

# Influencia del procesamiento en la contaminación de muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3$ electrodepositadas sobre Zn

B. FERRARI, R. MORENO Y J.C. FARIÑAS

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., 28500 Arganda del Rey, Madrid.

El avance en aplicaciones estructurales, así como en sistemas expuestos a condiciones agresivas que hacen necesario reducir la corrosión, ha hecho evolucionar el diseño de materiales laminados y recubrimientos cerámicos sobre metal, potenciando el estudio de técnicas de procesamiento que permitan su fabricación. Tal es el caso de la técnica de deposición electroforética, que se revela como una prometedora ruta para este tipo de aplicaciones.

En el presente trabajo se estudian las condiciones de electrodeposición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre un sustrato metálico, como es el Zn, que se ha elegido por ser un material sujeto a fuertes reacciones de oxidación y corrosión que lo hacen un caso extremo de estudio.

Considerando las condiciones de estabilidad de la suspensión acuosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en términos de viscosidad, potencial zeta y conductividad, se ha estudiado la influencia de los parámetros eléctricos en el crecimiento del depósito. Para ello, se han realizado ensayos a intensidad de corriente constante para distintos tiempos de deposición. En estas condiciones, se ha seguido la evolución del espesor del depósito.

Un aspecto clave en el sistema elegido es la fuerte corrosión y degradación del zinc sometido a procesos electrolíticos en agua. Para evaluar el alcance de la contaminación producida entre el electrodo y el depósito, se han irradiado las muestras preparadas en distintas condiciones con un láser de Nd:YAG acoplado a un espectrómetro de plasma ICP con el que se ha determinado el perfil de dicha contaminación. De este análisis se concluye que a medida que aumenta la intensidad de corriente la contaminación de Zn es menor en la superficie del depósito en contacto con el electrodo y mayor en la superficie opuesta.

*Palabras clave:* Alúmina, Deposición, Suspensiones, Electroforesis, Espectrometría de ICP, Ablación por laser.

## Influence of processing on contamination of $\text{Al}_2\text{O}_3$ samples electrodeposited onto Zn

The advance in structural applications, and in systems exposed to aggressive conditions in which corrosion must be reduced, have promoted the evolution in designing laminated materials and ceramic coatings on metals, favouring the study of processing techniques for their fabrication. This is the case of electrophoretic depositions, which is being considered as a promising technique for this kind of applications.

In the present work the conditions for the electrophoretic deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  onto a metallic substrate, such as Zn, is studied. Zn was selected because it is subjected to strong oxidation and corrosion which make it an extreme case for study.

Considering the stability conditions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aqueous slips in terms of viscosity, zeta potential and conductivity, the influence of the electrical parameters on the deposit growth has been studied. Constant current intensity experiments have been performed for different deposition times. The evolution of the deposit thickness has been studied.

A key aspect in this system is the strong corrosion and degradation of Zn due to electrolytic processes in water. To evaluate the degree of contamination between electrode and deposit, samples prepared at different conditions were irradiated with a Nd:YAG laser coupled to ICP plasma spectrometer which has been used to determine the contamination profile. From this analysis it can be derived that when the current intensity increases the Zn contamination is lower in the deposit surface in contact with the electrode and higher in the opposite surface.

*Key words:* Alumina, Deposition, Suspensions, Electrophoresis, ICP spectrometry, Laser ablation.

## 1. INTRODUCCIÓN

Al hablar de recubrimientos de metales nos referimos normalmente a una capa de material, relativamente delgada, que recubre un metal o aleación con una gran superficie. Los recubrimientos se utilizan para conseguir alguna propiedad superficial que el metal base no tiene, de forma que las propiedades del material resultante vienen dadas por las del metal protegido y por las del material protector. El recubrimiento, por lo general, sólo influye sobre las propiedades ligadas a la superficie, como son reflectabilidad, color, soldabilidad, coeficiente de rozamiento, resistencia eléctrica, a la abrasión, al desgaste, a la corrosión, etc.

Los recubrimientos de metales pueden ser de varios tipos. Suelen clasificarse por el carácter de la técnica utilizada (recubrimientos electrolíticos, químicos, metalización, inmersión, etc.) o por el tipo de material utilizado para fabricar el recubrimiento (metales, polímeros o cerámicos) (1).

En las últimas décadas, el desarrollo de recubrimientos cerámicos sobre metales ha experimentado un gran avance. Este fenómeno se debe a que la unión de materiales de características tan dispares ofrece la posibilidad de obtener materiales compuestos con las propiedades eléctricas y mecánicas de los metales, protegidos en las condiciones más adversas de uso por una película delgada (en muchos casos tan solo de unas pocas micras) de materiales cerámicos. Sin embargo, este

amplio abanico de posibles materiales estructurales y funcionales tienen un procesamiento difícil y costoso.

Con el fin de evitar los problemas que plantea la unión de un metal y una cerámica, se han desarrollado un gran número de técnicas; entre las que cabe citar las de síntesis autopropagada, proyección de plasma, proyección de haces de iones, deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor, deposición por inmersión, deposición electroforética, etc. Todas ellas tienen limitaciones de procesamiento relacionadas con el rango de espesores que pueden obtenerse o el tipo de sustrato que puede recubrirse, y limitaciones prácticas como la alta tecnología necesaria en muchas de ellas, que hacen muy costoso su uso y lo restringe a aplicaciones concretas. En este sentido, la Deposición Electroforética (EPD) reúne gran cantidad de cualidades y posibles vías de procesamiento a partir de disoluciones (2,3) y suspensiones (4,5) o mediante vía sol-gel (6,7), entre otras. Todo ello hace que, en comparación con otras técnicas (8-10), la EPD sea una de las más utilizadas a la hora de procesar este tipo de materiales compuestos para su uso en distintas aplicaciones, tales como superconductores (11,12), semiconductores (13), dieléctricos (14), aislantes térmicos (15), etc.

