

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO,
MANGANESO O MAGNESIO EN LA ADHERENCIA DE ESMALTES
PORCELÁNICOS A SUPERFICIES DE ACERO”.**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

**PIERINA NAYARIT TIPÁN VILLARREAL
piertipan@hotmail.com**

**MARÍA CRISTINA VIZCAÍNO FIGUEROA
cristign@hormail.com**

**DIRECTOR: ING. LUIS MERA SILVA
unimeg@server.epn.edu.ec**

Quito, DM, Marzo, 2008

© Escuela Politécnica Nacional 2008
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Nosotras, Pierina Nayarit Tipán Villarreal y María Cristina Vizcaíno Figueroa declaramos que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Pierina Tipán Villarreal

María Cristina Vizcaíno Figueroa

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Srtas. Pierina Nayarit Tipán Villarreal y María Cristina Vizcaíno Figueroa, bajo mi supervisión.

Ing. Luis Mera Silva
DIRECTOR DE PROYECTO

RESUMEN

A través del presente proyecto, se estudia la influencia del cobalto, magnesio y manganeso en la adherencia de esmaltes porcelánicos tipo capa base sobre superficies de acero dulce.

Se efectúan los procedimientos de recolección, tratamiento de la materia prima; atronado, molienda y tamizado del esmalte.

Se preparan las placas de acero dulce, aplicando una combinación de los métodos químico y mecánico, lográndose superficies muy limpias y algo rugosas.

Se diseñan ciclos de cocción del esmalte porcelánico, determinándose las condiciones óptimas del proceso para cada uno de los esmaltes preparados.

Se preparan esmaltes con diferentes concentraciones de las materias primas fuentes de Magnesio, Manganeso y Cobalto.

Se evalúa la calidad de cada capa esmaltada a través de la determinación de su resistencia al impacto, lográndose esmaltes que contienen 0,6 y 1% de CoO con resultados excelentes y otros que contienen 1,4; 1,8 y 2% de CoO con buenos resultados; mientras que los esmaltes que contienen 0,2; 0,4; 0,58; 0,8 y 1% de MgO al igual que los que contienen 2,1; 2,3; 2,5; 2,7 y 2,9% de MnO no soportan la pruebas.

Se caracterizan, a través de la determinación de los coeficientes de dilatación y la densidad de los esmaltes en seco antes de la fusión, los esmaltes que mejor protegen la superficie metálica.

INTRODUCCIÓN

La función de los esmaltes porcelánicos es recubrir y proteger de la corrosión química o el desgaste mecánico a superficies metálicas; así como también dotarlas de color, brillo y demás acabados estéticos.

Un esmalte porcelánico es una mezcla de óxidos que, dependiendo de su dosificación alcanzan determinadas características; adicionalmente poseen óxidos modificadores que potencian ciertas propiedades como color, brillo, dureza, adherencia al metal, entre otras, con mayor o menor magnitud, dependiendo del uso al que se destina una pieza esmaltada. Adicionalmente, y con un sentido de reciclaje, un componente de los esmaltes porcelánicos puede ser el vidrio de desecho, por cuanto es también una mezcla de óxidos y presenta además ventajas en cuanto a costos y pureza de materias primas.

Sin embargo, para cualquier tipo de aplicación, lo más importante es lograr que la unión entre una y otra fase; es decir, entre acero y esmalte sea lo bastante fuerte para formar un solo cuerpo, con lo cual el estudio de la adherencia pasa a ser fundamental, mucho más si se trabaja con un material reciclado; y, para obtener buenos resultados, se analizan los componentes del esmalte que favorecen dicha propiedad.

Por las propiedades que presentan los óxidos de cobalto, manganeso y magnesio como agentes modificadores, se escogen materias primas que los contienen, para estudiar el efecto que producen en la adherencia de un esmalte porcelánico sobre acero.

Actualmente se desarrollan estudios de formulaciones de esmaltes capa base a partir de vidrio de desecho para recubrimientos de superficies metálicas. Para plantear el presente proyecto, se toma como referencia el esmalte logrado en el Proyecto de Titulación realizado por la Ing. Jenny Aizaga, para incluir los agentes modificadores citados y probar sus efectos en la adherencia sobre láminas de acero dulce proporcionados por la empresa ECASA.

Al final se determina si los óxidos a prueba contribuyen de manera favorable a la adherencia de un esmalte porcelánico de las características mencionadas, sobre acero dulce y qué rango de concentraciones es el más favorable para lograr este

objetivo y con ello aportar mediante resultados experimentales, a la formulación de esmaltes porcelánicos de muy buena calidad, el diseño de ciclos de cocción aplicables a dichos esmaltes y plantear alternativas de reutilización de un desecho no degradable.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

PÁGINA

1.	Parte teórica	1
1.1	esmaltes porcelánicos para recubrir acero	1
1.1.1.	Propiedades físicas de los esmaltes porcelánicos	4
1.1.1.1.	Adherencia	4
1.1.1.2.	Densidad	5
1.1.1.3.	Viscosidad	5
1.1.1.4.	Coefficiente de dilatación.	6
1.1.1.5.	Resistencia a la acción química	7
1.1.1.6.	Resistencia al choque térmico	8
1.2.	Superficies de acero recubiertas con esmalte porcelánico.....	9
1.2.1.	Limpieza de superficies de acero.....	10
1.2.1.1.	Método mecánico	11
1.2.1.2.	Método químico.....	11
1.2.1.3.	Método combinado	12
1.2.2.	Métodos de aplicación del esmalte porcelánico	12
1.2.2.1.	Proceso húmedo.....	12
1.2.2.2.	Proceso seco	15
1.2.3.	Defectos	15
1.2.3.1.	Burbujas.....	16
1.2.3.2.	Arrugado.....	16
1.2.3.3.	Corrugado o enrollamiento	17
1.2.3.4.	Cuardeado o agrietado	17
1.2.3.5.	Descascarillado	18
1.2.3.6.	Discontinuidad de la película	18
1.3.	Pruebas estandarizadas para el control de calidad de superficies de acero esmaltado	19
1.3.1.	Evaluación del aspecto superficial	20
1.3.2.	Evaluación del espesor de la capa de esmalte	20
1.3.3.	Evaluación de la adherencia del esmalte en el metal.....	21
1.3.4.	Susceptibilidad a la escama de pescado	21
2.	Parte experimental	22
2.1.	Determinación de los valores óptimos de temperatura, tiempo de maduración y espesor de un esmalte porcelánico que contiene cobalto, manganeso o magnesio	29
2.1.1.	Determinación de la temperatura de maduración	37
2.1.1.1.	Determinación de la temperatura de maduración de esmaltes con Mg.....	38

2.1.1.2.	Determinación de la temperatura de maduración de esmaltes con Mn.....	40
2.1.1.3.	Determinación de la temperatura de maduración de esmaltes con Co.....	42
2.1.2.	Determinación del tiempo de maduración.....	45
2.1.2.1.	Determinación del tiempo de maduración del esmalte EMg-1	46
2.1.2.2.	Determinación del tiempo de maduración del esmalte EMns-1	47
2.1.2.3.	Determinación del tiempo de maduración del esmalte ECoS-1	49
2.1.2.4.	Determinación del tiempo de maduración del esmalte ECoN-1	50
2.1.3.	Determinación del espesor de la capa de esmalte.....	51
2.1.3.1.	Estudio del espesor de la capa del esmalte EMg-1	51
2.1.3.2.	Estudio del espesor de la capa del esmalte EMnS-1	52
2.1.3.3.	Estudio del espesor de la capa del esmalte ECoS-1.	54
2.1.3.4.	Estudio del espesor de la capa del esmalte ECoN-1	55
2.2.	Estudio del efecto de la concentración de cobalto, manganeso o magnesio en la adherencia de un esmalte porcelánico sobre superficies de acero.....	56
2.2.1.	Obtención de la superficie esmaltada	56
2.2.1.1.	Estudio del efecto de la concentración de magnesio en el esmalte EMg-1.....	56
2.2.1.2.	Estudio del efecto de la concentración de manganeso en esmalte EMnS-1.....	57
2.2.1.3.	Estudio del efecto de la concentración de cobalto en el esmalte ECoS-1.....	58
2.2.1.4.	Estudio del efecto de la concentración de cobalto en el esmalte ECoN-1.....	59
2.2.2.	Pruebas de adherencia o de resistencia al impacto	60
2.2.3.	Determinación de los coeficientes de dilatación térmica	63
2.2.4.	Determinación de la densidad.....	67
2.3.	Análisis De Resultados.....	68
3.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	71
3.1.	Conclusiones.....	71
3.2.	Recomendaciones	72
	BIBLIOGRAFÍA	73
	ANEXOS	75

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1: . Componentes del esmalte porcelánico.	3
Tabla2: Dosificación de las materias primas del esmalte porcelánico E-7.	23
Tabla 3: Dosificación de las materias primas de esmaltes porcelánicos con magnesio, cobalto o manganeso.	23
Tabla4: Proceso de limpieza de planchas de acero dulce utilizado en la empresa ECASA.	26
Tabla 5: Proceso de limpieza de superficies de acero dulce utilizado en el CIAP.	28
Tabla 6: Ciclo de cocción guía para pruebas preliminares.	30
Tabla 7: Ciclo de cocción 1.	32
Tabla 8: Ciclo de cocción 2.	33
Tabla 9: Ciclo de cocción 3.	34
Tabla 10: Ciclo de cocción 4.	35
Tabla 11: Ciclo de cocción 5.	36
Tabla 12: Ciclo de cocción 6.	37
Tabla 13: Ciclo de cocción para determinación de temperatura de maduración.	38
Tabla 14: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte EMg-1.	39
Tabla 15: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte EMnC-1.	40
Tabla 16: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte EMnS-1.	41
Tabla 17: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte ECoS-1.	43
Tabla 18: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte ECoN-1.	44
Tabla 19: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte EMg-1.	46
Tabla 20: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte EMg-1.	47
Tabla 21: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte EMnS-1.	48
Tabla 22: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte EMnS-1.	48
Tabla 23: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte ECoS-1.	49
Tabla 24: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte ECoS-1.	49

Tabla 25: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte ECoN-1.....	50
Tabla 26: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte ECoN-1.....	50
Tabla 27: Espesor promedio de la capa de esmalte EMg-1 con 0,6g de esmalte crudo..	51
Tabla 28: Ciclo de cocción del esmalte EMg-1.....	51
Tabla 29: Estudio del espesor del esmalte EMg-1.	52
Tabla 30: Ciclo de cocción del esmalte EMnS-1.	53
Tabla 31: Estudio del espesor del esmalte EMnS-1.	53
Tabla 32: Ciclo de cocción del esmalte ECoS-1.	54
Tabla 33: Estudio del espesor del esmalte ECoS-1.....	54
Tabla 34: Ciclo de cocción del esmalte ECoN-1.....	55
Tabla 35: Estudio del espesor del esmalte ECoN-1.	55
Tabla 36: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Oxido de Magnesio como agente modificador.	57
Tabla 37: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Manganeso como agente modificador.....	57
Tabla 38: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Cobalto como agente modificador utilizando sales de sulfato.	58
Tabla 39: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Cobalto como agente modificador utilizando sales de nitrato.....	59
Tabla 40: Resultados de pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con EMg.	61
Tabla 41: Resultados de pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con EMnS.....	62
Tabla 42: Resultados a pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con ECoS.	63
Tabla 43: Resultados a pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con ECoN.	63
Tabla 44: Condiciones de operación del Dilatómetro NETSCH.....	64
Tabla 45: Densidad de esmaltes porcelánicos.	68
Tabla 46: Resultados de valores óptimos de Temperatura de maduración, Tiempo de maduración y Espesor de la capa de esmalte para Esmaltes porcelánicos.	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1: Foto secuencial del método de aplicación de esmalte porcelánico por inmersión	13
Figura 2: Foto del método de aplicación de esmalte porcelánico por pulverización.	14
Figura 3: Fotos de defectos generados por burbujas en esmalte porcelánico.	16
Figura 4: Fotos de defectos de esmaltado sobre superficies de acero dulce.	17
Figura 5: Fotos de defectos por descascarillado y discontinuidad de la película en esmaltes porcelánicos.	19
Figura 6: Foto de risoles cerámicos para atronar vidrio.	24
Figura 7: Foto de un Horno de atronado.	25
Figura 8: Foto de un Molino pulverizador.	26
Figura 9: Foto de baño alcalino en recipiente de polipropileno termostatizado.	27
Figura 10: Foto de aplicación de esmalte porcelánico por método de espolvoreo.	29
Figura 11: Foto de lacas esmaltadas con E-7 y ciclo de cocción Tabla 6.	30
Figura 12: Foto de un orno programable. Tablero de control (izquierda), cámara (derecha).	31
Figura 13: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 1.	32
Figura 14: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 2.	33
Figura 15: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 3.	34
Figura 16: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 4.	35
Figura 17: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 5.	36
Figura 18: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 6.	37
Figura 19: Foto del equipo para pruebas de resistencia al impacto.	60
Figura 20: Foto de placa impactada con esfera de acero.	61
Figura 21: Foto de placas esmaltadas con ECoS después de pruebas de resistencia al impacto.	62
Figura 22: Dilatograma corregido del esmalte ECoS-1.	65
Figura 23: Dilatograma corregido del esmalte ECoN-1.	65
Figura 24: Dilatograma corregido del esmalte ECoS-2.	66
Figura 25: Dilatograma corregido del esmalte ECoN-2.	66

ÍNDICE DE ANEXOS**PÁGINA****ANEXO I.**

Formulaciones de esmaltes 76

ANEXO II.

Espesores promedio de las capas de esmalte 87

ANEXO III.

Análisis de pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con ECoS y ECoN... 92

ANEXO IV.

Dilatogramas de los esmaltes ECoS-1, ECoS-2, ECoN-1 y ECoN-2, obtenidos en el equipo netzsch 402 e/3/6. 95

ANEXO V.

Cálculo de los coeficientes de dilatación de los esmaltes ECoS-1, ECoS -2, ECoN-1 y ECoN -2..... 96

ANEXO VI.

Cálculo de la densidad real de los esmaltes ECoS-1, ECoS -2, ECoN-1 y ECoN -2..... 102

CAPÍTULO 1

1. PARTE TEÓRICA

1.1 ESMALTES PORCELÁNICOS PARA RECUBRIR ACERO. (1) a (12).

El esmalte porcelánico es un recubrimiento inorgánico que contiene óxidos metálicos en su composición química; utilizado para recubrir metales, con la finalidad de protegerlos de la corrosión química o el desgaste mecánico, además de darles un acabado estético de acuerdo a su uso. Estos esmaltes no poseen un punto de fusión definido debido a que se trata de materiales de naturaleza vítrea.

a) Clasificación de los esmaltes porcelánicos.

Según diversos factores se puede considerar la siguiente clasificación:

- Según la función que desempeñan.

Si la aplicación se realiza directamente al metal o sobre una capa base, los esmaltes porcelánicos pueden ser:

Esmaltes tipo capa base. Son aquellos que protegen al acero aislándolo del exterior e interactuando directamente con él mediante adhesión. Estos esmaltes mantienen un coeficiente de dilatación lo más parecido al acero, para evitar su separación durante procesos de tensión o choque térmico y alcanzan temperaturas de maduración entre 750 y 860° C.

Esmaltes tipo segunda capa (capa de embellecimiento). Son aquellos que otorgan las características estéticas en el acabado de la pieza metálica; como color, brillo y textura. Además, otorgan las propiedades de resistencia mecánica y química adecuadas. La temperatura de maduración debe ser menor que la de la capa base, para evitar que ésta se funda en una segunda cocción. El coeficiente de dilatación en estos esmaltes debe también guardar cercanía con la capa base para evitar defectos y favorecer la unión.

- Según la composición química.

Los esmaltes porcelánicos pueden poseer, además de los componentes básicos, otros óxidos que les confieren propiedades especiales como las que se anotan a continuación:

Esmaltes plúmbicos. Son borosilicatos de plomo y silicatos de plomo de alta fusibilidad. Estos esmaltes deben fritarse antes de usarse sobre el acero y se utilizan generalmente para colorear piezas terminadas; es decir como capa de embellecimiento. Para lograr el objetivo de su aplicación debe contarse con requisitos como estabilidad de la composición para evitar cristalizaciones en la cocción y coeficientes de dilatación inferiores a la capa base para evitar cuarteaduras.

Esmaltes porcelánicos de boroaluminio silicatos. Utilizados para señales de tránsito, paneles vitrificados, artículos y partes de electrodomésticos, por su resistencia a los agentes ambientales. El contenido de bórax entre sus ingredientes fundamentales, junto con sílice y álcali, los destaca por durabilidad y resistencia a los ataques químicos y choque térmico.

b) Componentes del esmalte porcelánico.

Un esmalte porcelánico tiene componentes tales como: óxidos formadores de la red vítrea, óxidos modificadores de la red y óxidos intermedios; algunos ejemplos concretos se detallan en la Tabla 1. *Óxidos formadores de la red vítrea*, son compuestos capaces de formar un sistema de redes u ordenamiento de partículas sin simetría ni periodicidad; en el caso del SiO_2 , puede formar vidrio por si solo. Se consideran también como formadores de red a los óxidos de Boro, de Fósforo y en algunos casos al óxido de aluminio. *Óxidos modificadores de la red vítrea*, son aquellos que tienen como principal función, proporcionar la mayor cantidad de oxígeno a la red vítrea, estos están distribuidos al azar en toda la estructura vítrea. El ión metálico del óxido modificador, tiene carga positiva y es atraída por la carga negativa de la red, ingresando así a ella y modificando sus propiedades. Los óxidos de Sodio, Potasio, Calcio, Plomo, Zinc, Estaño y Titanio son considerados como modificadores de la red vítrea.

Tabla 1: . Componentes del esmalte porcelánico.

