resultados la capa obtenida es uniforme pero por restricciones del sustrato no se pudo sinterizar a las temperaturas altas que recomendaba por la literatura especializada en el tema.

- Realizar ensayos de corrosión de los recubrimientos sinterizados, en ácidos nafténicos a las temperaturas de activación para evaluar el comportamiento de la capa obtenida.

8. BIBLIOGRAFÍA

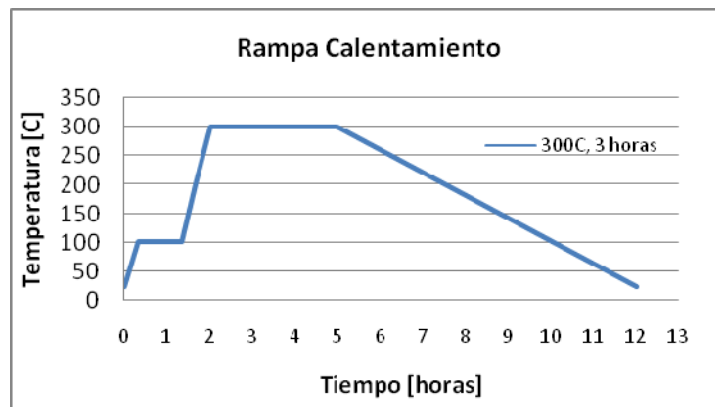
- ASTM E3 “Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens”.
- ASTM E-112-96 “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”.
- ASTM G1-03 (Reapproved 2003). “Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens”.
- BAUFELD, B, y VAN DER BIEST, O. Lowering the sintering temperature for EPD coatings by applying reaction bonding. Journal of the European Ceramic Society. Mar. 2008.
- BESRA, L. y LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science. Jul. 2006.
- BESRA, L, y SAMANTARAY, P. Electrophoretic deposition of alumina on stainless steel from non-aqueous suspension. Springer Science+Business Media. Abr. 2007.
- BOCCACCINI, A. R, Electrophoretic deposition: fundamentals and applications in materials science. Springer Science+Business Media. Oct. 2006.
- CHEN F, LIU M. Preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM– YSZ substrate using an

- electrophoretic deposition (EPD) process. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:p.127–34.
- CORNI, I, NEUMANN, N. y NOVAK, S. Electrophoretic deposition of PEEK-nano alumina composite coatings on stainless steel. Nov. 2008.
- CORNI, I, RYAN, M. P, y BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society* 28. Ene. 2008.
- FERRARI, B, MORENO, R. Electrophoretic deposition of MgO from organic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 20. May. 2000.
- FERRARI, B, SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J y MORENO, R. Nickel–alumina graded coatings obtained by dipping and EPD on nickel substrates. *Journal of the European Ceramic Society*. Jun. 2005.
- JIA, J, ZHOU, J, ZHANG, J. The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports. *Applied Surface Science*. May. 2007.
- JONSSON, D, HVIZDOŠ, P. y ANGLADA, M. Mechanical properties and thermal shock behaviour of an alumina/zirconia functionally graded material prepared by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*. Jun. 2006.
- MOHANTY, G, BESRA, L. Optimization of electrophoretic deposition of alumina on to steel substrates from its suspension in iso-propanol using statistical design of experiments. *Materials Research Bulletin*. Jul. 2007.

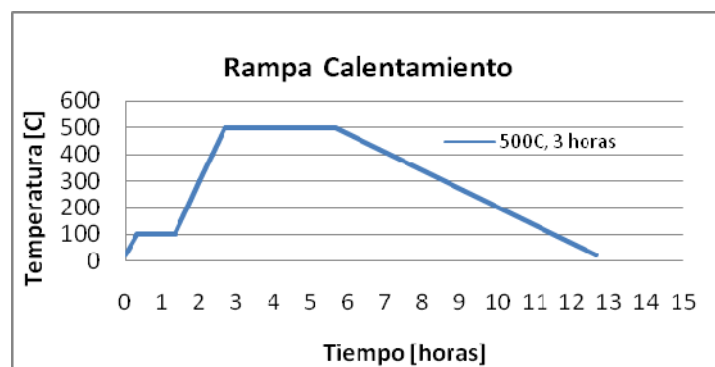
- NEGISHI H, YANAGISHITA H, YOKOKAWA H. Electrophoretic deposition of solid oxide fuel cell material powders. In: Proceedings of the electrochemical society on electrophoretic deposition: fundamentals and applications, vol. 2002-21, Pennington, USA, 2002. p. 214–21.
- NOVAK, S y KONIG, K. Fabrication of alumina parts by electrophoretic deposition from ethanol and aqueous suspensions. *Ceramics International*. Mar. 2009.
- PENG Z, LIU M. Preparation of dense platinum-yttria stabilized zirconia and yttria stabilized zirconia films on porous La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ (LSM) substrates. *J Am Ceram Soc* 2001;84(2):283–8.
- SHAN, M, y MAO, X. Electrophoretic shaping of sub-micron alumina in ethanol. *Ceramics International*. Oct 2008.
- SIMOVIC, K, MISKOVIC-STANKOVIC', V.B, KICEVIC', D. Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspension. *Colloids and Surfaces*. Feb 2002.
- SINGH, B. P, MENCHAVEZ, R, TAKAI, C. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 291. Jun. 2005.
- UCHIKOSHI, T, SUZUKI, T. S. Electrophoretic deposition of alumina suspension in a strong magnetic field. *Journal of the European Ceramic Society* 24. 2004.
- VALENCIA, A., Tecnología del tratamiento térmico de los metales, Medellín, Editorial universidad de Antioquia, vol. 2, 1992.

ANEXO A

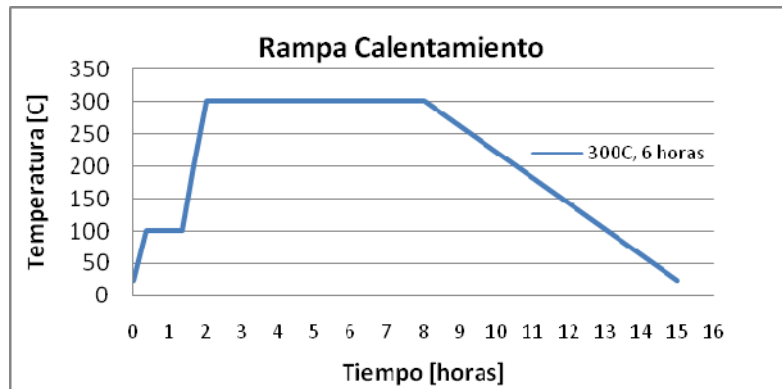
Grafica 4. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 300°C y 3 horas.



Grafica 5. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 500°C y 3 horas.



Grafica 6. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 300°C y 6 horas.



Grafica 7. Rampa de Calentamiento para sinterización del recubrimiento a 500°C y 6 horas.