La deposición electroforética aprovecha el carácter conductor de los metales para recubrirlos. El proceso consiste en conectar el metal que se desea recubrir a una fuente de potencia e introducirlo, junto con un contraelectrodo, en una suspensión estable de polvos cerámicos, de forma que las partículas cerámicas cargadas superficialmente se muevan por electroforesis debido a la acción de un campo eléctrico, y se depositen sobre el sustrato (o electrodo de trabajo) (16,17). La técnica requiere como único dispositivo de trabajo, un circuito eléctrico, que consta de una célula electrolítica y una fuente de potencia para suministrar la corriente al circuito y registrar la variación de la diferencia de potencial en bornes de la célula. Es, por tanto, una técnica sencilla y poco costosa, cuyos principales inconvenientes radican en la evolución del metal durante el ensayo (fenómenos electrolíticos que puedan tener lugar al paso de corriente) y la preparación de una suspensión lo suficientemente estable y conductora para asegurar el transporte y deposición de partículas cerámicas y, por tanto, el rendimiento del proceso.

El objetivo del presente trabajo es, por un lado, estudiar el proceso de deposición electroforética en medio acuoso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre un electrodo metálico de Zn, con el fin de establecer las condiciones del proceso en las que la evolución del espesor del depósito es controlable (condiciones que hacen que el proceso sea reproducible), y por otro lado, evaluar la validez de la espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con ablación por láser para determinar la contaminación por corrosión del metal en el recubrimiento en verde.

## 2. EXPERIMENTAL

Para la obtención de los recubrimientos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Zn se han utilizado placas circulares de Zn sin tratar de 3 cm de diámetro. Como material cerámico se ha usado un polvo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ALCOA A16SG con una pureza del 99,4%, un tamaño medio de partícula de 0,4  $\mu\text{m}$  y una superficie específica de 9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Se han utilizado suspensiones acuosas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un contenido en sólidos de 5 % en peso, utilizando como defloculan-

te un polielectrolito comercial basado en ácido carbónico (Dolapix CE64, Zschimmer-Schwarz, Alemania). Las condiciones de estabilización se han estudiado, en función de la concentración de defloculante añadida, mediante medidas de potencial zeta y conductividad. La preparación de las suspensiones se ha realizado con un mezclador de alta cizalla (Silverson L2R, UK) agitando durante 3 minutos. El pH resultante es aproximadamente 9 en todos los casos. El potencial zeta de las suspensiones se ha determinado por medio de un analizador de transporte de masa (Micromeritics, USA), en el que se calcula la movilidad electroforética por diferencia de peso de una célula que contiene uno de los electrodos antes y después de hacer pasar una determinada intensidad de corriente. La conductividad se ha medido utilizando un conductímetro WTW.

Los ensayos de deposición electroforética se han realizado en condiciones de intensidad de corriente constante de 10, 20 y 30 mA, con tiempos de deposición de 1 a 30 minutos. Dichas condiciones eléctricas se han mantenido con una fuente de potencia LABCONCO mod. 433-3250.

La célula electrolítica consta de un vaso de vidrio en el que se introducen los electrodos. El electrodo de trabajo (Zn) actúa como ánodo y el contraelectrodo (Pt) como cátodo. Para evitar fenómenos de sedimentación, durante el tiempo que dura el ensayo de electrodeposición se ha utilizado un agitador magnético, que se ha mantenido a baja velocidad (50 rpm) para no producir turbulencias.

Los depósitos obtenidos se han dejado secar al aire durante 48 h. Una vez separado el recubrimiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del electrodo de Zn, se ha determinado el espesor en verde por medio de un indicador digital.

La posible contaminación de los depósitos por Zn procedente del sustrato se ha estudiado mediante análisis directo en muestra sólida por espectrometría de ICP con ablación por láser. Esta técnica se basa en la irradiación con un láser de una muestra situada dentro de una cámara de ablación, el cual produce en el punto de impacto una fusión-vaporización-atomización-ionización del material. Este vapor atómico-iónico es arrastrado por una corriente de argón, con lo que solidifica en forma de partículas micrónicas y submicrónicas que son introducidas en el espectrómetro de plasma y analizadas. Este proceso de «ablación» origina en la zona de irradiación de la muestra un pequeño agujero («cráter») cuya forma, tamaño y profundidad depende de un gran número de variables, como pueden ser: características de la muestra, tipo de láser, longitud de onda del mismo, energía del pulso, etc. La irradiación con pulsos sucesivos permite, por lo tanto, ir penetrando desde la superficie de la muestra hacia su interior, analizando simultáneamente por espectrometría de ICP los elementos de interés.

Se han empleado un equipo constituido por un láser de estado sólido de Nd:YAG Continuum, modelo Surelite, y una cámara de ablación fabricadas en el laboratorio, un sistema Schneeberger de desplazamiento del portamuestras y un espectrómetro simultáneo de plasma Perkin Elmer, modelo Optima 3000 DV. La óptica (lentes de focalización y ventana de la cámara de ablación) está construida con un material de cuarzo transparente a la radiación láser (Suprasil).

De las cuatro longitudes de onda del láser de Nd:YAG (1064, 532, 355 y 266 nm), en este trabajo se ha empleado exclusivamente la última de ellas, con unas condiciones de funcionamiento muy suaves (1:11 kV de voltaje, 1 Hz de frecuencia, 9 mW y 9 mJ de energía de potencia por pulso). La

determinación del Zn con el espectrómetro de ICP se ha efectuado utilizando su línea de emisión más intensa, situada a 213.856 nm.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de suspensiones

En la electrodeposición, como en otras técnicas de procesamiento coloidal, la estabilidad de las suspensiones es un requisito básico para asegurar la uniformidad del depósito. En este caso, los parámetros a tener en cuenta en la caracterización de las suspensiones son: el potencial zeta y la conductividad eléctrica.

El estudio del potencial zeta proporciona información sobre las condiciones de estabilidad. En la figura 1, que muestra la evolución de este parámetro en función de la concentración de defloculante, puede observarse que existe una concentración de dispersante (0,4% en peso) para la cual el potencial zeta tiene un máximo y, por tanto, la suspensión tiene una mayor estabilidad.