Óxido	Tipo de Agente	Propiedades que otorga al esmalte porcelánico
SiO ₂	Formador	Aumento de viscosidad, mejoramiento de la resistencia a ácidos, mejoramiento de la resistencia a la compresión, disminución de dilatación térmica.
B ₂ O ₃	Formador	Disminución de dilatación térmica (en porcentajes menores al 16% en peso), reducción del cuarteo, mejoramiento de la resistencia a ácidos, mejoramiento en la dureza al rayado, mejoramiento en el brillo. A mayores porcentajes el efecto se invierte.
Na ₂ O	Modificador	Relajación de estructura vítrea, disminución del punto de ablandamiento, aumento de dilatación térmica, disminución de elasticidad, disminución de dureza al rayado, en altos porcentajes aumento de la solubilidad del esmalte en ácidos.
PbO	Modificador	Disminución de viscosidad, aumento del índice de refracción y del brillo, disminución de tensión superficial y temperatura de fusión, mejoramiento de coloración, adecuación del coeficiente de dilatación para mejoramiento de adherencia, disminución de dureza al rayado, disminución de resistencia al ataque químico (cuando se tiene exceso del óxido).
ZnO	Modificador	Mejoramiento de brillo y textura, mejoramiento de resistencia química y mecánica, disminución de coeficiente de dilatación.
TiO ₂	Modificador	Aparecimiento de opacidad, aumento de temperatura de fusión.
MgO	Modificador	Disminución de temperatura de ablandamiento sobre 1100° C, disminución del coeficiente de dilatación, aumento de tensión superficial y viscosidad.
CoO	Modificador	Acción como agente secante, aumento de la adhesividad, pigmentación azul.
MnO	Modificador	Resistencia a altas temperaturas, disminución de coloración verdosa por óxidos de hierro, aumento de resistencia al rayado y aumento de fragilidad.
Al ₂ O ₃	Intermedio	Resistencia a altas temperaturas, aumento de resistencia a ácidos, aumento de temperatura de fusión.

Óxidos intermedios, son aquellos que reemplazan a una parte de los óxidos formadores en la composición del esmalte porcelánico, como por ejemplo el óxido de aluminio (Al₂O₃) que saca al SiO₂ y se instala en su lugar como producto de las cargas positivas de los compuestos; de ahí aparecen los aluminosilicatos.

Además de todos los óxidos citados anteriormente, es posible incluir en los componentes de un esmalte a los óxidos modificadores, que potencian su fusión y homogeneización.

1.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ESMALTES PORCELÁNICOS.

Son las características que presenta el esmalte porcelánico en las diferentes etapas del proceso de esmaltado. Así por ejemplo, se pueden considerar propiedades del esmalte antes y después de la cocción como son: granulometría, densidad, viscosidad y tensión superficial para el primer caso; y, adherencia, propiedades químicas y propiedades térmicas para el segundo caso.

1.1.1.1. ADHERENCIA.

La adherencia es la atracción mutua entre superficies de dos cuerpos puestos en contacto y está dada por la acción de fuerzas intermoleculares, que actúan entre átomos o moléculas de las fases adheridas.

La adherencia de la capa base al metal, se puede considerar como un ejemplo de soldadura del tipo autógeno, con la diferencia que en este proceso se controla la temperatura para que se funda solamente el esmalte y no el metal. Es muy importante que la unión entre una y otra fase, sea lo bastante fuerte para formar un solo cuerpo.

Hasta la fecha se conoce con certeza que solamente unos cuantos compuestos otorgan a un esmalte propiedades de adherencia eficaz sobre hierro y acero del grado más puro; este es el caso de los óxidos de cobalto, de magnesio, de manganeso, de níquel y de molibdeno. Estos óxidos logran el objetivo formando parte de la base en pequeñas proporciones, que son entre 0.5 y 1% en peso para el caso del óxido de cobalto y del óxido de níquel, y aproximadamente del 3% en el caso del trióxido de molibdeno, para los óxidos de magnesio y manganeso, no se conocen datos bibliográficos sobre las concentraciones que mejoren la adherencia del esmalte sobre soportes metálicos.

La tensión superficial que presenta el esmalte a la temperatura de maduración, es una propiedad que influye directamente en la adherencia; la acción de esta fuerza aumenta la presión dentro del esmalte fundido para hacer que las moléculas se mantengan en la superficie; por eso, si la tensión

superficial de un fluido es alta, se extenderá con dificultad, mojando la superficie plana del metal inadecuadamente, cuanto más baja sea la tensión superficial del cuerpo vítreo fundido, más regular será la capa formada, la superficie será más lisa y se evitarán defectos que impidan una buena adherencia como es el caso de las burbujas de gas reabsorbidas, cráteres, picaduras y arrugado.

Además, la adherencia de la capa de esmalte se ve afectada por las condiciones propias del soporte, como son: el poder de succión, que dependerá de la cantidad de poros abiertos o la rugosidad de la superficie; y, de la suciedad superficial que impide la correcta interacción entre el esmalte y el metal.

1.1.1.2. DENSIDAD.

La densidad es la concentración de la materia dentro de un espacio determinado; depende de su naturaleza y de la temperatura a la que se encuentra. La magnitud de la densidad define el tipo de fluido como newtoniano o no; para los primeros su densidad disminuye con el aumento de temperatura; y como los esmaltes porcelánicos son fluidos newtonianos, esta relación se aplica.

1.1.1.3. VISCOSIDAD.

En los esmaltes porcelánicos la viscosidad permite la formación de una película que fluye sobre una superficie para formar una capa uniforme; y, debe ser moderada a la temperatura máxima de cocción de tal manera que no se produzca un flujo global hacia abajo en las superficies inclinadas o verticales, por lo que está directamente relacionada con la tensión superficial. La viscosidad que se logre durante la formación del esmalte porcelánico desde sus componentes, determina la facilidad de escape de las burbujas de gas desprendidas en el proceso; si la viscosidad es alta y la cocción breve, las burbujas gaseosas no ocasionan dificultades, pero si el esmalte tiene una

viscosidad baja o la cocción es más prolongada las burbujas aparecen en él y pueden estallar en la superficie dejando cráteres de bordes ásperos.

Por efecto de la temperatura, cambia gradualmente la viscosidad de los materiales vítreos como es el caso de los esmaltes porcelánicos, lo que no ocurre y los distinguen de los materiales cristalinos que pasan a estado líquido en un rango corto de temperatura. Por la propia estructura de los esmaltes porcelánicos, es decir por su estructura irregular, los enlaces se rompen a diferentes temperaturas; empezando por los más débiles a bajas temperaturas, a medida que la temperatura aumenta, se van rompiendo más enlaces y la viscosidad del esmalte disminuye, la velocidad de cambio de la viscosidad depende fuertemente de la composición del esmalte, la cantidad de óxidos formadores dentro de la composición del esmalte determina la estabilidad de la red vítrea y por tanto influye en la viscosidad; así, si un esmalte se compone solamente de un óxido como el caso de SiO_2 , tendrá alta viscosidad.

La viscosidad depende también del tiempo durante el cual se somete a un esmalte porcelánico a temperatura de calentamiento; por lo tanto, se la puede regular con un adecuado ciclo de cocción y así lograr disminuir defectos y favorecer la adherencia.

1.1.1.4. COEFICIENTE DE DILATACIÓN.

El coeficiente de dilatación que caracteriza a los sólidos es el lineal; y se define como el aumento en la longitud, por unidad de longitud producido por el aumento de temperatura en 1°C . Su unidad es $^\circ\text{C}^{-1}$ y obedece a la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\Delta l_E}{l_o \Delta T} [^\circ\text{C}^{-1}]$$

[1]

Donde:

α = Coeficiente de dilatación [$^\circ\text{C}^{-1}$]

Δl_E	=	Variación de la longitud efectiva [μm]
l_0	=	longitud inicial de la probeta [μm] (50000 para todos los casos)
ΔT	=	Variación de la temperatura efectiva [$^{\circ}\text{C}$]

El cambio de la longitud se produce al exponer a un cuerpo al incremento de temperatura, como producto del aumento de la energía de vibración de cada uno de los átomos, la distancia entre los centros de estos aumenta y el sistema se dilata, este comportamiento no es igual en todos los sólidos, puesto que depende de la cristalinidad de cada uno de ellos, por lo que en algunos casos estos pueden dilatarse y en otros contraerse.

El coeficiente de dilatación en los esmaltes porcelánicos, permite la predicción de su adherencia con el metal, basándose en los valores de cada uno. Una diferencia muy grande entre coeficientes de dilatación de esmalte versus placa de acero conduce a defectos como ampollas, arrugado, cuarteo, descascarillado; y por tanto, problemas de adherencia.

La resistencia mecánica de una placa esmaltada aumenta si el esmalte se encuentra en un estado de baja compresión, es decir si posee un coeficiente de dilatación ligeramente menor que el acero. Para tener una idea, de valores, el coeficiente de dilatación lineal del acero a temperatura ambiente es aproximadamente $10 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$ y el del vidrio ordinario está alrededor de $9 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$; considerando siempre que, estos valores dependen de la composición del material usado.

1.1.1.5. RESISTENCIA A LA ACCIÓN QUÍMICA.

Se consideran dos tipos de ataque químico: por ácidos y por álcalis; y, la intensidad de éste depende del uso al que se destinen las piezas esmaltadas. El mecanismo de ataque ácido consiste en un intercambio iónico entre los H_3O^+ de la solución y los iones alcalinos existentes en los huecos del retículo de la red vítrea; aquí no hay destrucción de la red sino transferencia de iones; por tanto, se forma una fina capa de ácido silícico hidratado que se posiciona en la superficie de la capa de esmalte protegiéndolo de un ataque posterior; y, con el cambio de composición se disminuye el índice de refracción con

colores de interferencia. Este ataque puede minimizarse utilizando K_2O y Li_2O en lugar de Na_2O o sustituyendo los óxidos de álcalis de la composición del esmalte porcelánico, por SrO , BaO , MgO , PbO , ZnO y para no subir el punto de fusión por B_2O_3 .

En cuanto al ataque por álcalis y el ácido fluorhídrico, el principal problema radica en que descomponen o eliminan la sílice, compuesto fundamental del vidrio; por lo tanto, pueden desintegrar la estructura vítrea del esmalte.

Ataque por Acido Fluorhídrico:



El ataque alcalino es apreciable a $pH > 9$ y puede evitarse modificando la composición del esmalte porcelánico hacia un contenido bajo de boro y alto de alúmina o bien con presencia de Zr como una capa protectora de ZrO hidratado.

1.1.1.6. RESISTENCIA AL CHOQUE TÉRMICO.

Dependiendo del uso que se den a las placas esmaltadas, estas pueden estar sometidas a cambios más o menos bruscos de temperatura; por lo tanto se debe otorgar al esmalte cierta resistencia térmica, esto se logra adaptando el coeficiente de dilatación del esmalte.

Además el esmalte porcelánico tiene como característica ser ignífugo, lo que le da resistencia a altas temperaturas; siempre y cuando no se sobrepase su temperatura de ablandamiento, la que depende de la concentración de materiales fundentes en la composición.

1.2. SUPERFICIES DE ACERO RECUBIERTAS CON ESMALTE PORCELÁNICO. (13) a (18).

a) El acero.

El acero es una mezcla de hierro, carbono, y otros elementos metálicos (cromo, manganeso, molibdeno, tungsteno, níquel, vanadio, aluminio, etc.), o no metálicos (sílice, antimonio y nitrógeno.) Dependiendo de la composición del sistema y del procedimiento de elaboración, las propiedades magnéticas, mecánicas y químicas del acero son diferentes, clasificándolo de la siguiente manera:

Acero dulce o blando: Dúctil y maleable, utilizado en sustitución del hierro forjado para la elaboración de cadenas, filamentos, utensilios de cocina, electrodomésticos, etc. La industria de electrodomésticos, utiliza el acero dulce para la elaboración de cocinas y refrigeradoras, por las propiedades mencionadas.

Acero medio: Empleado en la elaboración de raíles, vigas y elementos estructurales.

Acero con alto contenido de carbono: Presenta propiedades mecánicas y magnéticas que le caracterizan y se utiliza en la construcción de piezas de motor, instrumentos quirúrgicos, navajas de afeitar, utensilios para trabajar metales y piedras.

Entre los aceros utilizados para esmaltar están el SAE 1010 y el SAE 1020; es decir, aceros que contienen entre 0.1 y 0.2 % de carbono.

b) El acero esmaltado.

El acero esmaltado combina las propiedades de resistencia mecánica y estabilidad dimensional propias del acero y del esmalte porcelánico frente a las más adversas condiciones ambientales. Entre otras, el esmalte proporciona al acero propiedades tales como:

- Dureza frente al rayado, escala MOHs entre 4-6, determinados según norma EN-101.
- Estabilidad de colores y brillo frente a la luz.

- Protección anticorrosiva y resistencia al desgaste en el tiempo.
- Resistencia química frente a detergentes y disolventes orgánicos.
- Resistencia a ácidos y bases en un rango de pH de 1 a 10, excluyendo el ácido fluorhídrico.
- Facilidad de limpieza.
- Esterilidad, sin aceptar el desarrollo de moho o bacterias.

Para lograr un acero esmaltado, en primer lugar se aplica una capa base, aportando la adherencia del recubrimiento al acero, seguidamente se aplica una capa de esmalte de cubierta que confiere al recubrimiento las propiedades estéticas de color, brillo, textura y las propiedades de resistencia química y mecánica adecuadas.

Las piezas de acero y de hierro colado esmaltadas tienen infinidad de usos sobre todo en artículos domésticos como bañeras, lavabos, tinas de máquinas lavadoras, refrigeradores, calentadores de agua, cocinas, etc. Además, en la industria, pueden usarse este tipo de esmaltados para calderas de cocción, cuencos de vacío y digestores, entre otros.

1.2.1. LIMPIEZA DE SUPERFICIES DE ACERO.

La limpieza de la superficie metálica a esmaltar, aumenta la tensión superficial, por lo tanto la adherencia con el esmalte y por esto es necesario eliminar todos los residuos de grasa, polvo u óxidos que puedan existir sobre su superficie.

Para lograr una buena limpieza existen diversos métodos que contemplan ataque químico y/o abrasión mecánica; pueden plantearse tres: método mecánico, método químico y método combinado.

Previo a la aplicación de cualquier método de limpieza, el desengrasado es indispensable, para lo que se usan desengrasantes que son disolventes como el alcohol isopropílico, la cetona, entre otros; siempre seguido del secado con materiales absorbentes para evitar que la corrosión se propague a una zona más amplia. También, la grasa superficial puede ser eliminada mediante el proceso de requemado; para lo que se calienta el metal al rojo

vivo con el fin de eliminar tensiones internas, y a su vez se logra que los aceites se quemem.

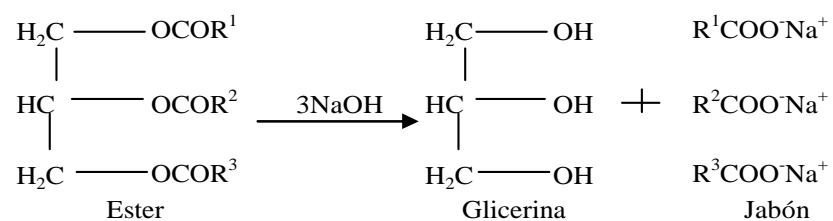
1.2.1.1. MÉTODO MECÁNICO.

Los contaminantes de las superficies de acero tales como pintura anterior, limallas, óxidos; entre otros, pueden ser eliminados por lijado, cepillado, chorro de arena, rascado o desbastado. Estos métodos son generalmente insuficientes puesto que dejan sobre la superficie restos de óxidos que interfieren en la adherencia a la hora del esmaltado.

En este método de limpieza se hace uso de herramientas eléctricas o manuales; en cualquiera de los casos, debe tenerse mucho cuidado de no pulir demasiado la placa de metal, puesto que se le quitará rugosidad disminuyendo la adherencia del esmalte al acero. Además, las placas limpiadas mecánicamente deben ser esmaltadas inmediatamente; puesto que, en la exposición al ambiente, los contaminantes y la humedad del aire hacen que la corrosión inicie.

1.2.1.2. MÉTODO QUÍMICO.

Este tipo de limpieza utiliza soluciones de álcali y jabón para quitar la grasa y la suciedad; y soluciones ácidas para eliminar el óxido. La composición de las soluciones de limpieza depende del tipo de contaminante que se desea remover; si se tratan de aceites vegetales, pueden saponificarse con el uso de una solución de álcali, según la siguiente reacción:



[3]

Para eliminar el óxido de la superficie del acero se utiliza una solución de ácido clorhídrico o sulfúrico; cuya acción se debe regular con la adición de un inhibidor como la hexametilentetramina, para proteger al metal. El uso de inhibidores no siempre es beneficioso puesto que dependiendo de la concentración y las circunstancias, puede ocasionar defectos de esmaltado o actuar como estimulador de la corrosión.

Para lograr la limpieza química del metal se realiza el descamado que consiste en calentar el metal en medio ácido; de manera que se produce una escama de óxido superficial que se remueve junto con los demás contaminantes que se encontraban originalmente en la placa. Las soluciones para remover la escama actúan sobre la superficie metálica con desprendimiento de hidrógeno en el metal.

1.2.1.3. MÉTODO COMBINADO.

Este método se basa en la combinación de los métodos mecánico y químico, con el fin de obtener una placa completamente limpia, y que a su vez posea la rugosidad adecuada para que el recubrimiento que se coloque sobre esta, se adhiera de la mejor manera.

Luego de este proceso, la placa debe ser lavada y secada inmediatamente para evitar su corrosión.

1.2.2. MÉTODOS DE APLICACIÓN DEL ESMALTE PORCELÁNICO.

Existen dos vías para aplicación del esmalte sobre metales: proceso húmedo y proceso seco.