Igualmente, la concentración de defloculante añadida influye en la conductividad de la suspensión, siendo éste un parámetro crítico que determina la formación del depósito, como se ha demostrado en trabajos previos (18). Según estos, para que la formación del depósito progrese, la conductividad de la suspensión ensayada ha de tener un determinado valor, que corresponde al obtenido en suspensiones preparadas con concentraciones de Dolapix CE64 entre 0,3%-0,4% en peso. Este resultado está de acuerdo con el estudio del potencial zeta descrito en la Fig.1, ya que, por encima de una concentración del 0,2% en peso, el potencial zeta comienza a crecer hasta llegar a su máximo valor cuando la concentración de dispersante es 0,4% en peso. La Fig.2 muestra la evolución de la conductividad con la temperatura, en un rango de 25°C a 30°C, de suspensiones preparadas con concentraciones del 0,2%, 0,3%, 0,4% y 0,6% en peso de dispersante. Además, en esta figura también están representadas las condiciones de conductividad/temperatura medidas en las distintas suspensiones utilizadas para los ensayos de EPD. Todas ellas tienen una conductividad eléctrica aproximada a la de suspensiones homogéneas y estables dispersadas con una concentración de Dolapix CE64 del 0,4% en peso, y todas ellas dan lugar a la formación de un depósito.

#### 3.2. Formación del depósito

De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio previo de las suspensiones, los ensayos de EPD se han llevado a cabo con suspensiones al 5% en peso en sólidos defloculadas con 0,4% en peso de Dolapix CE64. Con estas suspensiones se han realizado ensayos a intensidad de corriente constante, aplicando intensidades de 10, 20 y 30 mA, durante tiempos de hasta 30 min.

La evolución del espesor del recubrimiento obtenido en los diferentes ensayos en función del tiempo de deposición se muestra en la Fig. 3. El comportamiento observado en todos los casos sigue una curva en forma de S, en contra de la evolución lineal que cabría esperar. En la gráfica se puede observar que, para intensidades aplicadas de 10 y 20 mA, la evolución del espesor del depósito es lineal para tiempos de deposición cor-

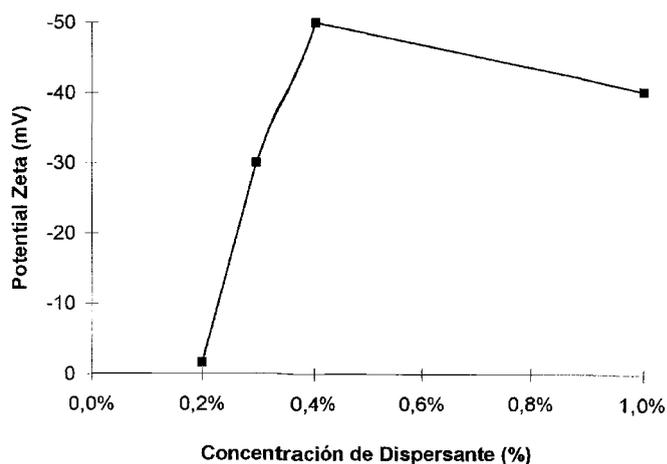


Fig.1 Potencial zeta de suspensiones con un contenido en  $Al_2O_3$  del 20% en peso en función de la concentración de dispersante adicionado.

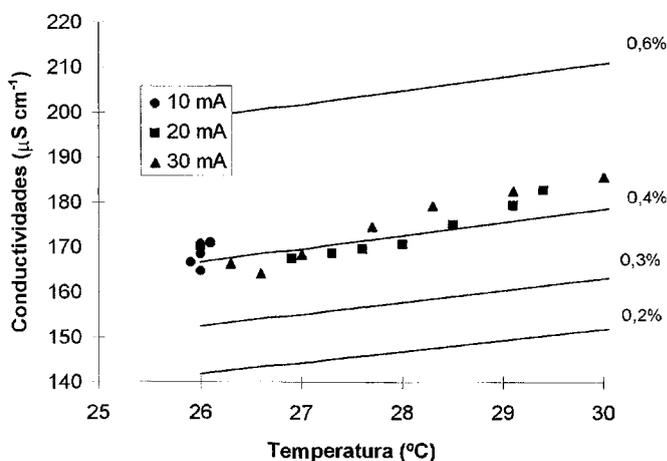


Fig.2 Rectas de calibrado, conductividad vs temperatura, para suspensiones con 0,2%, 0,3%, 0,4% y 0,6% en peso de Dolapix CE64. Los puntos representados corresponden a condiciones las distintas suspensiones ensayadas a 10, 20 y 30 mA.

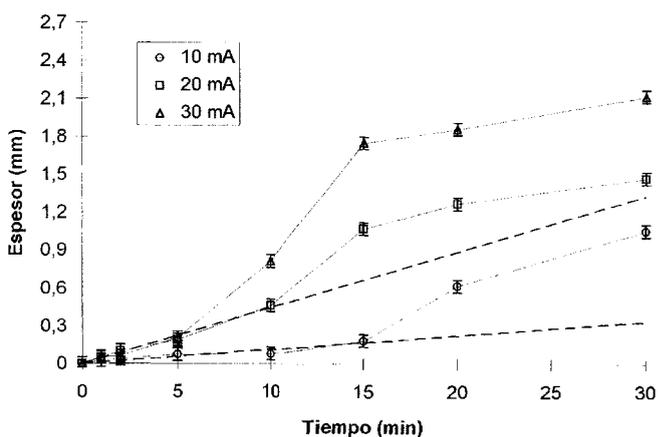


Fig.3 Evolución del espesor de los depósitos obtenidos aplicando intensidades de corriente de 10, 20 y 30 mA, en función del tiempo de deposición.

tos, es decir, el depósito crece de forma controlada y predecible con el tiempo. No obstante, a medida que aumenta la intensidad de corriente aplicada, la linealidad se pierde a tiempos menores (15 y 10 min si aplicamos 10 y 20 mA, respectivamen-

te) para perderse totalmente si aplicamos 30 mA. El alejamiento del comportamiento lineal supone un crecimiento descontrolado, y por tanto impredecible, del depósito, que aumenta su espesor incluso duplicando el valor esperado. Es a 20 mA cuando se alcanza el máximo espesor «controlado» del recubrimiento, aproximadamente 0,5 mm, en tiempos de deposición de hasta 10 min.