1.2.2.1. PROCESO HÚMEDO.

Para lograr un esmalte en húmedo, se prepara una suspensión con el esmalte pulverizado y los aditivos correspondientes; en un molino de bolas

con agua se muele hasta conseguir la granulometría deseada. El sistema debe estar en constante agitación para evitar la sedimentación del esmalte y lograr su homogeneidad. Los aditivos constituyen materiales plásticos como arcilla, endurecedores como goma tragacanto, bórax, urea y otros como carbonatos, aluminatos y defloculantes como el ácido bórico.

Dentro de esta vía de aplicación en húmedo existen los métodos como: inmersión, pulverización, cortina continua y contacto.

- Método de aplicación por Inmersión.

Una vez preparada la suspensión, el material a esmaltar es sumergido en la suspensión del esmalte para luego ser escurrido, secado y enviado a cocción, como se muestra secuencialmente de izquierda a derecha en la Figura 1. El tiempo de residencia en la suspensión depende del tipo de metal, el acabado que se desea lograr y el uso destinado. Durante el escurrido, se logra retirar el exceso de esmalte por acción natural o forzada, se debe cuidar el contacto íntimo de la pieza con la suspensión, la eliminación del exceso sin formación de vacío y el ángulo de escurrido adecuado para disminuir defectos como corrugados, cráteres u olas. En el secado se elimina el agua con la que se preparó la suspensión y se logra por acción de aire caliente en una estufa a 110 °C. El esmalte aplicado por este método, antes de entrar a cocción, tiene el aspecto de polvo fino adherido a la superficie del metal.

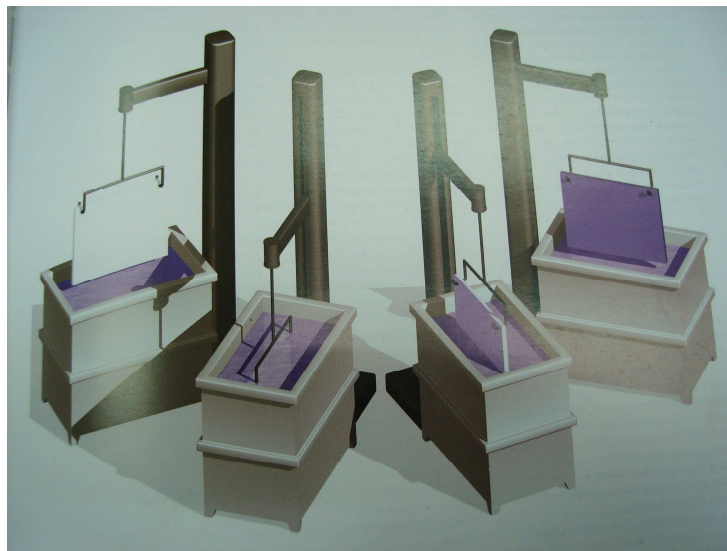


Figura 1: Foto secuencial del método de aplicación de esmalte porcelánico por inmersión

- Método de aplicación por pulverización.

En este método, el esmalte es rociado mediante una pistola neumática sobre la superficie de la pieza. Para la aplicación por este método, la suspensión debe cumplir con ciertas características como: viscosidad y densidad bajas y tamaño de partícula muy pequeño, con el objeto de facilitar el flujo de la suspensión y evitar la formación de flóculos que taponen la boquilla de la pistola.

Los problemas que presenta este método, son: la acumulación del esmalte en un solo sector de la pieza y el desperdicio de la suspensión; ya que, en superficies pequeñas gran parte de la suspensión es aplicada en la periferia, debido a la velocidad de salida y al diseño de la pistola neumática. Este proceso se ilustra en la Figura 2.

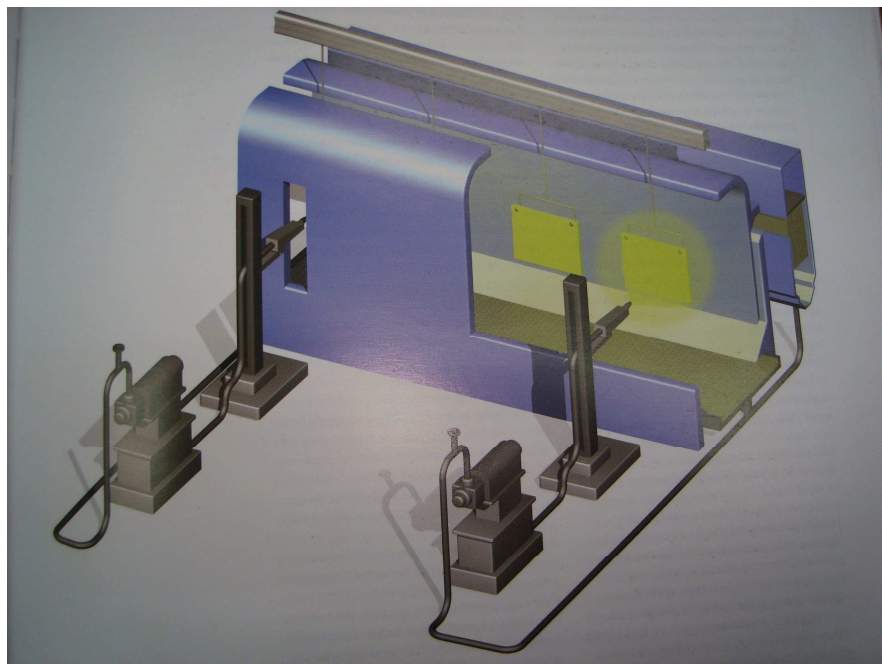


Figura 2: Foto del método de aplicación de esmalte porcelánico por pulverización.

- Método de aplicación por Cortina continua.

El principio para lograr aplicación por cortina continua consiste en bombear la suspensión hacia un distribuidor vertical y permitir que el esmalte fluya por acción de la gravedad, por lo que se requiere una suspensión de viscosidad alta, sin flóculos y con contenido elevado de sólidos.

1.2.2.2. PROCESO SECO.

En este tipo de proceso, se aplica directamente el esmalte seco sobre la placa de acero mediante espolvoreo o aplicación electrostática.

- Método de aplicación por espolvoreo.

Este método de aplicación consiste en pasar el esmalte por un tamiz y dejar caer sobre la superficie metálica hasta lograr una capa homogénea.

- Método de aplicación electrostática.

Este método consiste en la aplicación del esmalte seco con sus partículas cargadas electrostáticamente, sobre la superficie del metal que deberá poseer cargas de signo contrario y de mayor magnitud. El beneficio de este método es la eliminación total del agua en el proceso de esmaltado, evitando interferencias y corrosión. A su vez, presenta limitaciones en cuanto a la dificultad de cargar los materiales con baja conductividad y el requerimiento de tamaños de partícula muy pequeños. Para contrarrestar estas desventajas se puede hacer uso de aditivos que son fáciles de cargar electrostáticamente; pero causan defectos a la hora del esmaltado, para lograr el tamaño de partícula adecuado requiere de gran cantidad de energía.

1.2.3. DEFECTOS.

Los defectos que se encuentran comúnmente en las piezas de acero esmaltadas, se dan generalmente por una incorrecta limpieza de la superficie, por una inadecuada selección del material; es decir, la utilización de materias primas con pureza inadecuadada, o a su vez la selección errónea del metal que va a ser esmaltado con un determinado esmalte; incorrecta aplicación del esmalte, condiciones atmosféricas inapropiadas al momento de la aplicación o por la combinación de todas estas u otras causas. Los defectos más comunes que suelen presentarse en las superficies metálicas esmaltadas son:

1.2.3.1. BURBUJAS.

Este defecto se debe a la alta tensión superficial y alta viscosidad, presentada por el esmalte a la temperatura de maduración. Su aspecto puede variar, cuando el tamaño de la burbuja es significativo se logran detectar a simple vista como montículos de esmalte que encapsulan aire, gases o líquidos como se muestra en la Figura 3 (a), o como cráteres luego de que la burbuja estalla como en la Figura 3 (b), microscópicamente pueden observarse como esferas traslúcidas como aparecen en la Figura 3 (c).

Según la magnitud de la tensión superficial puede controlarse el apareamiento de burbujas; para valores bajos se favorece la eliminación de burbujas gaseosas durante la cocción, mientras que para valores elevados se favorece la absorción de burbujas durante el enfriamiento del vidrio.

Este defecto se aplica en los recubrimientos que están expuestos a ambientes húmedos o cuando existe contaminación entre capas, como por ejemplo, cuando han quedado residuos de reactivos producto de la limpieza, o aire atrapado.

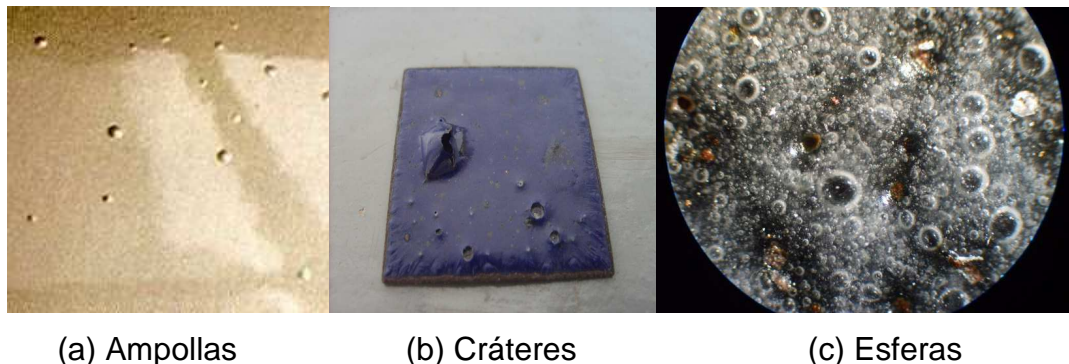


Figura 3: Fotos de defectos generados por burbujas en esmalte porcelánico.

1.2.3.2. ARRUGADO.

Este defecto es producido por acción de la tensión superficial del esmalte a la temperatura de ablandamiento, tiene la apariencia de enroscado en los

bordes de la pieza esmaltada, como se observa en la Figura 4 (a), aparece cuando la extensión superficial del esmalte es muy elevada, lo que conlleva a fuerzas de cohesión grandes que mantienen a las moléculas de esmalte juntas y la adhesión hacia la placa de metal se debilita.

1.2.3.3. CORRUGADO O ENROLLAMIENTO.

Este es un defecto de esmaltado que consiste en la formación de regiones irregulares sobre la superficie de los productos esmaltados, como se observa en la Figura 4 (b). El defecto se genera por la contracción que inicia antes de la cocción, la capa de esmalte se rompe y se separa; este tipo de fallas aparecen en esmaltes demasiado molidos o por aplicación sobre soportes sucios.

1.2.3.4. CUARTEADO O AGRIETADO.

Este es uno de los defectos más frecuentes en los esmaltes después de la cocción, la causa principal es la tensión generada entre el soporte y el esmalte por efecto de diferencias considerables entre los coeficientes de dilatación del soporte metálico y el esmalte porcelánico durante el enfriamiento. Este defecto puede apreciarse en la Figura 4 (c).

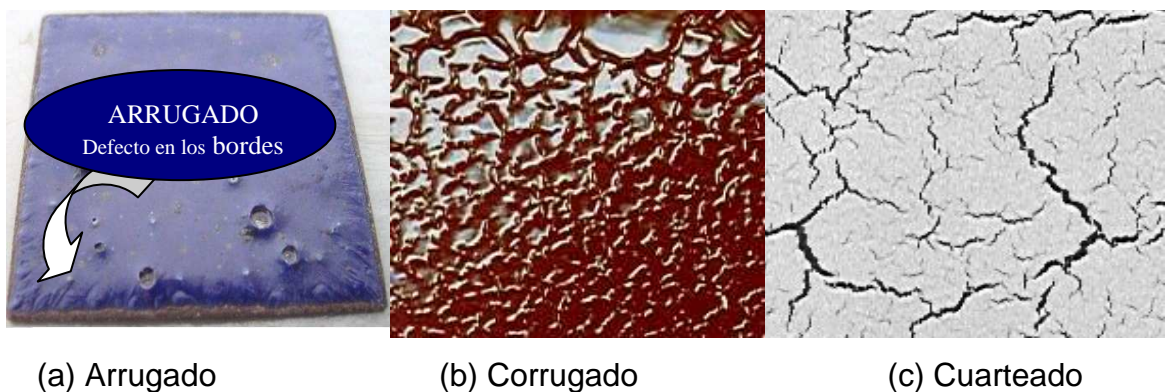


Figura 4: Fotos de defectos de esmaltado sobre superficies de acero dulce.

1.2.3.5. DESCASCARILLADO.

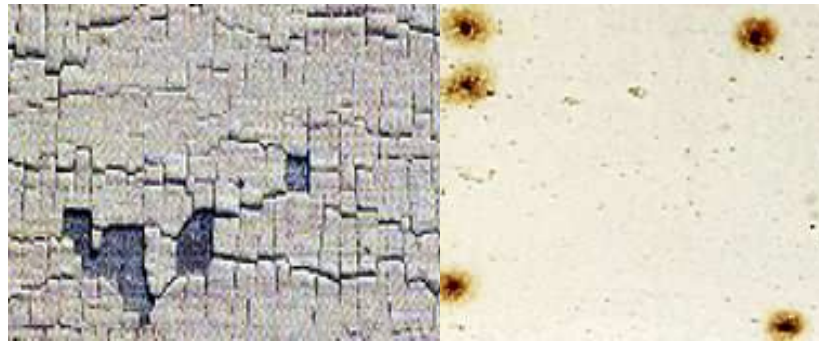
Este defecto aparece cuando el coeficiente de dilatación del esmalte es menor que el del metal. El esmalte al enfriarse queda bajo compresión y saltan fragmentos de él; ocurre con mayor frecuencia en las superficies de curvatura brusca y se conoce también como desconchado en los bordes, descortezado o saltado, un ejemplo de este defecto se observa en la Figura 5 (a) mostrada más adelante.

Otras causas de este defecto pueden ser: la incorrecta limpieza de la superficie metálica, los tiempos y temperatura de maduración inadecuados, o presencia de contaminación entre el esmalte y la placa.

Para reducir tanto el cuarteado como el descascarillado, contribuye notablemente el aplicar una adecuada curva de cocción; es decir, velocidades de calentamiento y enfriamiento perfectamente controladas.

1.2.3.6. DISCONTINUIDAD DE LA PELÍCULA.

Este tipo de defecto se identifica cuando la corrosión se presenta de forma puntual; como se muestra en la Figura 5 (b). La discontinuidad de la capa de recubrimiento se manifiesta en forma de poros y manchas de corrosión; causada por incompatibilidad del esmalte frente al soporte; esto es debido a la composición y método de aplicación, por una incorrecta aplicación del esmalte, uso de solventes inadecuados y falta de fluidez del esmalte.



(a) Descascarillado (b) Discontinuidad de la película.

Figura 5: Fotos de defectos por descascarillado y discontinuidad de la película en esmaltes porcelánicos.

1.3. PRUEBAS ESTANDARIZADAS PARA EL CONTROL DE CALIDAD DE SUPERFICIES DE ACERO ESMALTADO. (19) a (23).

Para lograr un buen nivel tecnológico en cualquier proceso es necesario realizar ensayos de control de calidad, desde la materia prima hasta el producto terminado.

La calidad de los esmaltes porcelánicos para recubrir acero dulce, se define a través de la aplicación de pruebas bajo condiciones extremas que dependen del uso para el que fueron diseñadas las piezas esmaltadas y que pretenden predecir la vida útil del producto; como es el caso de los paneles para electrodomésticos a las que se realizan pruebas en atmósfera salina con el objeto de simular la degradación en el tiempo, resistencia a ácidos y bases para simular reacciones frente al vinagre y productos de limpieza, entre otras. Las pruebas de control de calidad pueden ser físicas, químicas o relativas a la aplicación y se realizan basándose en normas internacionales como la ISO 4532 para determinación de resistencia al impacto, la norma UNI EN ISO 2178 para determinación del espesor de revestimientos, UNI ISO 4530 para determinación de resistencia al calor, entre muchas otras y sobre las cuales no ahondaremos. La determinación de la calidad también puede realizarse a través de los criterios internos de las industrias productoras de metal

esmaltado, como ECASA S.A. o Grupo Empresarial Franz Viegner; que, mantienen una base de ensayos a partir de patrones sobre los defectos más comunes para su proceso en particular, clasifican los productos en primera, segunda o tercera calidades mediante comparación visual.

A continuación se citan algunos ensayos para control de calidad de acero dulce esmaltado, los que son económicos, rápidos y con la precisión suficiente para modificar a brevedad los parámetros de producción y corregir defectos.

1.3.1. EVALUACIÓN DEL ASPECTO SUPERFICIAL.

El reporte del aspecto superficial es la primera evaluación que se hace a las piezas esmaltadas, los parámetros que no se deben evaluar son: brillo, aspecto mate, opacidad, blancura, etc. El examen visual puede reforzarse con controles instrumentales, por ejemplo, con espectrofotómetro para brillo y blancura y con microscopio para puntos y defectos.

1.3.2. EVALUACIÓN DEL ESPESOR DE LA CAPA DE ESMALTE.

Para lograr el espesor de la capa de esmalte, se utiliza un calibrador electrónico o manual; puede ser un micrómetro, con este equipo se toman valores del espesor de la placa esmaltada en diferentes puntos, el centro y los bordes, para obtener un valor promedio fiable.

La capa de esmalte para acero no debe ser demasiado gruesa puesto que puede llegar a romperse y hasta desprenderse del acero. Para una capa de fondo el espesor no debe ser mayor a 0.125 mm y, el espesor total de esmalte incluidas capa base y segunda capa no debe sobrepasar los 0.5 mm.

1.3.3. EVALUACIÓN DE LA ADHERENCIA DEL ESMALTE EN EL METAL.

Una vez cocida la película de esmalte, puede determinarse su adherencia por medio de rayadores o aparatos de tracción dinamométrica para verificar que es correcta ya que en caso contrario la resistencia de la placa esmaltada se verá seriamente afectada.

1.3.4. SUSCEPTIBILIDAD A LA ESCAMA DE PESCADO.

Escama de pescado es el término utilizado para describir una viruta de esmalte en forma de media luna, desprendida del producto esmaltado por acción de hidrógeno impregnado a través del acero, este defecto se muestra solamente a determinado tiempo después del esmaltado

Resistencia a cambios de temperatura. Esta prueba se hace especialmente para el caso de metal esmaltado que se utilizará en chimeneas o aparatos de cocción. Lo que se pretende es evaluar la estabilidad del esmalte a temperaturas elevadas calentándolo a la temperatura de operación planeada y luego enfriándolo rápidamente a temperatura ambiente, de esta manera se compara el resultado con una muestra antes del cambio térmico.

CAPÍTULO 2

2. . PARTE EXPERIMENTAL

La función de los esmaltes porcelánicos es recubrir y proteger de la corrosión química o del desgaste mecánico a superficies metálicas, y para obtener buenos resultados, es fundamental analizar el mayor o menor efecto de los componentes del esmalte que permiten adherencia entre el esmalte y el metal. Para esto, y considerando las propiedades que presentan el cobalto, manganeso y magnesio como agentes modificadores de la red vítrea, se han escogido sales que contienen estos elementos para estudiar el efecto que producen en la adherencia, en rangos de concentración entre 0,6 y 1% en peso para Óxido de Cobalto, alrededor del 0,6 % en peso para Óxido de Magnesio y alrededor de 2,5 % en peso de Óxido de Manganeso, como sugiere la bibliografía (2), (3).

Para el desarrollo del presente proyecto se toma como base la formulación del esmalte porcelánico E-7, lograda por la Ing. Jenny Aizaga en su proyecto de titulación (24), a la que, se agregan los agentes modificadores citados y se analizan los efectos en la adherencia sobre láminas de acero dulce proporcionadas por la empresa ECASA S.A.

Previo a la determinación de valores óptimos, se requiere realizar diversos procesos como son: obtención del esmalte, limpieza de las placas de acero y aplicación del esmalte.

- Obtención Del Esmalte Porcelánico.

Para la obtención del esmalte porcelánico se consideran diversos procedimientos como se detalla a continuación.

- a) Formulación del esmalte y dosificación de materias primas.

Se toma como base la fórmula molecular del esmalte E-7 (24), cuya dosificación de materias primas se muestra en la Tabla 2. Al listado de las materias primas presentado, se realizan los siguientes cambios: el óxido de boro por el ácido bórico, el cuarzo de la Mina de Misahualli por el de la Mina de Limón y el óxido de magnesio por los diferentes modificadores a prueba.

En esta parte es necesario recalcar que los modificadores realizan su acción dentro del esmalte en forma de óxidos, y por efecto de costos y disponibilidad de materias primas, se utilizan sales que contienen los metales a prueba: cobalto o manganeso que en la etapa de atronado se asume su transformación completa a óxidos de cobalto y manganeso respectivamente.

Tabla2: Dosificación de las materias primas del esmalte porcelánico E-7.

Materia Prima	Composición en peso (%)
Vidrio reciclado	64.11
Bórax	17.96
Oxido de Boro	4.98
Cuarzo Misahualli	12.29
Oxido de Magnesio	0.65

Se formulan 5 esmaltes porcelánicos, la dosificación de las materias primas se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Dosificación de las materias primas de esmaltes porcelánicos con magnesio, cobalto o manganeso.

Esmalte	Vidrio Reciclado %	Bórax %	Acido Bórico %	Cuarzo %	MgO %	CoSO ₄ % (*)	Co(NO ₃) ₂ % (**)	MnSO ₄ % (***)	MnCl ₂ %
EMg-1	56.90	15.93	15.68	10.91	0.58	-	-	-	-
ECoS-1	56.01	15.68	15.43	10.74	-	2.14	-	-	-
ECoN-1	55.97	15.67	15.42	10.73	-	-	2.71	-	-
EMnS-1	56.01	15.69	15.44	10.74	-	-	-	7.33	-
EMnC-1	56.20	15.73	15.49	10.78	-	-	-	-	6.18

(*) CoSO₄·7H₂O

(**) Co(NO₃)₂·6H₂O

(***) MnSO₄·4H₂O

b) Materias primas utilizadas.

Preparación de las materias primas. El vidrio de reciclaje a utilizar corresponde a envases transparentes de licor, los que se lavan con una solución de agua y detergente, dejando reposar en ella aproximadamente 6 horas para que todo residuo, como etiquetas, líquido sobrante, entre otros, sean completamente retirados. Se secan y someten a choque térmico para lo

que se calientan con ayuda de un mechero y se dejan caer bruscamente en agua fría; finalmente se muele y tamiza a través del tamiz 200# ASTM.

El cuarzo utilizado proviene de la Mina de Limón, previamente purificado molido y tamizado a través del tamiz 200# ASTM.

El bórax, el ácido bórico, el óxido de magnesio, el sulfato de manganeso, el cloruro de manganeso, el sulfato de cobalto y el nitrato de cobalto son reactivos químicos con grado analítico por lo que no requieren de ningún tratamiento previo a su uso.

Dosificación y mezcla de las materias primas. Para lograr la mezcla, se pesan las cantidades de cada materia prima seca y de tamaño de grano homogéneo, necesarias para lograr 40 g de esmalte y se homogeneizan mediante método de cuarteo.

c) Obtención del esmalte crudo.

Atronado. Para atronar el esmalte, se utiliza un crisol de cerámica refractaria de 70 cm³ de capacidad como los que se muestran en la Figura 6.



Figura 6: Foto de crisoles cerámicos para atronar vidrio.

El crisol debe cocerse previamente y poseer un agujero de aproximadamente 1cm de diámetro en su base para dejar fluir al esmalte.

El calentamiento y fusión de la mezcla de materias primas se lo realiza en el horno de atronado que se muestra en la Figura 7.



Figura 7: Foto de un Horno de atronado.

Procedimiento:

La mezcla de materias primas se deposita dentro del crisol, y éste en la cámara del horno. Se enciende el horno, se regula la llama hasta lograr buena combustión (coloración azul) y se espera alrededor de 1 hora hasta que la mezcla funde y fluya a través del orificio. Se recolecta el esmalte fundido en el recipiente que contiene agua fría, donde alcanza su máxima viscosidad, se lava con agua destilada y se seca en una estufa a 110°C por 1 hora.

El esmalte limpio, triturado y perfectamente seco se muele en un molino pulverizador mostrado en la Figura 8., y se tamiza a través de malla 200# ASTM ($\pm 75 \mu\text{m}$).



Figura 8: Foto de un Molino pulverizador.

- Preparación de la pieza a esmaltar.

Para esmaltar superficies de acero se requiere retirar cualquier residuo de grasas, óxidos y limallas.

Para todos los ensayos realizados en el presente proyecto se utilizan placas de acero dulce de 3 x 3 cm.

- a) Limpieza de superficies metálicas.

Para determinar el tratamiento con mejores resultados, se prueban varios métodos de limpieza:

Método de limpieza utilizado en ECASA. (25). El método aplicado por la empresa ECASA consta de los pasos que se reportan en la Tabla 4., y se adaptan los volúmenes a escala de laboratorio, ver Figura 9.

Tabla4: Proceso de limpieza de planchas de acero dulce utilizado en la empresa ECASA.

Paso	Etapas	Solución	Concentración En Peso (%)	T(° C)	t (min)
1	Desengrasado	Hidróxido de sodio	6.3	90	10
2	Decapado	Ácido Sulfúrico	6.8	65-70	5
3	Neutralizado	Bicarbonato de Sodio	0.8	65-70	1
4	Secado	Aire Caliente	-	100	-



Figura 9: Foto de baño alcalino en recipiente de polipropileno termostatzado.

Resultados:

Después de la limpieza las placas muestran coloración amarillenta y ausencia de brillo metálico, por lo tanto y tratando de mejorar los resultados, se hacen las siguientes modificaciones:

Se reduce el tiempo de residencia a 3 min. en el baño de decapado para proteger el metal del ataque ácido y en su lugar se aplica un tratamiento mecánico con un estropajo de fibra sintética utilizado generalmente para limpieza de vajillas, con el que se elimina la grasa superficial. Además, se elimina el baño de neutralización con el objeto de evitar la coloración amarillenta.

Con las modificaciones al método, los mejores resultados se obtienen en las placas sin baño de neutralización, aunque sin brillo metálico y con manchas de color negro en algunas zonas, pero siempre en menor proporción que en el tratamiento original.

Tratando de evitar la contaminación con los vapores generados por cada uno de los baños y tomando en cuenta la cantidad de reactivos utilizados, se descarta este método y se aplican otros para la limpieza de placas.

Método de limpieza para metales utilizado en el Centro de Investigación Aplicada a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional (26). Este método de limpieza se detalla por etapas en la Tabla 5.

Tabla 5: Proceso de limpieza de superficies de acero dulce utilizado en el CIAP.

Etapas	Solución	Tiempo de exposición
Desengrasado	Alcohol Isopropílico	2 a 3 minutos
Decapado	500ml HCl ($\rho=1.19$ g/ml) 3.5gr Hexametilentetramina 100ml H ₂ O	2 a 3 minutos
Lavado	Agua destilada	-
Secado	Aire caliente	1 a 2 minutos

Las placas limpias se almacenan en desecador para evitar su corrosión hasta el momento del esmaltado.

Resultados:

Las placas lavadas con este método presentan color y brillo metálico intenso pero, a las siguientes 24 horas, muestran manchas amarillas y rojas como evidencia de corrosión. Además, luego del esmaltado y cocción, aparecen defectos por burbujas, cuarteo y descascarillado.

Para disminuir los defectos y tratando de mantener las condiciones de la placa decapada por más tiempo, se realizan las siguientes modificaciones:

Se elimina el desengrasado con alcohol isopropílico, reemplazándolo por un tratamiento mecánico, utilizando lija de agua número 240, para proporcionar rugosidad adecuada que facilite la adherencia entre el esmalte y la superficie. Se enjuagan las placas en agua potable para retirar los residuos luego del desengrasado. Se extiende el proceso de decapado a dos etapas, la primera con reposo de las placas de 2 a 3 min. en solución de HCl de reciclaje y la segunda el mismo tiempo en solución limpia de HCl, se elimina el óxido superficial con ayuda de un cepillo para dientes en la segunda etapa de decapado.

Las placas luego de las modificaciones del tratamiento, presentan brillo y color metálico intenso sin manchas ni rastro de corrosión, sus características permanecen inalterables aproximadamente 3 semanas. Luego del esmaltado y cocción presentan menor porcentaje de defectos, solamente con apareamiento de algunas burbujas. Por lo tanto, de aquí en adelante se aplica el método con todas sus modificaciones para el tratamiento de las placas a esmaltar, al que se denomina “método combinado”.

b) Aplicación del esmalte.

La aplicación del esmalte se realiza a través del método seco para lo que:

- Se pesan alrededor de 0.8 g de esmalte pulverizado y seco (27).
- Se espolvorea el esmalte sobre la placa de acero dulce limpia y seca con ayuda de un tamiz malla 200# ASTM, como se muestra en la Figura 10.
- Se pesa el residuo disperso fuera de la superficie de la placa.
- Por diferencia de pesos inicial y de residuo se determina la cantidad aproximada de esmalte depositado sobre la superficie de la placa.



Figura 10: Foto de aplicación de esmalte porcelánico por método de espolvoreo.

2.1. DETERMINACIÓN DE LOS VALORES ÓPTIMOS DE TEMPERATURA, TIEMPO DE MADURACIÓN Y ESPESOR DE UN ESMALTE PORCELÁNICO QUE CONTIENE COBALTO, MANGANESO O MAGNESIO.

Para la determinación de los valores óptimos de temperatura y tiempo de maduración y del espesor de la capa de esmalte, se caracterizan las placas esmaltadas preparadas, a través del porcentaje de superficie metálica cubierta por el esmalte, la homogeneidad en el color y en el espesor de la capa y los defectos por manchas, rajaduras y burbujas.

- Determinación del ciclo de cocción.

Se aplica inicialmente el ciclo de cocción reportado en la referencia (28) y, que se detalla en la Tabla 6.

Tabla 6: Ciclo de cocción guía para pruebas preliminares.

Etapa	T (° C)	t (min.)
Calentamiento	20- 850	18.5
Maduración	850	15
Enfriamiento	850 – Tamb ^(*)	1440 (24h)

Tamb^(*)= temperatura ambiente

Como prueba preliminar se cuece el esmalte E-7 preparado según la dosificación de la Tabla 2 y utilizando para la cocción el mismo equipo de la referencia (mufla), referencia (28).

Resultados:

Superficie cubierta: 20%
 Homogeneidad en el espesor: 0%
 Homogeneidad de color: 20%
 Presencia de fallas: Esmalte degradado (carbonizado) 80%
 Corrosión 80%
 Esmalte no fundido 20%

Presentan coloración blanca en un 20%, sin brillo. Los resultados se evidencian en la Figura 11.

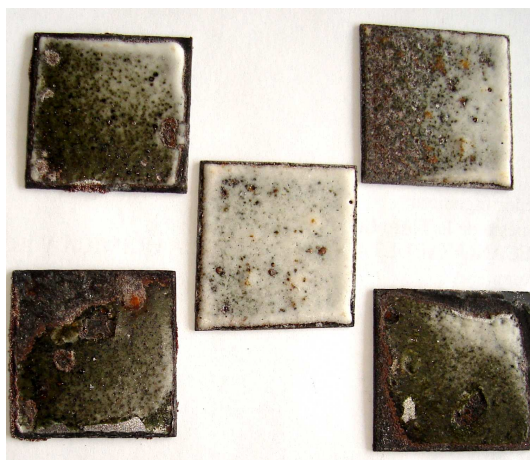


Figura 11: Foto de lacas esmaltadas con E-7 y ciclo de cocción de la Tabla 6.

Al no lograr reproducir los resultados reportados en referencia (24) se procede a variar el ciclo de cocción del esmalte base EMg-1, ver Tabla 3, también se cambia el equipo de calentamiento utilizado en la cocción por un horno programable con las siguientes especificaciones, y que se muestra en la Figura 12:

Marca; Nobertherm
Modelo: Supertherm HT 16/16
Serie: 153831
Temp. máx: 1600 °C
Temp. Mín; 25° C
Dimensiones de la cámara:
Altura: 260 mm
Ancho: 200 mm
Profundidad: 300mm



Figura 12: Foto del horno programable. Tablero de control (izquierda), cámara (derecha).

Para determinar el ciclo de cocción óptimo con el que se continúa la experimentación, se realizan algunas pruebas de esmaltado para el EMg-1:

Ciclo de cocción 1.

Las condiciones de temperatura se mantienen como el ciclo de cocción guía, se eleva el tiempo de calentamiento a 90 min para lograr que el esmalte funda completamente. El ciclo de cocción aplicado se reporta en la Tabla 7.

Tabla 7: Ciclo de cocción 1.

Etapa	T (° C)	T (min.)
Calentamiento	20- 850	90
Maduración	850	15
Enfriamiento	850 – Tamb ^(*)	1440 (24h)

Tamb^(*)= temperatura ambiente

Resultados:

Superficie cubierta: 80% (ver Foto 13)
 Homogeneidad en el espesor: 0%
 Homogeneidad de color: 100%
 Presencia de fallas: Esmalte degradado 100%
 Corrosión 20%

Placas en color negro con resultados evidentes en la Figura 13.

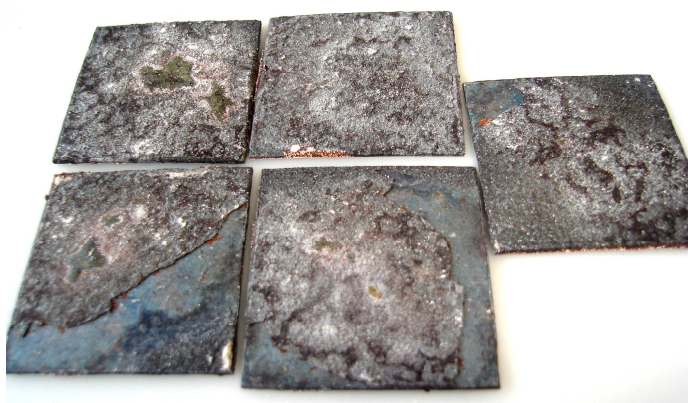


Figura 13: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 1.

Ciclo de cocción 2

Al obtener placas con esmalte totalmente carbonizado, se disminuye la temperatura de maduración a 800°C, el tiempo de calentamiento se baja a la

mitad del tiempo en el ciclo anterior; el tiempo de maduración se eleva en 5 unidades con el fin de no obtener esmalte sin fundir y el enfriamiento se realiza en 2 etapas con el objeto de que las placas adquieran propiedades de vidrio. El ciclo de cocción aplicado se reporta en la Tabla 8.

Tabla 8: Ciclo de cocción 2.

Etapa	T (° C)	t (min)
Calentamiento	40-800	45
Maduración	800	20
Enfriamiento	800 - 650	10
	650 - 40	1440 (24h)

Resultados:

Superficie cubierta: 80%

Homogeneidad en el espesor: 80%

Homogeneidad de color: 50%

Presencia de fallas: Bordes degradados (carbonizado) 20%

Corrosión 20%

Esmalte sin fundir 50%

Burbujas 50%

Manchas blancas 50%

Placas de color verde sin brillo como se observa en la Figura 14.

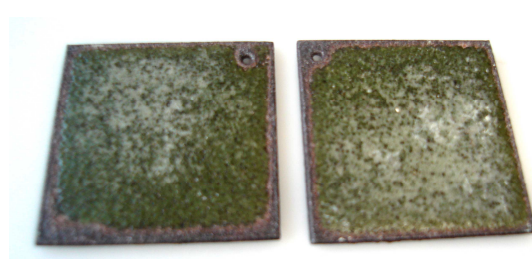


Figura 14: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 2.