Por otra parte, a medida que los espesores aumentan, la diferencia entre los coeficientes de expansión del sustrato metálico y del recubrimiento cerámico hace que, al secar, la contracción de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sea lo suficientemente alta, en relación con la del Zn, como para provocar la formación de grietas en el depósito y, si el espesor es aún mayor, puede llegar a vencer la adherencia de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al Zn, en cuyo caso el recubrimiento se despegue y se separe del sustrato. Esto ocurre para tiempos de deposición largos. Al contraer y despegarse, los depósitos obtenidos en estas condiciones alcanzan la suficiente consistencia en verde como para permitir el estudio de fenómenos de contaminación por procesos electrolíticos que puedan tener lugar al recubrir metales por deposición electroforética en un medio acuoso.

### 3.3. Contaminación del depósito por corrosión del electrodo

Dado el signo negativo de los valores de potencial zeta, como se observa en la figura 2, las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en suspensión se encuentran cargadas negativamente, de forma que al aplicar una determinada intensidad de corriente migran hacia el ánodo o electrodo de trabajo. En este estudio se ha utilizado como electrodo de trabajo una placa de Zn. El Zn al actuar como ánodo durante el proceso se oxida a  $\text{Zn}^{2+}$ .

Con el fin de evaluar la posible corrosión del electrodo metálico en medio acuoso, así como la contaminación procedente del mismo en el depósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se han analizado por espectrometría de ICP con ablación por láser los depósitos en verde obtenidos aplicando intensidades de corriente de 10, 20 y 30 mA durante 30 min.

Los depósitos se han irradiado con un número de pulsos láser suficiente para atravesarlos completamente, con el objeto de conocer la distribución del Zn a lo largo de todo el espesor de los mismos. No obstante, debido a la fragilidad de las muestras en verde analizadas, la irradiación se ha efectuado en primer lugar sobre una de las superficies de cada material, para posteriormente realizar la irradiación sobre la otra superficie. Con ello, se tiene la seguridad de que se ha analizado correctamente todo el espesor del depósito, o al menos las zonas que más interesan, que son las que van desde cada cara hacia el interior de la muestra. En todos los casos se han registrado las intensidades de emisión del Zn en función del número de pulsos, que es proporcional a la profundidad de penetración del láser. También, se han controlado las emisiones del Ti y C, procedentes de la aleación de la que está fabricado el portamuestras, así como del Al, para determinar el instante en que el láser ha atravesado la muestra. A título de ejemplo, la Fig.4 recoge los perfiles de intensidades de emisión de estos tres elementos correspondientes a la irradiación de un depósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,5 mm de espesor, en el que se aprecia el instante en que la muestra es atravesada por la disminución de la intensidad del Al y por el aumento de las intensidades del C y del Ti.

La Fig.5 muestra los perfiles de intensidad de emisión del Zn en función del número de pulsos, correspondientes a la

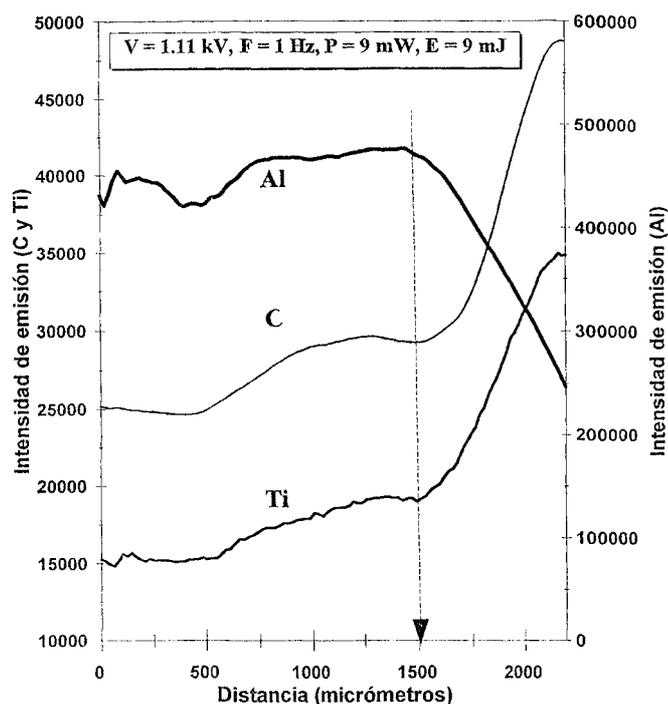


Fig.4 Perfiles de intensidades de emisión del Al, C y Ti obtenidos al atravesar completamente con el láser un depósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,5 mm de espesor.

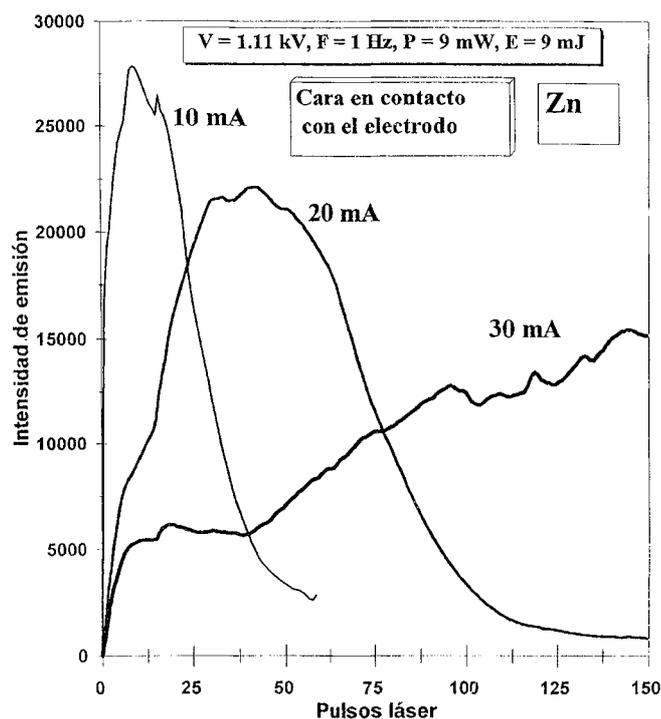


Fig.5 Perfiles de intensidades de emisión de Zn vs número de pulsos láser correspondientes a la irradiación de la superficie en contacto con el electrodo de los depósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en verde obtenidos aplicando intensidades de corriente de 10, 20 y 30 mA.

irradiación sobre la cara que estuvo en contacto con el electrodo de Zn, de las muestras en verde obtenidas a distintas intensidades de corriente (10, 20 y 30 mA). Se observa que la presencia y distribución del Zn dependen de la intensidad de corriente aplicada. Así, para las muestras depositadas con una intensidad de corriente de 10 mA, se observa un pico estrecho cuyo máximo aparece al aplicar unos 15 pulsos

láser. Para las muestras obtenidas a 20 mA, el Zn presenta una señal menos intensa y más ancha, cuyo máximo aparece entre 30 y 40 pulsos láser, es decir, a una mayor profundidad que en el caso anterior. En las muestras obtenidas al aplicar una corriente de 30 mA, no se observa un pico definido, sino que la intensidad de emisión del Zn aumenta progresivamente con el número de pulsos desde la superficie hasta el interior.

Por otra parte, los perfiles de intensidad de emisión del Zn en función del número de pulsos correspondientes a las muestras irradiadas por la cara que permaneció en contacto con la suspensión durante el ensayo de EPD se muestran en la Fig.6. En este caso, las tres muestras presentan un máximo al comenzar la irradiación con el láser, siempre por debajo de 25 pulsos. Sin embargo, la intensidad del pico aumenta a medida que aumenta la intensidad de corriente aplicada para la formación del depósito, contrariamente a lo que sucede en la cara en contacto con el electrodo.

A partir de los perfiles de intensidad de emisión representados en las figuras 5 y 6, se puede representar el perfil de la contaminación de Zn a lo largo del espesor de los depósitos de  $Al_2O_3$ , desde la cara en contacto con el electrodo hasta la opuesta, lo que se recoge en la Fig.7. En la misma se resume el comportamiento anteriormente mencionado. En la cara en contacto con el electrodo, la contaminación de Zn es tanto mayor cuanto menor es la intensidad de corriente, mientras que, por el contrario, en la superficie opuesta del depósito (en contacto con la suspensión) la contaminación de Zn aumenta a medida que lo hace la corriente aplicada.

Este comportamiento es un tanto paradójico y contrario al que cabría esperar, que sería simplemente una contaminación por formación y transporte de iones  $Zn^{2+}$  desde el electrodo hacia el depósito, concentrada en la cara del depósito que estuvo en contacto con el electrodo, y tanto mayor cuanto más alta fuera la intensidad de corriente aplicada en el proceso.

Los resultados podrían explicarse admitiendo la existencia de dos mecanismos de contaminación que actuarían simultáneamente:

- Un mecanismo de difusión de iones, desde el electrodo de Zn hacia la suspensión, ocasionado por el gradiente de concentración de iones  $Zn^{2+}$  formados por la oxidación del sustrato y que afectaría a la cara del depósito en contacto con aquél y a la zona interior inmediata. En este caso, la velocidad de difusión será tanto mayor cuanto mayor sea el gradiente de concentración en la proximidad del electrodo, es decir cuanto mayor sea la oxidación del mismo.

- Un mecanismo de migración hacia el cátodo (Pt) de los iones  $Zn^{2+}$ , debido al gradiente de campo eléctrico creado en el espacio entre electrodos al aplicar la intensidad de corriente. La velocidad de migración de estos iones es tanto mayor cuanto mayor sea el campo eléctrico creado.

Teniendo en cuenta ambos fenómenos, al aplicar una intensidad de corriente baja (10 mA), la oxidación del electrodo es considerable, por lo que, durante los 30 minutos que dura el ensayo de EPD, se crea un gradiente de concentraciones en el entorno próximo del sustrato de Zn que provoca la difusión de los iones  $Zn^{2+}$ . Sin embargo, el gradiente de campo eléctrico creado debe de ser tan bajo que la velocidad de migración no es lo suficientemente elevada como para evitar que los pequeños cationes  $Zn^{2+}$  queden atrapados entre las grandes partículas de  $Al_2O_3$ , cargadas negativamente, que se dirigen hacia el ánodo de Zn rodeadas de la nube iónica que forma su doble capa eléctrica, por lo que la

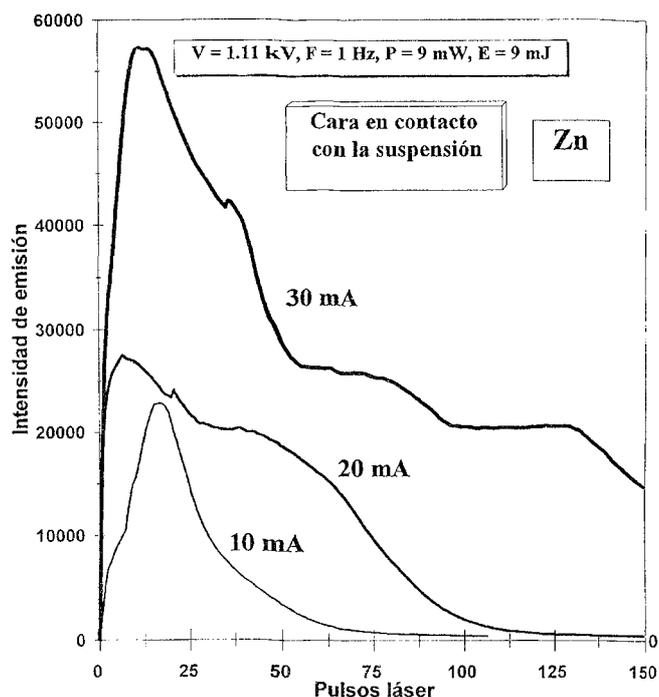


Fig.6 Perfiles de intensidades de emisión de Zn vs número de pulsos láser correspondientes a la irradiación de la superficie en contacto con la suspensión de los depósitos de  $Al_2O_3$  en verde obtenidos aplicando intensidades de corriente de 10, 20 y 30 mA.