Ciclo de cocción 3

Debido a los resultados de la prueba anterior, y luego de la revisión bibliográfica, se decide mantener la temperatura de maduración de

referencia (850° C), para que el esmalte pueda fundir completamente, además se baja el tiempo de maduración a 4 min., ya que en la bibliografía se encuentra que para esmaltes porcelánicos los tiempos de maduración son cortos y van de 3.5 a 4 min. (29).

El ciclo de cocción aplicado se reporta en la Tabla 9.

Tabla 9: Ciclo de cocción 3.

ETAPA	T (°C)	t (min.)
Calentamiento	40-850	40
Maduración	850	4
Enfriamiento	850-650	10
	650-40	40

Resultados:

Superficie cubierta: 60%
 Homogeneidad en el espesor: 60%
 Homogeneidad de color: 60% Verde
 Presencia de fallas: Bordes degradados (carbonizado) 40%
 Corrosión 40%
 Burbujas 40%

Aspecto vítreo y brillante.

Los resultados se muestran en la Figura 15.

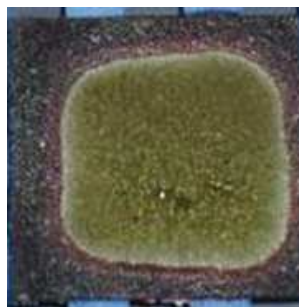


Figura 15: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 3.

Ciclo de cocción 4

De acuerdo con los resultados de la prueba 3, respecto a la superficie recubierta, se baja la temperatura de maduración a 830° C, para evitar la carbonización del esmalte en los bordes de la placa. El ciclo de cocción aplicado se reporta en la Tabla 10.

Tabla 10: Ciclo de cocción 4.

ETAPA	T (°C)	t (min)
Calentamiento	40-830	40
Maduración	830	4
Enfriamiento	830-650	10
	650-40	40

Resultados:

Superficie cubierta: 70%
 Homogeneidad en el espesor: 70%
 Homogeneidad de color: 70%
 Presencia de fallas: Bordes degradados (carbonizado) 30%
 Corrosión 30%
 Burbujas 30%

Presentan color verde de aspecto vítreo y brillante

Los resultados se observan en la Figura 16.



Figura 16: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 4

Ciclo de cocción 5

Los resultados de la prueba 4, nos permiten visualizar que la disminución de la temperatura de maduración es acertada, ya que la degradación de los

bordes es en menor proporción que en la prueba 3. Por lo que se disminuye la temperatura de maduración a 810° C. El ciclo de cocción aplicado se reporta en la Tabla 11.

Tabla 11: Ciclo de cocción 5.

ETAPA	T (°C)	t (min)
Calentamiento	40-810	40
Maduración	810	4
Enfriamiento	810-650	10
	650-40	40

Resultados:

Superficie cubierta: 80%
 Homogeneidad en el espesor: 80%
 Homogeneidad de color: 80%
 Presencia de fallas: Esmalte degradado (carbonizado) 20%
 Corrosión 20%
 Burbujas 20%

Placas de color verde de aspecto vítreo y brillante.

Los resultados se observan en la Figura 17.

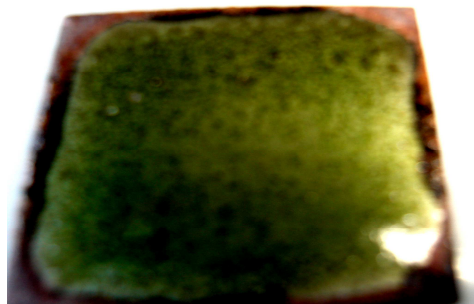


Figura 17: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 5.

Ciclo de cocción 6

Para disminuir la degradación de los bordes y reducir la presencia de burbujas en la superficie de las placas, se aumenta el tiempo de calentamiento, ya que a 810° C se ha logrado el mayor porcentaje de superficie cubierta. El ciclo de cocción se reporta en la Tabla 12

Tabla 12: Ciclo de cocción 6.

ETAPA	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40-810	120
Maduración	810	4
Enfriamiento	810-650	10
	650-40	120

Resultados:

Superficie cubierta: 100%
 Homogeneidad en el espesor: 100%
 Homogeneidad de color: 100%
 Presencia de fallas: Burbujas 10%
 Placas de color verde sin brillo metálico.
 Los resultados se observan en la Figura 18.

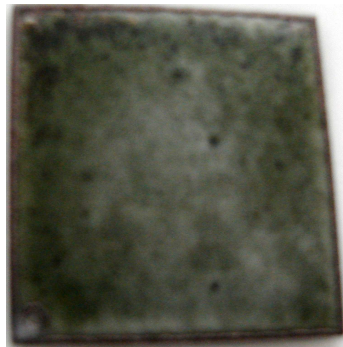


Figura 18: Foto de placas esmaltadas con EMg-1 y Ciclo de cocción 6.

Este ciclo de cocción, en lo que corresponde a las velocidades de calentamiento y enfriamiento se toma como base para continuar el estudio del presente trabajo.

2.1.1. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN.

Se diseñan ciclos de cocción para aplicarlos a las placas de acero recubiertas con esmaltes que en su composición química contienen cada uno de los óxidos modificadores, y cuya influencia sobre la adherencia de las dos fases

se desea estudiar. Los procesos comunes aplicados a todos los esmaltes preparados son:

Limpieza de la placa: Método combinado

Aplicación de esmalte: Método por espolvoreo

Cantidad de esmalte sobre la placa de acero: 0.8 g

El ciclo de cocción aplicado para el estudio de temperatura de maduración se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13: Ciclo de cocción para determinación de temperatura de maduración.

ETAPA	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- T_M	120
Maduración	T_M	4
Enfriamiento	$T_M - 650$	10
	650-40	120

T_M = Temperatura de maduración




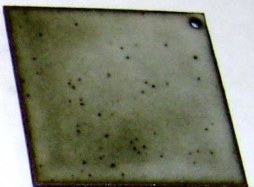




2.1.1.1. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN DE ESMALTES CON Mg.

Las placas recubiertas con el esmalte EMg-1 se someten al ciclo de cocción dado en la Tabla 13. Las temperaturas de maduración alcanzadas son: 750, 770, 790, 800, 810, 830, 840 y 850°C.

Resultados:

Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 14.

Tabla 14: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte EMg-1.

T_M ° C	Evaluación	Foto
750	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 90% Fallas: Manchas blancas 70%, manchas negras 10%, y burbujas 10%	
770	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 90% Fallas: Manchas Blancas 90%	
790	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 90% Fallas: Manchas blancas 20%, manchas negras 10%, burbujas 10%	
800	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 80% Fallas: Manchas blancas 80%, manchas negras 10%, Burbujas 10%	
810	Superficie cubierta: 80% Capa de esmalte: Homogénea 80% Fallas: Manchas blancas 10% Burbujas 8% Bordes degradados 20%	
830	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogénea 90% Fallas: Manchas blancas 50% Manchas negras 50% Burbujas 20%	
840	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 100% Fallas: Manchas bancas 10% Manchas negras 10% Burbujas 10%	
850	Superficie cubierta: 80% Capa de esmalte: Homogénea 80% Fallas: Manchas negras 40% Burbujas 40% Degradación de bordes 20%	

La temperatura de maduración a la que mejores resultados presenta el esmalte EMg-1 es 840°C.






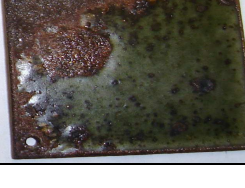
2.1.1.2. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN DE ESMALTES CON Mn.

Las placas recubiertas con el esmalte EMnC-1 se someten al ciclo de cocción dado en la Tabla 13. Las temperaturas de maduración analizadas son: 740, 760, 780, 800, 810 y 830°C.

Resultados:

Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 15.

Tabla 15: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte EMnC-1.

T_M ° C	Evaluación	Foto
740	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Irregular 80% Fallas: Ampollas 30%	
760	Superficie cubierta: 70% Capa de esmalte: Homogéneo 70% Fallas: Corrosión 30%	
780	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Irregular 50% Fallas: Ampollas 50%	
800	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 70% Fallas: Manchas negras 30% Burbujas 30%	
810	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Irregular 80% Fallas: Mancha negras 80% Burbujas 80%	
830	Superficie cubierta: 50% Capa de esmalte: Homogénea 50% Fallas: Bordes degradados 50% Corrosión 50% Manchas negras 50%	

Debido a los malos resultados obtenidos, se descarta el esmalte EMnC-1 para continuar con la experimentación.

Para placas recubiertas con el esmalte EMnS-1 se aplica el ciclo de cocción mostrado en la Tabla 13 y las Temperaturas de maduración analizadas son: 740, 760, 780, 800, 810, 830, 840 y 850°C.

Resultados:

Los resultados se reportan en la Tabla 16.

Tabla 16: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte EMnS-1.




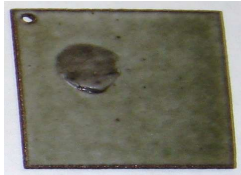




T_M (° C)	Evaluación	Foto
740	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Irregular 100% Fallas: Manchas negras 50% Burbujas 80% Corrosión 80%	
760	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Irregular 80% Fallas: Manchas blancas 50% Burbujas 50% Ampollas 30%	
780	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Irregular 80% Fallas: Manchas blancas 80% Manchas negras 20% Burbujas 60% Ampollas 30%	
800	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 80% Fallas: Manchas blancas 50% Manchas negras 40% Burbujas 20%	
810	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 100% Fallas: Manchas blancas 10% Manchas negras 10% Burbujas 10%	

Tabla 16: Continuación...

T_M (° C)	Evaluación	Foto
830	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 100% Fallas: Manchas blancas 30% Manchas negras 30% Burbujas 30%	
840	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 100% Fallas: Manchas blancas 5% Manchas negras 5% Burbujas 10%	
850	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 100% Fallas: Manchas blancas 50% Manchas negras 30% Burbujas 50% Bordes degradados 10%	

La temperatura de maduración a la que mejores resultados presenta el esmalte EMnS-1 es 840°C.

2.1.1.3. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN DE ESMALTES CON Co.

Las placas recubiertas con el esmalte ECoS-1 se someten al ciclo de cocción dado en la Tabla 13. Las temperaturas de maduración analizadas son: 750, 760, 770, 790, 800, 810, 830, 840 y 850°C.

Resultados:

Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte ECoS-1.






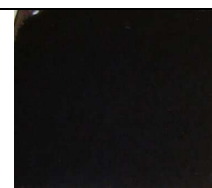


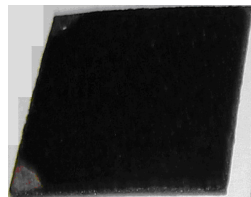
T_M (° C)	Evaluación	Foto
750	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 100% Fallas: Manchas negras 20%	
760	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogénea 90% Fallas: Manchas negras 40% Burbujas 30%	
770	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 100% Fallas: Manchas negras 10%	
790	Superficie cubierta: 70% Capa de esmalte: Homogénea 70% Fallas: Manchas negras 40% Burbujas 30% Corrosión 30%	
800	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogénea 100% Fallas: Manchas negras 50%	
810	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Fallas: Manchas negras 60% Burbujas 60% Bordes degradados 10%	
830	Superficie cubierta: 100% Capa de esmalte: Homogéneo 100% Fallas: Manchas negras 70% Burbujas 70%	
840	Superficie cubierta: 70% Capa de esmalte: Homogéneo 70% Fallas: Manchas negras 80% Burbujas 80% Bordes degradados 30%	

Tabla 17: Continuación...

T_M (° C)	Evaluación	Foto
850	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Fallas: Manchas negras 90% Burbujas 90% Bordes degradados 20%	

La temperatura de maduración a la que mejores resultados presenta el esmalte ECoS-1 es 770°C.

Las placas recubiertas con el esmalte ECoN-1 se someten al ciclo de cocción dado en la Tabla 13. Las temperaturas de maduración analizadas son: 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 810, 830, 840 y 850° C.

Resultados:

Los resultados se reportan en la Tabla 18.

Tabla 18: Estudio de la Temperatura de Maduración del esmalte ECoN-1.

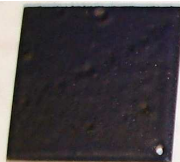









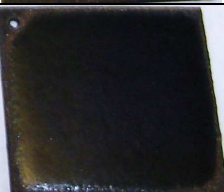
T_M (° C)	Evaluación	Foto
740	Superficie cubierta: 86% Capa de esmalte: Homogéneo 80% Fallas: Manchas negras 60% Burbujas 60%	
750	Superficie cubierta: 88% Capa de esmalte: Homogéneo 80% Fallas: Manchas negras 20%	
760	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 80% Fallas: Manchas negras 50% Burbujas 30% Ampollas 20%	
770	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Fallas: Manchas negras 10%	

Tabla 18: Continuación...

780	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	70% Irregular 70% Manchas negras 60% Burbujas 10%	
790	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	87% Homogénea 87% Manchas negras 60%	
800	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	87% Homogénea 87% Manchas negras 20%	
810	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	85% Homogénea 85% Manchas negras 80%	
830	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	82% Homogénea 82% Manchas negras 90%	
840	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	84% Homogénea 84% Manchas negras 85%	
850	Superficie cubierta: Capa de esmalte: Fallas:	80% Homogénea 80% Manchas negras 75%	

La temperatura de maduración a la que mejores resultados presenta el esmalte ECoN-1 es 750°C.

2.1.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN.

Para los ciclos de cocción diseñados con las temperaturas de maduración que mejores resultados reportan, se procede a la determinación del tiempo

de maduración para cada esmalte. Los procesos comunes aplicados a todos los esmaltes preparados son:

Limpieza de la placa: Método combinado

Aplicación de esmalte: Método por espolvoreo

Cantidad de esmalte sobre la placa de acero: 0.8 g

2.1.2.1. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN DEL ESMALTE EMg-1.

En las placas recubiertas con el esmalte EMg-1, se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 19, y los tiempos de maduración a prueba son: 2, 3, 4 y 5 min.

Tabla 19: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte EMg-1.

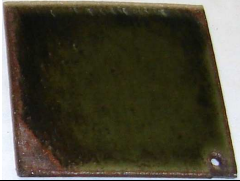
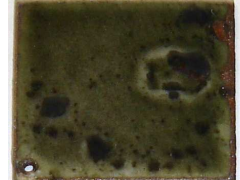


Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 840	120
Maduración	840	t_M
Enfriamiento	840-650	10
	650-40	120

t_M : tiempo de maduración

Resultados:

Los resultados se reportan en la Tabla 20.

Tabla 20: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte EMg-1.

t_M (min.)	Evaluación	Foto
2	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Fallas: Manchas negras 40% Burbujas 50%	
3	Superficie cubierta: 75% Capa de esmalte: Homogéneo 75% Fallas: Manchas negras 50% Burbujas 20%	
4	Superficie cubierta: 95% Capa de esmalte: Homogéneo 95% Fallas: Manchas negras 3% Burbujas 3%	
5	Superficie cubierta: 70% Capa de esmalte: Homogéneo 70% Fallas: Manchas negras 60% Burbujas 60%	

El análisis de los resultados reportados en la Tabla 20 deja ver que con 4 min. de tiempo de maduración se logran los mejores resultados.

2.1.2.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN DEL ESMALTE EMnS-1.

En las placas recubiertas con el esmalte EMnS-1, se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 21., y los tiempos de maduración a prueba son: 2, 3, 4 y 5 min.

Tabla 21: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte EMnS-1.


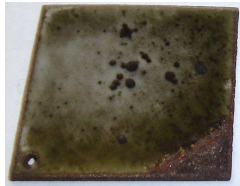


Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 840	120
Maduración	840	t _M
Enfriamiento	840-650	10
	650-40	120

t_M: tiempo de maduración

Resultados:

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 22.

Tabla 22: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte EMnS-1.

t _M (min.)	Evaluación	Foto
2	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Fallas: Manchas 25% Burbujas 60%	
3	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Fallas: Manchas 10% Burbujas 30% Bordes degradados 15% Corrosión 15%	
4	Superficie cubierta: 83% Capa de esmalte: Homogéneo 83% Fallas: Manchas 10% Burbujas 30% Bordes degradados 17% Corrosión 17%	
5	Superficie cubierta: 80% Capa de esmalte: Homogéneo 80% Fallas: Manchas 40% Burbujas 40% Bordes degradados 20% Corrosión 20%	

El análisis de los resultados reportados en la Tabla 22 deja ver que con 4 min. de tiempo de maduración se logran los mejores resultados.

2.1.2.3. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN DEL ESMALTE ECoS-1.

En las placas recubiertas con el esmalte ECoS-1, se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 23, y los tiempos de maduración a prueba son: 2, 3, 4 y 5 min.

Tabla 23: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte ECoS-1.


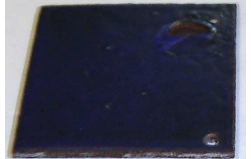


Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 770	120
Maduración	770	t _M
Enfriamiento	770-650	10
	650-40	120

t_M: tiempo de maduración

Resultados:

Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 24.

Tabla 24: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte ECoS-1.

t _M (min)	Evaluación	Foto
2	Superficie cubierta: 87% Capa de esmalte: Irregular 40% Fallas: Manchas 30% Burbujas 40% Ampollas 40%	
3	Superficie cubierta: 87% Capa de esmalte: Homogéneo 87% Fallas: Manchas 50% Burbujas 30%	
4	Superficie cubierta: 87% Capa de esmalte: Homogéneo 87% Fallas: Manchas 30%	
5	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Irregular 85% Fallas: Manchas 80% Burbujas 30%	

El análisis de los resultados reportados en la Tabla 24 deja ver que con 4 min. de tiempo de maduración se logran los mejores resultados.

2.1.2.4. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN DEL ESMALTE ECoN-1.