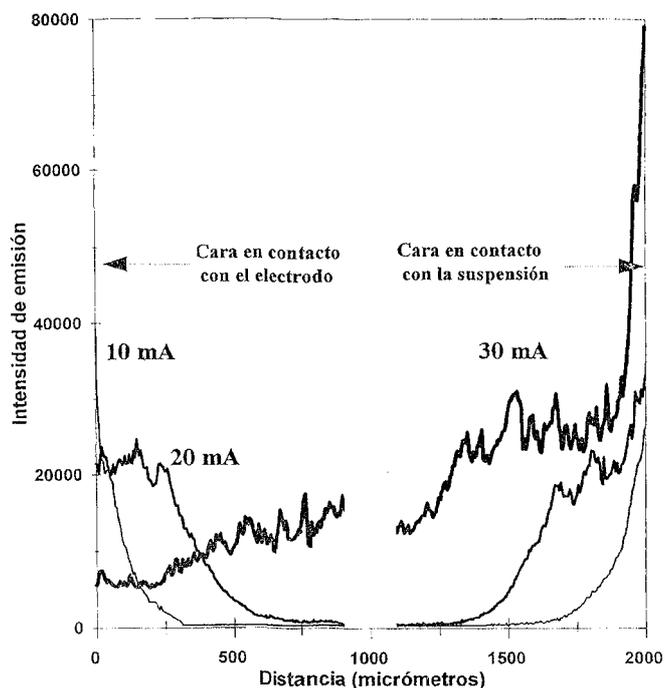


Fig.7 Evolución de la contaminación de Zn a lo largo del espesor de los depósitos de  $Al_2O_3$  en verde obtenidos aplicando intensidades de corriente de 10, 20 y 30 mA.

contaminación no progresa a lo largo del depósito y es muy baja en la cara del mismo que estuvo en contacto con la suspensión.

En el caso de intensidades de corriente intermedias (20 mA), la contaminación de los dos mecanismos debe de ser similar, por lo que la contaminación por Zn es del mismo orden en las dos caras del depósito.

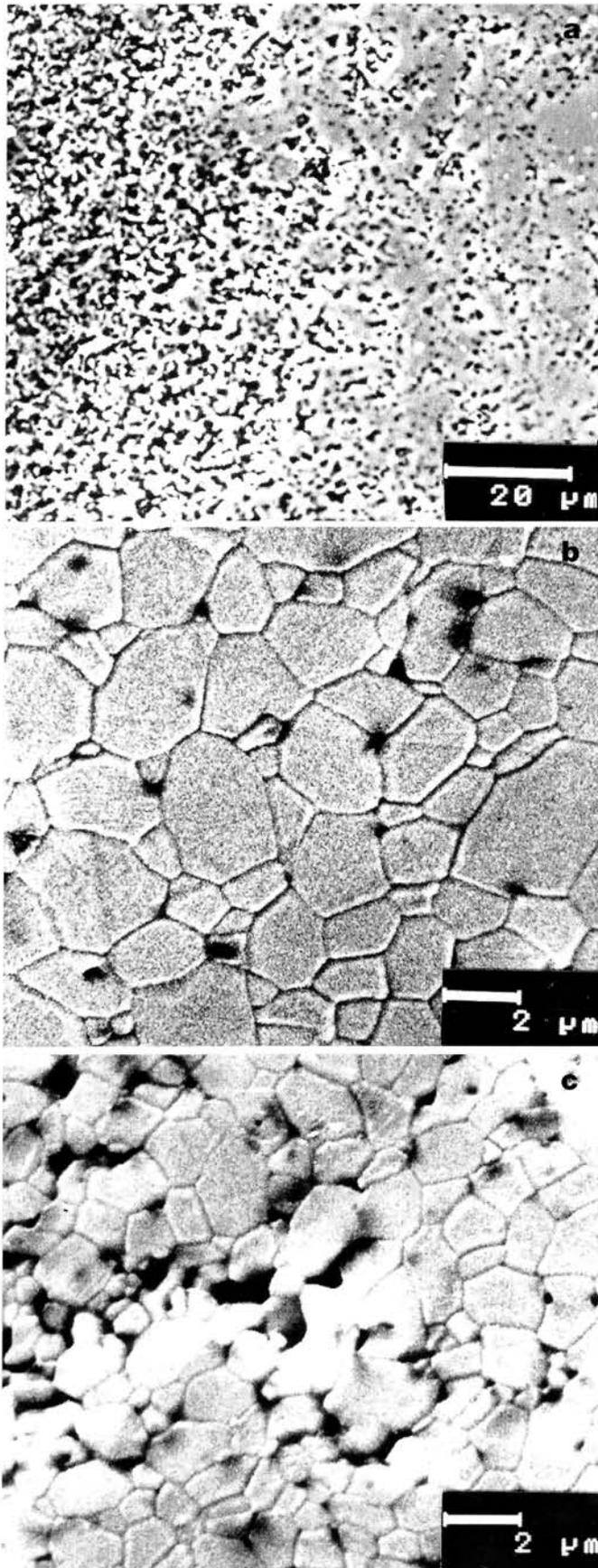


Fig.8 Micrografías MEB de la zona transversal del depósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido aplicando una intensidad de corriente de 30 mA durante 30 min. y sinterizado a  $1550^\circ\text{C}$  durante 2 h. (a) Vista general del depósito, (b) detalle de la zona interior del depósito y (c) detalle de la zona más superficial del depósito.