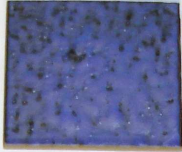


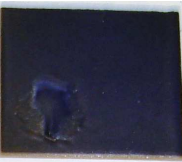
En la Tabla 25, se muestra el ciclo de cocción utilizado y los tiempos de maduración analizados son: 2, 3, 4 y 5 min.

Tabla 25: Ciclo de cocción para determinación de tiempo de maduración del esmalte ECoN-1.

Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 750	120
Maduración	750	t_M
Enfriamiento	750-650	10
	650-40	120

t_M : tiempo de maduración

Tabla 26: Estudio del Tiempo de Maduración del esmalte ECoN-1.

t_M (min)	Evaluación	Foto
2	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Irregular 90% Fallas: Manchas 10% Burbujas 15%	
3	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Fallas: Manchas 10%	
4	Superficie cubierta: 88% Capa de esmalte: Homogéneo 88% Fallas: Manchas 20%	
5	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Fallas: Manchas 10% Burbujas 10% Ampollas 10%	

Resultados:

Los resultados se muestran en la Tabla 26; donde, se puede ver que con 3 min. de tiempo de maduración se logran los mejores resultados.

2.1.3. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LA CAPA DE ESMALTE.

Debido al método de aplicación de la capa de esmalte, espolvoreo, no es posible depositar un espesor predeterminado, por lo que, se analiza la cantidad del esmalte depositado sobre la placa. Para conocer el espesor se esmalta la placa de acero y luego de la cocción se mide con un calibrador, el espesor en los bordes y en el centro para lograr un valor promedio del espesor de la placa esmaltada. A este valor se le resta el de la placa limpia y así se tiene el de la capa de esmalte, un ejemplo se muestra en la Tabla 27 y los datos para los cálculos se encuentran en el Anexo 2.

Tabla 27: Espesor promedio de la capa de esmalte EMg-1 con 0,6g de esmalte crudo.

Espesor promedio (mm)	
Placa esmaltada	1,109
Placa lavada	0,743
Esmalte	0,366

2.1.3.1. ESTUDIO DEL ESPESOR DE LA CAPA DEL ESMALTE EMg-1.

En las placas recubiertas con el esmalte EMg-1, se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 28. y las cantidades de esmalte crudo depositado en las placas son: 0,6; 0,7; 0,8 y 0,9 g.





Tabla 28: Ciclo de cocción del esmalte EMg-1.

Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 840	120
Maduración	840	4
Enfriamiento	840-650	10
	650-40	120

Resultados:

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29: Estudio del espesor del esmalte EMg-1.

Cantidad de esmalte (g)	Evaluación	Foto
0,6	Superficie cubierta: 95% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Espesor promedio: 0,366 mm Fallas: Manchas 85% Burbujas 50% Bordes degradados 5% Corrosión 5%	
0,7	Superficie cubierta: 98% Capa de esmalte: Homogéneo 98% Espesor promedio: 0,387 mm Fallas: Manchas 50% Burbujas 50%	
0,8	Superficie cubierta: 95% Capa de esmalte: Homogéneo 95% Espesor promedio: 0,405 mm Fallas: Manchas negras 3% Burbujas 3%	
0,9	Superficie cubierta: 70% Capa de esmalte: Homogéneo 70% Espesor promedio: 0,465 mm Fallas: Manchas negras 60% Burbujas 60%	

El análisis de los resultados reportados en la Tabla 29 deja ver que con 0,8g. de esmalte crudo de EMg-1 se logran los mejores resultados.

2.1.3.2. ESTUDIO DEL ESPESOR DE LA CAPA DEL ESMALTE EMnS-1.

A las placas recubiertas con el esmalte EMnS-1, se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 30, y las cantidades de esmalte crudo depositado en las placas son: 0,6; 0,7; 0,8 y 0,9 g.

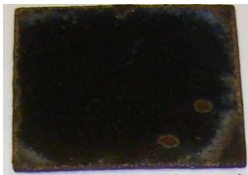
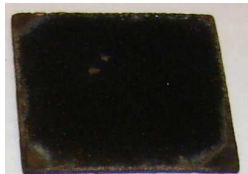

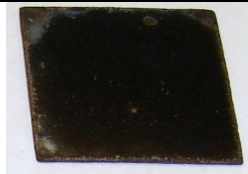
Tabla 30: Ciclo de cocción del esmalte EMnS-1.

Etapas	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 840	120
Maduración	840	4
Enfriamiento	840-650	10
	650-40	120

Resultados:

Los resultados se reportan en la Tabla 31; donde, se puede ver que con 0,8g. de esmalte crudo de EMnS-1 se logran los mejores resultados.

Tabla 31: Estudio del espesor del esmalte EMnS-1.

Cantidad de esmalte (g)	Evaluación	Foto
0,6	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Espesor promedio 0,329 mm Fallas: Manchas 20% Burbujas 3% Bordes degradados 15% Corrosión 15%	
0,7	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Espesor promedio 0,354 mm Fallas: Manchas 10% Burbujas 20% Bordes degradados 10% Corrosión 10%	
0,8	Superficie cubierta: 98% Capa de esmalte: Homogéneo 98% Espesor promedio: 0,361mm Fallas: Manchas 5% Burbujas 20% Bordes degradados 2% Corrosión 2%	
0,9	Superficie cubierta: 95% Capa de esmalte: Homogéneo 95% Espesor promedio: 0,380 mm Fallas: Manchas 10% Burbujas 30% Bordes degradados 5% Corrosión 5%	

2.1.3.3. ESTUDIO DEL ESPESOR DE LA CAPA DEL ESMALTE ECoS-1.

A las placas recubiertas con el esmalte ECoS-1; se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 32, y las cantidades de esmalte crudo depositado en las placas son: 0,6; 0,7; 0,8 y 0,9 g.


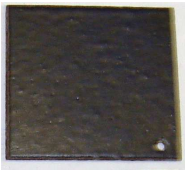


Tabla 32: Ciclo de cocción del esmalte ECoS-1.

Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 770	120
Maduración	770	4
Enfriamiento	770-650	10
	650-40	120

Resultados:

Los resultados se reportan en la Tabla 33.

Tabla 33: Estudio del espesor del esmalte ECoS-1.

Cantidad de esmalte (g)	Evaluación	Foto
0,6	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Espesor promedio: 0,276 mm Fallas: Manchas 70% Burbujas 40% Esmalte degradado 60%	
0,7	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Homogéneo 85% Espesor promedio: 0,320 mm Fallas: Manchas 50% Burbujas 40% Esmalte degradado 50%	
0,8	Superficie cubierta: 87% Capa de esmalte: Homogéneo 87% Espesor promedio: 0,385 mm Fallas: Manchas 30% Burbujas 30% Esmalte degradado 10%	
0,9	Superficie cubierta: 80% Capa de esmalte: Homogéneo 80% Espesor promedio: 0,388 mm Fallas: Manchas 30% Burbujas 30% Esmalte no fundido 80%	

El análisis de los resultados reportados en la Tabla 33 deja ver que con 0,8 g. de esmalte crudo de ECoS-1 se logran los mejores resultados.

2.1.3.4. ESTUDIO DEL ESPESOR DE LA CAPA DEL ESMALTE ECoN-1.

A las placas recubiertas con el esmalte ECoN-1. se aplica el ciclo de cocción que se muestra en la Tabla 34 y las cantidades de esmalte crudo depositado en las placas son: 0,6; 0,7; 0,8 y 0,9g.



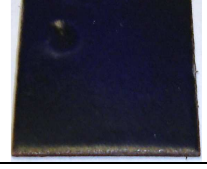

Tabla 34: Ciclo de cocción del esmalte ECoN-1.

Etapa	T(°C)	t (min)
Calentamiento	40- 750	120
Maduración	750	3
Enfriamiento	750-650	10
	650-40	120

Resultados:

En la Tabla 35 se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 35: Estudio del espesor del esmalte ECoN-1.

Cantidad de esmalte (g)	Evaluación	Foto
0,6	Superficie cubierta: 95% Capa de esmalte: Homogéneo 95% Espesor promedio: 0,252 mm Fallas: Manchas 60% Esmalte degradado 70%	
0,7	Superficie cubierta: 95% Capa de esmalte: Homogéneo 95% Espesor promedio: 0,285 mm Fallas: Manchas 40% Esmalte degradado 30%	
0,8	Superficie cubierta: 90% Capa de esmalte: Homogéneo 90% Espesor promedio: 0,386 mm Fallas: Manchas 10%	
0,9	Superficie cubierta: 85% Capa de esmalte: Irregular 85% Espesor promedio: 0,435 mm Fallas: Manchas 30% Burbujas 70% Esmalte no fundido 80%	

El análisis de los resultados reportados en la Tabla 35 deja ver que con 0,8 g. de esmalte crudo de ECoN-1 se logran los mejores resultados.

2.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO, MANGANESO O MAGNESIO EN LA ADHERENCIA DE UN ESMALTE PORCELÁNICO SOBRE SUPERFICIES DE ACERO.

El estudio del efecto de la concentración de cada agente modificador en la adherencia del esmalte a la base de acero, permite formular esmaltes con las mejores características.

A partir de la dosificación de materias primas para cada uno de los esmaltes, que se muestra en la Tabla 3, se varía la cantidad de los óxidos modificadores, manteniendo constantes las de los demás componentes al igual que las mejores condiciones de cocción determinadas anteriormente. El ejemplo de cálculo de las formulaciones de los esmaltes se encuentra en el Anexo 1.

2.2.1. OBTENCIÓN DE LA SUPERFICIE ESMALTADA.

Para esmaltar con cada una de las formulaciones se preparan 10 placas de acero dulce; se aplican los esmaltes bajo las mismas condiciones de las pruebas anteriores y para la cocción se consideran para cada esmalte, los valores de temperatura, tiempo y cantidad de esmalte crudo que mejores resultados proporcionan.

2.2.1.1. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MAGNESIO EN EL ESMALTE EMg-1.

Se preparan esmaltes porcelánicos cuyas dosificaciones de materias primas se muestran en la Tabla 36. El ciclo de cocción aplicado se reporta en la Tabla 28 y la cantidad de esmalte es 0,8 g.

Tabla 36: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Oxido de Magnesio como agente modificador.

Materia Prima	EMg-1	EMg-2	EMg-3	EMg-4	EMg-5
Vidrio, % peso	56,90	57,12	57,00	56,78	56,66
Bórax, % peso	15,93	15,99	15,96	15,90	15,86
Ac. Bórico, % peso	15,68	15,74	15,71	15,65	15,61
Cuarzo %, peso	10,91	10,95	10,93	10,89	10,86
MgO % , peso	0,58	0,20	0,40	0,80	1,00

Resultados:

Se obtienen placas de tonalidad verde, superficie lisa y aspecto vítreo, presentan gran cantidad de burbujas y al incrementar la concentración, las burbujas aumentan.

2.2.1.2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE MANGANESO EN ESMALTE EMnS-1.

Las dosificaciones de materias primas que se utilizan se muestran en la Tabla 37, y se mantienen las condiciones del ciclo de cocción que se reportan en la Tabla 30.

Tabla 37: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Manganeso como agente modificador.

Materia Prima	EMnS-1 % peso	EMnS-2 % peso	EMnS-3 % peso	EMnS-4 % peso	EMnS-5 % peso
Vidrio	53,04	52,67	52,31	51,95	51,60
Bórax	14,85	14,75	14,64	14,54	14,45
Ac. Bórico	14,62	14,51	14,41	14,32	14,22
Cuarzo	10,17	10,10	10,03	9,96	9,89
MnSO ₄ (MnO)	7,33 (2,1)	7,97 (2,3)	8,60 (2,5)	9,23 (2,7)	9,85 (2,9)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de manganeso equivalente a la sal.

Resultados:

La primera observación en esta prueba es con respecto al esmalte atronado; se observa que su dureza aumenta con la concentración del agente

modificador. Las placas esmaltadas presentan color café verdoso y aspecto vítreo, superficies lisas sin presencia de rajaduras, cuarteaduras o erupciones. La presencia de manchas y pequeñas burbujas es abundante. Todas las observaciones se hacen más notorias con el incremento de la concentración de $MnSO_4$ en la formulación del esmalte.

2.2.1.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO EN EL ESMALTE ECoS-1.

Las condiciones de cocción para el esmalte ECoS-1 se reportan en la Tabla 32 y, las dosificaciones de materias primas se muestran en la Tabla 38 a continuación.

Tabla 38: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Cobalto como agente modificador utilizando sales de sulfato.

Materia prima	ECoS-1 % peso	ECoS-2 % peso	ECoS-3 % peso	ECoS-4 % peso	ECoS-5 % peso
Vidrio	56,01	55,15	54,36	53,59	53,22
Bórax	15,68	15,44	15,22	15,00	14,90
Ac. Bórico	15,43	15,20	14,98	14,77	14,67
Cuarzo	10,74	10,57	10,42	10,28	10,20
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (CoO)	2,14 (0,6)	3,63 (1,0)	5,02 (1,4)	6,36 (1,8)	7,01 (2,0)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de cobalto equivalente a la sal.

Resultados:

Se obtienen placas en color azul con aumento en la tonalidad y brillo conforme aumenta la concentración de $CoSO_4$, superficies lisas, notoria presencia de burbujas a simple vista, ausencia de rajaduras, cuarteadoras o erupciones.

Para concentraciones bajas, las burbujas son menos evidentes, pero al incrementar la concentración, es decir, para el esmalte ECoS-3 en adelante, se puede observar que la presencia de burbujas y el apareamiento de ampollas es cada vez más intenso. Además, con la misma tendencia, se

presenta el apareamiento de un defecto conocido como arrugado, superficie rugosa y grumos.

Al final, el rango de concentraciones con menor número de defectos está entre 0,6 y 1% en peso de óxido modificador; es decir para los esmaltes con 2,14 y 3,63 % en peso de sulfato de cobalto.

2.2.1.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBALTO EN EL ESMALTE ECoN-1

Para analizar el esmalte ECoN-1, las condiciones de cocción se mantienen como se muestra en la Tabla 34 y, la dosificación de las materias primas se reporta en la Tabla 39.

Tabla 39: Dosificación de Materias Primas de esmaltes con Cobalto como agente modificador utilizando sales de nitrato.

Materia prima	ECoN-1 % peso	ECoN-2 % peso	ECoN-3 % peso	ECoN-4 % peso	ECoN-5 % peso
Vidrio	55,97	55,08	54,27	53,47	53,08
Bórax	15,67	15,42	15,19	14,97	14,86
Ac. Bórico	15,42	15,18	14,95	14,74	14,63
Cuarzo	10,73	10,56	10,41	10,25	10,18
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoO)	2,21 (0,6)	3,76 (1,0)	5,18 (1,4)	6,57 (1,8)	7,25 (2,0)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de cobalto equivalente a la sal.

Resultados:

Se obtienen placas de color azul que, con el incremento de la concentración de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ aumenta su tonalidad y brillo; presentan superficies lisas, notoria presencia de burbujas, ausencia de rajaduras, cuarteadoras o erupciones.

A bajas concentraciones, las burbujas son menos evidentes y con el incremento de la concentración aparecen con mayor frecuencia. Por otro lado la superficie se vuelve rugosa y con grumos. El rango de concentraciones con menor número de defectos está entre 0.6 y 1% en peso de óxido de cobalto como modificador, es decir, ente 2,21 y 3,76 % en peso de nitrato de cobalto.

2.2.2. PRUEBAS DE ADHERENCIA O DE RESISTENCIA AL IMPACTO.

Para evaluar el efecto de la concentración de cada agente modificador, se someten las placas esmaltadas a las pruebas de resistencia al impacto que se describen a continuación:

Equipo utilizado:

Las pruebas se realizan utilizando el equipo que se muestra en la Figura 19, construido por la Srta. Ivonne Estévez para un Proyecto de Titulación en desarrollo en la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de la Escuela Politécnica Nacional.



Figura 19: Foto del equipo para pruebas de resistencia al impacto.

Procedimiento:

- a. Se coloca la placa esmaltada en la base del equipo.
- b. Se coloca la esfera metálica de 40g de peso y 2cm de diámetro; a 1m de altura de la placa.
- c. Se deja caer la esfera sobre la placa.
- d. Se evalúa la resistencia al impacto a través de la huella dejada por la esfera sobre la superficie.

El impacto produce en algunos casos el levantamiento completo del esmalte, ver figura 20, y en otros, el apareamiento de huellas de diferente diámetro.

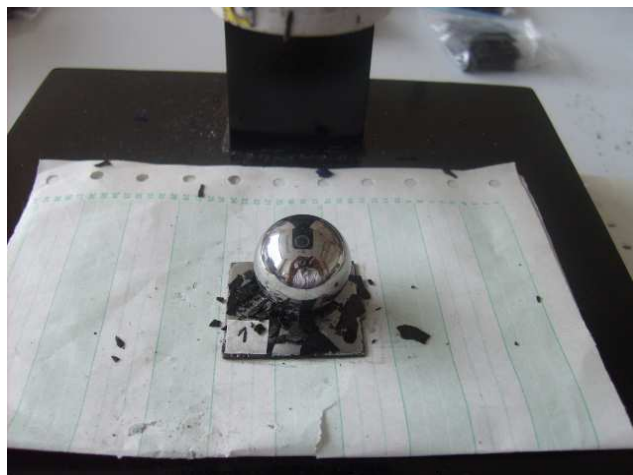


Figura 20: Foto de placa impactada con esfera de acero.

Se realiza la evaluación para cada tipo de esmalte y sus respectivas variaciones en la concentración de óxido modificador; los resultados se reportan en las Tablas 40, 41, 42 y 43, más adelante.

2.2.2.1. PRUEBAS DE RESISTENCIA AL IMPACTO EN PLACAS ESMALTADAS CON EMg.

Tabla 40: Resultados de pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con EMg.