Cuando se aplican intensidades de corriente mayores (30 mA), al fenómeno de difusión se suma el de migración, ya que en este caso el campo eléctrico creado es lo suficientemente grande como para permitir que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  se muevan entre las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y lleguen hasta el seno de la suspensión. En este caso, la mayor concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  presente en la cara del depósito en contacto con la suspensión, indica que la velocidad de difusión es mayor que la velocidad de oxidación del electrodo.

No obstante, por otra parte, podría ocurrir que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  disueltos presentes en la suspensión quedaran adsorbidos en la superficie del depósito en contacto con la misma o fueran arrastrados por el agua al evaporarse preferencialmente hacia esa cara durante el secado.

Con el fin de evaluar la procedencia o mecanismo por el cual los iones  $\text{Zn}^{2+}$  se encuentran concentrados preferencialmente en este lado del depósito, sería conveniente evaluar la concentración de los mismos en suspensión durante o tras el ensayo de EPD, ya que esta medida marcaría el perfil de concentración de iones generados durante el proceso. No obstante no existen métodos analíticos que puedan proporcionar, a partir del estudio de suspensiones, este tipo de información de forma cuantitativa.

En consecuencia, la deposición electroforética presenta una seria limitación cuando se utiliza un electrodo metálico fácilmente oxidable, como es el Zn. La fuerte contaminación producida por la oxidación del Zn puede ejercer una influencia considerable en las características del depósito. Para verificarlo, se ha llevado a cabo un estudio microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los distintos depósitos una vez sinterizados a  $1550^\circ\text{C}/2\text{h}$ . En la Fig.8 se muestra una vista transversal de un depósito en la zona próxima a la superficie y detalles del borde y del interior. En la micrografía más general (Fig. 8(a)) se aprecia una fuerte heterogeneidad microestructural desde la superficie hasta una profundidad de  $\sim 50 \mu\text{m}$ , con una elevada concentración de poros que puede ser debida a la vaporización del Zn durante la sinterización. En las micrografías de detalles se observa con más precisión la diferencia microestructural a medida que nos alejamos de la superficie del depósito. En el interior de la muestra (Fig. 8(b)), la microestructura es mucho más homogénea que en la zona exterior (Fig. 8(c)), lo que demuestra el efecto de la contaminación de Zn discutido previamente.

Estas micrografías corresponden a un depósito obtenido con una intensidad de corriente de 30 mA aplicada durante 30 min. Los depósitos obtenidos con otras intensidades muestran también el efecto de corrosión producido por la contaminación de Zn.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante ensayos de EPD a intensidad de corriente constante de 20 mA, se pueden obtener depósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Zn de hasta 0,4 mm de espesor sin que el recubrimiento pierda su adherencia al metal.

La espectrometría de ICP con ablación por láser ha permitido determinar cualitativamente la contaminación metálica procedente del electrodo que experimentan los depósitos durante la deposición electroforética. Mediante esta técnica se ha podido evaluar el perfil de la contaminación de Zn desde las dos superficies del depósito hacia el interior de la muestra. Se ha observado que la señal de emisión del Zn presenta un

máximo cercano a la superficie que está en contacto con el electrodo, cuya intensidad es tanto mayor cuanto menor es la intensidad de corriente aplicada. Sin embargo, en la cara opuesta al electrodo, es decir, la que está en contacto con la suspensión, la señal de emisión del Zn es tanto mayor cuanto mayor ha sido la corriente aplicada durante el conformado. Es decir, cuando se aplican intensidades bajas, la contaminación es muy alta en la superficie de contacto con el electrodo, mientras que, para altas intensidades de corriente, se produce una mayor contaminación en la superficie opuesta. Esto sugiere la existencia de dos mecanismos distintos de contaminación, uno debido a la difusión de  $Zn^{2+}$  desde el electrodo a la suspensión, y otro simultáneo de migración de estos cationes hacia el cátodo de Pt.

La observación microestructural de las muestras electrodepositadas revela que las superficies externas del material poseen una elevada heterogeneidad y una alta porosidad residual, que se extienden hacia el interior de la muestra hasta una profundidad de unas 50  $\mu m$ . La zona interior de la muestra es homogénea y densa, lo que confirma el efecto de degradación del Zn en las superficies observado por espectrometría de ICP.

En función del crecimiento controlado del espesor y el grado de contaminación metálica en la cara libre del depósito cerámico, se puede concluir que las condiciones eléctricas óptimas para llevar a cabo la deposición en sistemas  $Al_2O_3/Zn$  son la aplicación de una corriente constante de 20 mA durante un periodo de tiempo de hasta 10 minutos. No obstante, en todos los casos se observa una fuerte contaminación por corrosión del electrodo, en la superficie del recubrimiento.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (MAT94-0741) y por un Proyecto Conjunto CSIC-CNRS.

Los autores agradecen profundamente al Prof. J.M. Mermet, Director del Laboratoire des Sciences Analytiques de la Université de Lyon, Francia (URA CNRS, nº 435), las facilidades dadas para la realización de los ensayos por espectrometría de ICP con ablación por láser. ♦