Prueba	Esmalte	Resultado	Adherencia
1	EMg-1	Levantamiento completo del esmalte. Placa completamente limpia sin esmalte.	Mala
2	EMg-2		Mala
3	EMg-3		Mala
4	EMg-4		Mala
5	EMg-5		Mala

2.2.2.2. PRUEBAS DE RESISTENCIA AL IMPACTO EN PLACAS ESMALTADAS CON EMn.

Tabla 41: Resultados de pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con EMnS.

Prueba	Esmalte	Resultado	Adherencia
1	EmnS-1	Levantamiento completo del esmalte. Placa completamente limpia sin presencia de esmalte.	Mala
2	EmnS-2		Mala
3	EmnS-3		Mala
4	EmnS-4		Mala
5	EmnS-5		Mala

Los esmaltes con Mg y Mn se descartan, no hay adherencia entre esmalte y placa de acero.

2.2.2.3. PRUEBAS DE RESISTENCIA AL IMPACTO EN PLACAS ESMALTADAS CON ECoS.

Luego de someter las placas al impacto, existe presencia de huellas que aumentan su diámetro con la concentración hasta lograr el máximo en 1,2 % de CoO, ver Figura 21. Los resultados se reportan en la Tabla 42.

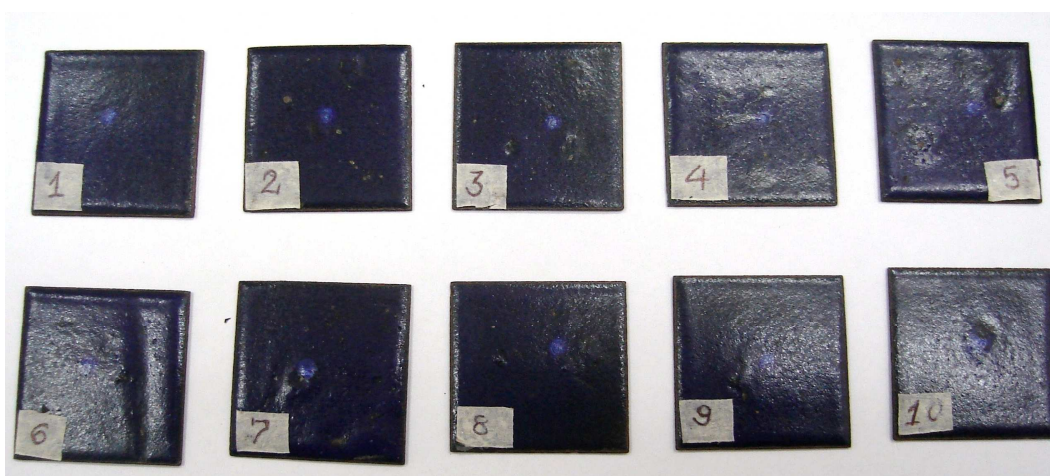


Figura 21: Foto de placas esmaltadas con ECoS después de pruebas de resistencia al impacto.

Tabla 42: Resultados a pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con ECoS.

Prueba	Esmalte	Diámetro de Huella (cm)	Adherencia
1	ECoS-1	0,79	Excelente
2	ECoS-2	1,08	Excelente
3	ECoS-3	1,00	Buena
4	ECoS-4	0,96	Buena
5	ECoS-5	0,95	Buena

2.2.2.4. PRUEBAS DE RESISTENCIA AL IMPACTO EN PLACAS ESMALTADAS CON ECoN.

Se evidencia el apareamiento de huellas que aumentan su diámetro con el incremento de la concentración hasta un máximo para 1,4 % de CoO como modificador. Los resultados se muestran en la Tabla 43.

Tabla 43: Resultados a pruebas de resistencia al impacto en placas esmaltadas con ECoN.

Prueba	Esmalte	Diámetro de Huella (cm)	Adherencia
1	ECoN-1	0,96	Excelente
2	ECoN-2	1,01	Excelente
3	ECoN-3	1,11	Buena
4	ECoN-4	1,06	Buena
5	ECoN-5	0,77	Buena

El análisis del efecto de la concentración de agente modificador de un esmalte porcelánico sobre acero dulce, se resume en los gráficos Diámetro de Huella vs. Concentración de agente modificador, en el Anexo 3. De este análisis se concluye que los esmaltes con óxido de cobalto presentan excelente adherencia en el rango de 0,6 a 1 %.

2.2.3. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE DILATACIÓN TÉRMICA.

Para la determinación de los coeficientes de dilatación térmica de los esmaltes porcelánicos que presentan mejores resultados en las pruebas de

adherencia, es decir los esmaltes ECoS-1, ECoS-2, ECoN-1 y ECoN-2. Se prepara una pasta con 3 g de cada uno de los esmaltes en polvo y 0.4 ml de una solución de carboximetil celulosa al 3% en peso (30).

Se preparan por prensado probetas rectangulares de 5 cm de longitud, 0.5 cm de ancho y 0.5 cm de alto; comprimidas hasta 2000 psi.

Las probetas se caracterizaron en ECUACERÁMICA (Riobamba), donde se realizan las dilatometrías correspondientes para cada uno de estos esmaltes.

Se utiliza el equipo NETSCH Gerätebau, bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 44.

Tabla 44: Condiciones de operación del Dilatómetro NETSCH.

Condiciones	Valores
Rango de temperaturas (° C)	20-400-20
Sensibilidad (µm/cm)	50
Velocidad de calentamiento (°K/ min)	5

Previo a colocar la muestra en el dilatómetro, se seca en una estufa a 110°C, para eliminar cualquier residuo de humedad. Finalmente se coloca la muestra en el equipo y se corre el dilatograma.

Las curvas obtenidas, sirven para calcular el coeficiente de dilatación según fuente (31), en el Anexo 4.

Los dilatogramas corregidos de los esmaltes ECoS-1, ECoN-1, ECoS-2 y ECoN-2, se presentan en las Figuras 22, 23, 24 y 25 respectivamente.

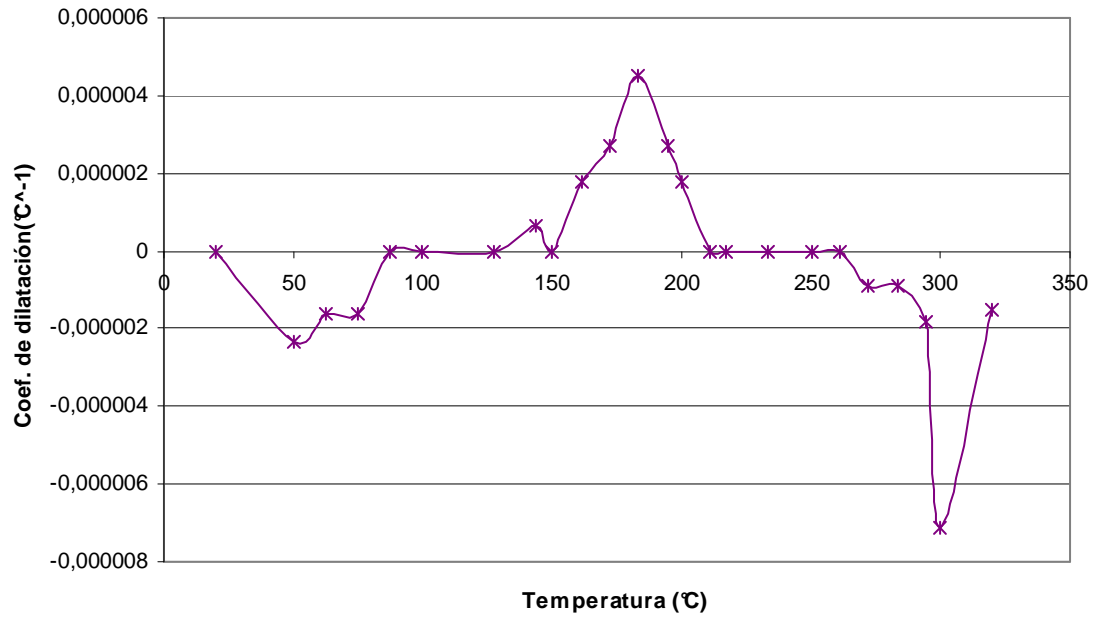


Figura 22: Dilatograma corregido del esmalte ECoS-1.

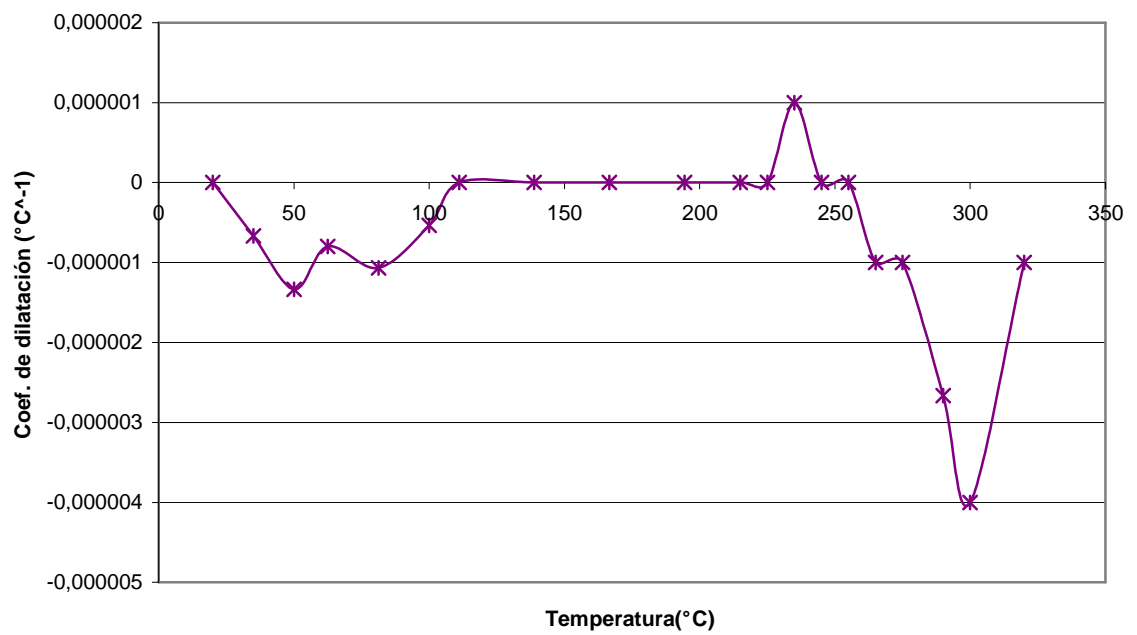


Figura 23: Dilatograma corregido del esmalte ECoN-1

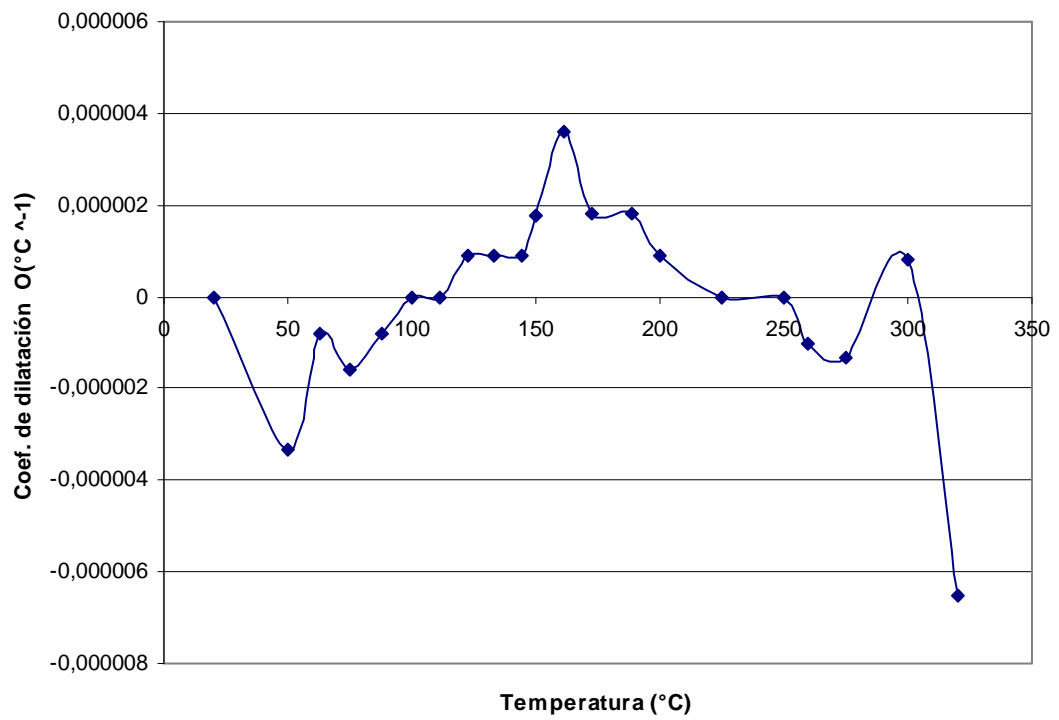


Figura 24: Dilatograma corregido del esmalte ECoS-2.

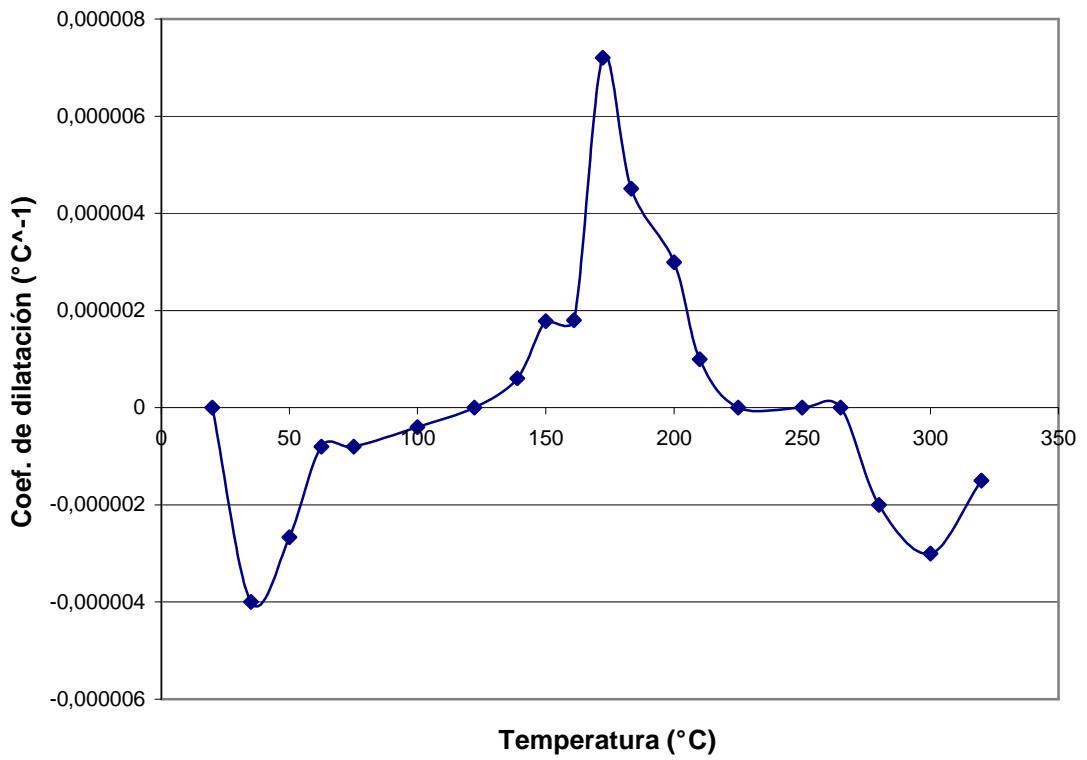


Figura 25: Dilatograma corregido del esmalte ECoN-2.

En todas las gráficas de Coeficientes de Dilatación Lineal (dilatogramas) corregidos, se evidencia un comportamiento similar, con picos hacia uno y otro lado de las abscisas, los que representan tensiones generadas en el esmalte. Se consideran contracciones los puntos debajo del eje y con signo negativo para indicar su dirección y, dilataciones los puntos sobre el eje con signo positivo. Los picos pronunciados son sin duda cambios bruscos y la base de ellos muestra el rango de temperaturas sobre el cual debe disminuirse la temperatura de calentamiento o realizarse una rampa en el ciclo de cocción. Los puntos que aparecen sobre el eje (línea base) muestran que el material regresó a su posición inicial, es decir que se relajaron las tensiones y es un rango de temperaturas donde puede agilarse el proceso de calentamiento aumentando su velocidad.

2.2.4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

Para determinar la densidad real de los esmaltes porcelánicos se sigue el método 572 del INEN (32). Para esto, se utiliza un picnómetro de capacidad de aproximadamente 25 ml previamente lavado y seco. Se pesa y registra la masa del picnómetro vacío (G_1).

Se coloca en el picnómetro 2.5gr de muestra (esmalte porcelánico, previamente seco y pulverizado) se tapa, se pesa y se registra la masa del picnómetro con la muestra (G_2).

Se añade agua al picnómetro hasta aproximadamente la mitad de su capacidad, y se termostatiza hasta estabilizarlo a 20° C. Se afora el picnómetro con agua destilada a la misma temperatura (20° C) se seca completamente y se pesa. (G_4).

Se calcula la densidad mediante la siguiente expresión (32):

$$\delta = \frac{(G_2 - G_1)}{(G_4 - G_1) - (G_3 - G_2)} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad [4]$$

Donde:

δ = la densidad real expresada en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3).

G1 = la masa del picnómetro con su tapa, vacío y seco, expresada en gramos.

G2 = la masa del picnómetro con su tapa y la muestra de esmalte, expresada en gramos.

G3 = la masa del picnómetro con su tapa, la muestra y lleno de agua en gramos.

G4 = la masa del picnómetro con su tapa y lleno de agua a $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, expresada en gramos.

Los resultados de las pruebas de densidad se reportan en la Tabla 45. El ejemplo de cálculo y los valores obtenidos se encuentran en el Anexo 6.

Tabla 45: Densidad de esmaltes porcelánicos.