## BIBLIOGRAFIA

1. P. Molera Solá, Recubrimientos de Metales, ed. por MARCOMBO, S.A., Barcelona, España, 1989.
2. L. Gal-Or, Silberman y R. Chaim, «Electrophoretic ZrO<sub>2</sub> coatings», J. Electrochem. Soc., 138 1939-46 (1991).
3. I. Zhitomirsky, L. Gal-Or y S. Klein, «Electrolytic deposition of ZrTiO<sub>4</sub> films», J. Mater. Sci. Lett., 14 60-62 (1995).
4. J. Y. Choudhary, H. S. Ray y K. N. Rai, «Electrophoretic deposition of Alumina from aqueous suspensions», Trans. J. Br. Ceram. Soc., 81 193-96 (1982).
5. J. Mizuguchi, K. Sumi, T. Muchi, «Highly stable nonaqueous suspensions for the electrophoretic deposition of powdered substances», J. Electrochem. Soc., 130 1819-25 (1983).
6. K. Kishida, M. Tatsumisago y T. Minami, «Preparation of thick silica films by combined sol-gel and electrophoretic deposition methods», J. Ceram. Soc. Jap., Int. Edition, 102 336-40 (1994).
7. M. Guglielmi, A. Licciulli y S. Mazzarelli, «Thick composite coatings via electrophoretic sol-gel processing», Cer. Acta 6 (2-3) 19-25 (1994).
8. S.N. Heavens, «Manufacture of Beta Alumina shapes by electrophoretic deposition», Proc. Br. Ceram. Soc., 38 119-26 (1986).
9. D.E. Clark, W.J. Dalzell y D.C. Foiz, «Electrophoretic alumina sol-gel coatings on metallic substrates», Ceram. Eng. Sci. Proc, 9 1111-18 (1988).
10. W. Ryan and E. Massoud, «Electrophoretic deposition could speed up ceramic casting», InterCeram., 28 (2) 117-19 (1979).
11. S.B. Abolmaali y J.B. Talbot, «Synthesis of superconductive thin films of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> by a nonaqueous electrodeposition process», J. Electrochem. Soc., 140 (2) 443-45 (1992).
12. J. Mizuguchi, M. Suzuki, H. Yamato y M. Matsumura, «Characterization of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> layers prepared by electrophoretic deposition», J. Electrochem. Soc., 138 2942-46 (1991).
13. F. Lindner and A. Feltz, «Thin layer NTC semiconductor ceramics based on NiMn<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and ZnNiMn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z=1/3, 2/3)», J. Eur. Ceram. Soc., 11, 269-74 (1993).
14. M. Nagai, K. Yamashita, T. Umegaki y Y. Takuma, «Electrophoretic deposition of Ferroelectric Barium Titanate thick films and their dielectric properties», J. Am. Ceram. Soc., 76 (1) 253-55 (1993).
15. I.K. Bloor y P. Popper, «Electrophoretically deposited Boron Nitride as insulation in electric heaters», Special Ceramics (vol 6), P. Popper, ed. The Br. Ceram. Res. Assoc., 1975.
16. H.C. Hamaker, «Formation of a deposit by electrophoresis», Trans. Faraday Soc., 36 279-87 (1940).
17. P.S. Nicholson y P. Sarkar, «The electrophoretic deposition of ceramics», pp. 469-79 en Ceramic Transactions, vol. 51: Ceramic Processing Science and Technology, H. Hawsner, G.L. Messing, S. Hirano, eds. The Am. Ceram. Soc., Westerville, USA, 1994.
18. B. Ferrari y R. Moreno, «Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips», J. Eur. Ceram. Soc. 17 (4) 549-556 (1997).

Recibido el 15-7-96

Aceptado el 22-11-96



# Cerámica y Vidrio

## TARIFAS PUBLICITARIAS

### ◆ COLOR

Contraportada .....	125.000
Interior de portada .....	125.000
Interior de contraportada .....	100.000
Página .....	90.000
1/2 página .....	65.000

### ◆ BLANCO Y NEGRO

Página .....	70.000
1/2 página .....	50.000
1/4 página .....	35.000

### ◆ BICOLOR

Página .....	70.000
1/2 página .....	55.000

### ◆ TARIFAS DIRECTORIO

Anual .....	30.000
-------------	--------

### ◆ ENCARTE

Simple .....	140.000
Doble .....	200.000

## CARACTERISTICAS

Periodicidad .....	Bimestral
Número de ediciones .....	Seis al año
Sistema de impresión .....	Offset
Número de páginas .....	Variable
Tamaño de página .....	297x210 mm.
Tamaño de mancha .....	260x180 mm.
Número de columna .....	Dos y tres
Ancho de columna .....	85 mm. y 54 mm.
Admite fotolitos a márgenes perdidas.	
Fotolitos .....	Por cuenta del cliente

## ORDEN DE PUBLICIDAD

Sírvanse publicar en la revista las siguientes inserciones:

Número de inserciones .....	.....
Meses de publicación .....	.....
Espacio .....	.....
Tipo de inserción .....	.....
Precio por inserción .....	.....
Importe total del contrato .....	.....
Por orden y a cuenta de la empresa .....	.....
Con domicilio en .....	.....
Localidad .....	.....
Teléfono .....	.....
Provincia .....	.....
Con la forma de pago .....	.....
Firmado por .....	.....
Cargo .....	.....

## ADVERTISING RATES

### ◆ COLOUR

Back cover .....	125.000 ptas.
Inside front cover .....	125.000 ptas.
Inside back cover .....	100.000 ptas.
Page .....	90.000 ptas.
1/2 page .....	65.000 ptas.

### ◆ BLACK & WHITE

Page .....	70.000 ptas.
1/2 page .....	50.000 ptas.
1/4 page .....	35.000 ptas.

### ◆ TWO COLOURS

Page .....	70.000 ptas.
1/2 page .....	55.000 ptas.

### ◆ DIRECTORY RATES

Annual .....	30.000 ptas.
--------------	--------------

### ◆ INSERT

Single .....	140.000 ptas.
Double .....	200.000 ptas.

## CHARACTERISTICS

Frequency .....	Bimonthly
Number of issues .....	Six per year
Printing system .....	Offset
Number of pages .....	Variable
Page size .....	297 x 210 mm.
Spot size .....	260 x 180 mm.
Number of columns .....	Two and three
Column width .....	85 mm. and 54 mm.
Admits films with free margins.	
Film .....	Charged to client

## ADVERTISING ORDER

Please fill the following data:

Number of insertions .....	.....
Months of publication .....	.....
Space .....	.....
Kind of insertion .....	.....
Price per insertion .....	.....
Total amount of contract .....	.....
By order and charged to .....	.....
Address .....	.....
City .....	.....
Phone number .....	.....
Province .....	.....
Terms of payment .....	.....
Signed .....	.....
Position .....	.....