Esmalte	G1 (g)	G2 (g)	G3 (g)	G4 (g)	δ (g/cm^3)
CoS-1	37.5085	40.0221	63.0508	61.8319	1.9415
CoS-2	37.5079	40.0084	62.9734	61.8319	1.8400
CoN-1	37.5168	40.0073	63.3578	61.8319	2.5819
CoN-2	37.5050	39.9949	63.3385	61.8319	2.5322

2.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El método de limpieza que aplica la fábrica ECASA S.A. presenta dificultades para la reproducibilidad a nivel de laboratorio, puesto que no se alcanzan las temperaturas requeridas para los baños de desengrasado, decapado y neutralización. Por otro lado, los vapores generados por los mismos son contaminantes y las instalaciones del laboratorio no permiten evacuarlos. La reutilización de los baños no favorece a los resultados, en primer lugar porque el pH de las soluciones es alterado después de cada lavado, y para el siguiente se debe ajustar la concentración y el pH de las soluciones, agregando más reactivos. La contaminación de las soluciones es notoria, mostrando precipitado blanco en el caso del baño alcalino, y precipitado rojizo en el baño ácido, como evidencia de óxidos removidos.

En cambio, utilizando el método combinado, se obtienen mejores resultados que en el caso anterior con propiedades más estables, aunque propenso siempre a mejoras, como disminución de la cantidad de reactivos así como de sus vapores, y proporcionando también rugosidad a la superficie. Esto se logra eliminando el desengrasado con alcohol isopropílico, incorporando un tratamiento mecánico y reutilizando la solución de ácido.

Para la aplicación del esmalte, se utiliza un proceso seco mediante espolvoreo, el mismo que presenta las siguientes ventajas: facilita la aplicación sobre la placa de acero, deposita el esmalte directamente sobre el metal sin interferencia de agua que pueda corroerlo y no requiere consumo de energía para su evaporación, facilita la manipulación de placas del tamaño seleccionado haciéndolo aplicable a escala de laboratorio. Aunque no permite una distribución homogénea de la capa de esmalte sobre la placa de acero, genera desperdicio del mismo y no permite la reproducibilidad de resultados al 100%.

Los ciclos de cocción determinados, han permitido que las placas esmaltadas con los esmaltes a prueba eliminen los vapores que generan la presencia de burbujas y otros defectos. Además se logra la fundición completa del esmalte y las propiedades vítreas para cada placa esmaltada, las mismas que presentan los mejores resultados en cuanto a superficie cubierta, homogeneidad en el espesor, homogeneidad de color y menor cantidad de fallas. Para la determinación de las condiciones óptimas se toma en cuenta una propiedad variable a la vez: temperatura de maduración y tiempo de maduración, manteniendo constante la rampa de calentamiento y el tiempo de enfriamiento; aunque las velocidades de calentamiento y enfriamiento son variables en cada caso.

Todos los valores óptimos de temperatura de maduración, tiempo de maduración, cantidad de esmalte y concentración de sal a prueba, se eligen según caracterización visual de las placas, identificando la cantidad mínima de defectos y las condiciones estéticas que presentan. Es así que se obtienen los mejores resultados y se los toma como óptimos para continuar con el estudio.

Tabla 46: Resultados de valores óptimos de Temperatura de maduración, Tiempo de maduración y Espesor de la capa de esmalte para Esmaltes porcelánicos.

Esmalte	T _M (° C)	t _M (min)	Espesor (mm)
EMg-1	840	4	0,405
EMnS.1	840	4	0,361
ECoS-1	770	4	0,385
ECoN-1	750	3	0,386

En el estudio del efecto de la concentración de los óxidos modificadores a la adherencia, el CoO en sus sales equivalentes tanto de nitrato como de sulfato, tienen un comportamiento similar soportando al impacto y presentando una huella cuyo diámetro obedece a las curvas de huella vs. concentración de óxido. Para los esmaltes con MgO y MnO se produce el desprendimiento total del esmalte.

Para explicar el comportamiento de las piezas esmaltadas frente a las pruebas de resistencia al impacto, se analizan las fórmulas moleculares de cada esmalte y se observa que en todos los casos poseen una cantidad excesiva de Na₂O (>0,5), lo que eleva el coeficiente de dilatación y conlleva problemas de adherencia y debilidad al choque térmico. Además, la cantidad de Al₂O₃ es baja (<0,1), con lo cual la resistencia química y al impacto es desfavorable. Por último la relación entre B₂O₃ y SiO₂ es muy próxima al límite permisible para formar red vítrea (0,5); por lo tanto se genera desvitrificación.

Los valores obtenidos de coeficientes de dilatación térmica de los esmaltes porcelánicos a prueba fluctúan alrededor de $1,37 \times 10^{-6}$ a $2,34 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ en un rango de 20 a 320 °C y, al compararlo con valores para el acero ($10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a temperatura ambiente), se nota que la diferencia es significativa.

CAPÍTULO 3

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1. CONCLUSIONES.

El método de limpieza combinado, es decir, un tratamiento químico ayudado por tratamiento mecánico, se considera el más adecuado, por cuanto cumple con requerimientos tales como: reactivos utilizados en cantidad proporcional a las placas a esmaltar, disponibilidad de control en cada etapa de decapado, reproducibilidad y conservación de propiedades de limpieza por lo menos de 15 días sin presencia de corrosión.

Los ciclos de cocción establecidos para el estudio, corresponden a los mejores resultados en la caracterización de placas esmaltadas por cuanto utiliza tiempos de calentamiento adecuados para permitir la eliminación de vapores, tiempos de maduración apropiados para favorecer la unión entre esmalte y soporte de acero y rampas de enfriamiento óptimas para lograr buenas propiedades vítreas en el esmalte.

Los esmaltes con excelentes resultados en pruebas de resistencia al impacto presentan valores de coeficientes de dilatación térmica que, comparados con los del acero a temperatura ambiente, guardan una gran diferencia. Sin embargo, el Óxido de Cobalto muestra ser efectivamente un agente adherente dentro de la formulación de un esmalte porcelánico y en pequeños porcentajes, puesto que, a pesar de los desajustes en la fórmula molecular a prueba, muestran resultados excelentes en cuanto a adherencia, en concentraciones de 0,6 y 1% en peso de CoO con sus equivalentes en sales tanto de nitrato como de sulfato; y resultados muy aceptables a concentraciones de 1,4; 1,8 y 2% en peso de CoO.

Los óxidos de manganeso y magnesio no muestran aportes favorables en la adherencia de un esmalte porcelánico sobre acero dulce cuando sus concentraciones en peso van entre 2,1 y 2,9 % en peso para el primero, y entre 0,2 y 1% en peso para el segundo.

Un esmalte porcelánico que en su mayor proporción se compone de vidrio de desecho, es capaz de convertirse en un verdadero recubrimiento para placas de acero dulce, y combinado con agentes modificadores lograr características como: muy buena adherencia, mínima cantidad de fallas, con superficie totalmente cubierta y estéticamente aceptable en placas esmaltadas.

3.2. RECOMENDACIONES

El coeficiente de dilatación térmica nos permite analizar el comportamiento del esmalte en un rango de temperatura, por lo que se recomienda obtener dilatogramas de los esmaltes, previo al diseño de un ciclo de cocción, y no solamente para caracterizar al esmalte. En las gráficas de coeficientes de dilatación térmica corregidos, es posible observar las temperaturas a las cuales el material presenta contracciones o dilataciones bruscas, lo que nos permite diseñar ciclos de cocción más adecuados.

Para la determinación de los valores óptimos de temperatura de maduración, tiempo de maduración, espesor de la capa de esmalte y concentración de agente modificador, se recomienda utilizar como constantes en el ciclo de cocción, las velocidades de calentamiento y enfriamiento para evitar contracciones o dilataciones bruscas.

El análisis de la fórmula molecular del esmalte nos permite determinar si la cantidad de reactivos es la adecuada, y si el balance entre las materias primas se mantiene en equilibrio, por lo que se recomienda que la variación de materias primas se realice a partir de la fórmula molecular, considerando los valores permisibles de variación.

Se recomienda continuar con el proyecto puesto que, se otorga información valiosa para esmaltes porcelánicos que en su mayor proporción se componen de vidrio de desecho y, por supuesto, para determinar si los óxidos de manganeso y magnesio logran el resultado esperado en un esmalte de fórmula molecular más estable y a mayores concentraciones que las probadas en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Winnacker, Kart; Weingaertner, Ernest; "Tecnología Química" Editorial Gustavo Pili S.A.; Barcelona 1961; Vol. II; pp. 385, 386.
2. Kirk, Raymond; Othmer, Donald F., "Enciclopedia de Tecnología Química", Vol. VII; Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana, México, 1965, pp. 34-38.
3. Tecnología Cerámica. [on line] Fecha de consulta: 2007-06-12 <http://www.google.com.ec/books?vid=ISBN8479787228>.
4. CYTED. "Introducción a los esmaltes cerámicos". Editorial Faenza S.L. Madrid, 2002, p. 16.
5. Kirk, Raymond; Othmer, Donald F., "Enciclopedia de Tecnología Química", Vol. V; Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana, México, 1965, pp. 497-502.
6. Idem (1), pp. 421- 424.
7. Idem (2), p. 40.
8. Singer, Félix. "Enciclopedia de la Química Industrial. Cerámica Industrial" Primera Edición. Editorial Urmo S.A. España 1976. pp. 628-630.
9. Van Vlack, Lawrence. "Tecnología de Materiales". Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A., USA 1973. p 18.
10. Idem (1), pp. 389, 390.
11. Idem (4), pp. 164, 165.
12. Idem (8), pp. 653, 654.
13. Idem (9), pp 93-95.
14. Idem (2), p. 42.
15. Ecasa S.A. "Manual de Operación" , Sección II. pp. 38-39.
16. Cazco, Giovanna; Recalde, Patricia; "Determinación de la Corrosividad atmosférica en la Ciudad de Quito". Tesis Carrera de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional. Quito, 2002. p. 62.
17. Preparación de la superficie. [on line] Fecha de consulta: 2007-01-13 http://www.international-pc.com/pc/pds/pre_es.pdf

18. Hohemberger, Joao . “Estudio y Desarrollo de Pigmentos y Colorantes In situ, en Vidriados Cerámicos, a través de Métodos de Síntesis no convencionales”. Proyecto de Titulación para Doctorado en Química. Universitat Jaume I, España 2002.
19. Ubertazzi, Alessandro, Wojciechowski, Nicoletta. “Smalto Porcellanato”. Editorial Ulrico Hoepli Milano S.p.A. Italia 2002. pp. 69-85.
20. Idem (2), p. 47.
21. Nervion. Preparación de superficies, Aplicación e Inspección de recubrimientos para la protección anticorrosivo” [on line] Fecha de consulta: 2007-09-01
<http://www.nervion.com.mx/web/Tecnologia/preps.htm>.
22. Idem (1), pp. 624-654.
23. Idem (4), pp. 183-199.
24. Aizaga Loachamin, Jenny Elizabeth. “Elaboración de un esmalte tipo Capa Base para recubrimiento de láminas de acero a partir de vidrio reciclado”. Tesis Carrera de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional. Quito, 2005. p. 66.
25. Idem (15), sección I. pp. 25-36.
26. Idem (16), p. 192
27. Idem (24), p. 53.
28. Idem (24), p. 54.
29. Idem (2), p. 49.
30. Zurita Noriega Carlos Francisco. “ Estudio de la variación del Coeficiente de Dilatación de un esmalte cerámico por la adición de Zinc, Estaño y Plomo”. Tesis Carrera de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional. Quito, 2003. p. 91.
31. Netzsch, “Guía de Operación, Evaluación del Dilatómetro 402 E/3/6”.
32. Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización (INEN), “Materiales Refractarios, Determinación de la Densidad real”; Método 572.

ANEXOS

ANEXO I.

FORMULACIONES DE ESMALTES

Para describir la composición química de un esmalte porcelánico se hace uso de su dosificación de materias primas o de la fórmula molecular.

Dosificación de materias primas. En cuanto a la dosificación de materias primas, se parte del esmalte base EMg-1 que contiene 0,58% en peso de MgO como agente modificador; y, para lograr esmaltes con diferente concentración de óxido modificador, se varía la concentración de este, tomando valores dentro del rango sugerido en bibliografía y se recalculan los porcentajes de materia prima para cada esmalte, como en el Ejemplo de cálculo 1.

Ejemplo de cálculo 1:

- Consideraciones generales: se toma como base de cálculo 100g de esmalte, se reemplaza la cantidad de MgO de 0,58 g por 0,2 g.
- Se suman las cantidades de materias primas:

Vidrio Reciclado + Bórax + Ac. Bórico + Cuarzo + Oxido de Magnesio = Total

$$56,9 + 15,93 + 15,68 + 10,91 + 0,2 = 99,62$$

- Se calcula el porcentaje de cada uno de los reactivos:

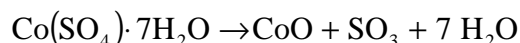
$$\frac{\text{masa vidrio reciclado}}{\text{total}} \times 100 = \% \text{ vidrio reciclado}$$

$$(56,9 / 99,62) * 100 = 57,12 \%$$

Se sigue el mismo procedimiento para determinar los porcentajes de los demás reactivos, en cada uno de los esmaltes.

- Para las sales de cobalto y manganeso equivalentes al óxido modificador, se usan las relaciones estequiométricas según el Ejemplo de cálculo 2.

Ejemplo de cálculo 2:



$$0,58\text{gr CoO} \times \frac{1 \text{ mol CoO}}{74,94 \text{ gr CoO}} \times \frac{1 \text{ mol CoSO}_4}{1 \text{ mol CoO}} \times \frac{281,10 \text{ gr CoSO}_4}{1 \text{ mol CoSO}_4} = 2,17 \text{ g CoSO}_4$$

Donde:

PM (CoO) = 74,94 g/mol y PM (CoSO₄·7H₂O) = 281,10 g/mol

- La cantidad de sal de cobalto se reemplaza en la formulación base, manteniendo constantes las demás materias primas y se recalcula el porcentaje de las mismas como se muestra anteriormente en el Ejemplo de cálculo 1.

Fórmula molecular. Se considera al esmalte porcelánico como un vidrio que se compone de los siguientes óxidos:

	Óxidos Básicos	Óxidos Anfóteros	Óxidos Ácidos
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	K ₂ O		B ₂ O ₃
	CaO		
	MgO		
	PbO		
Modificadores	CoO		
	MnO		

En donde, para formular el vidrio se debe llegar a que el número total de moles de óxidos básicos sea 1 mol.

Luego, se requiere conocer la composición química de las materias primas, ver Tabla A1, la dosificación de las mismas dentro del esmalte; ver tabla A2 y los pesos moleculares de todos los componentes.

Tabla A 1: Composición química de las materias primas para formular un esmalte porcelánico.

Componente	% peso	
	Vidrio de desecho*	Cuarzo Limón**
SiO ₂	71,31	98,12
Al ₂ O ₃	3,17	1,55
Na ₂ O	18,17	-
K ₂ O	0,96	-
CaO	10,55	-
MgO	0,44	-
PbO	0,02	-

* MEJÍA VELASQUEZ, Pablo Iván. "Preparación de un Esmalte Opaco a partir de Vidrio Reciclado para recubrir Cerámica". Proyecto de Titulación de Ingeniería Química. EPN. Diciembre 2003. pp. 47-48.

** CHAPACA SANDOVAL, Galo Fabián. "Purificación de Arenas Silícicas Parte II". Proyecto de Titulación de Ingeniería Química. EPN. Octubre 1997. p. 59.

Tabla A 2: Dosificación de materias primas de un esmalte porcelánico con MgO como óxido modificador.

Materia Prima	% peso
Vidrio	55,00
Bórax	16,00
Ac. Bórico	15,68
Cuarzo	10,91
MgO	0,58

Pesos moleculares de los componentes de un esmalte porcelánico:

SiO ₂ = 60,06 g/mol	MgO = 40,32 g/mol
Al ₂ O ₃ = 101,9 g/mol	PbO = 223,2 g/mol
Na ₂ O = 61,99 g/mol	B ₂ O ₃ = 69,64 g/mol
K ₂ O = 94,19 g/mol	Na ₂ B ₄ O ₇ = 201,3 g/mol
CaO = 56,08 g/mol	H ₃ BO ₃ = 61,82 g/mol
MnO = 70,93 g/mol	CoO = 74,94 g/mol

Ejemplo de cálculo 3:

- Se debe conocer el número de moles de cada óxido que aportan las materias primas. Así por ejemplo: para el óxido de silicio, el aporte a la fórmula molecular del esmalte se considera la suma de moles que aporta el vidrio de desecho y el número de moles que aporta el cuarzo limón:

En el vidrio de desecho:

$$\frac{71,31 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g vidrio}} \times \frac{55 \text{ g vidrio}}{100 \text{ g esmalte}} = \frac{39,22 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g esmalte}}$$

En el cuarzo limón:

$$\frac{98,12 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g cuarzo}} \times \frac{10,91 \text{ g cuarzo}}{100 \text{ g esmalte}} = \frac{10,70 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g esmalte}}$$

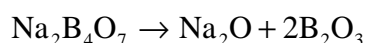
De donde las moles totales de SiO₂ en 100 g de esmalte son:

$$39,22 \text{ g SiO}_2 + 10,70 \text{ g SiO}_2 = 49,92 \text{ g SiO}_2$$

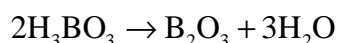
$$49,92 \text{ g SiO}_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{60,06 \text{ g SiO}_2} = 0,83 \text{ mol SiO}_2$$

Para el caso del Na₂O y el B₂O₃, están presentes en el bórax y en el vidrio de desecho el primero; y en el bórax y el ácido bórico el segundo, según las siguientes relaciones estequiométricas:

Descomposición del bórax en sus óxidos:



Deshidratación del ácido bórico:



Para el Na₂O en el bórax:

$$\frac{61,99 \text{ g Na}_2\text{O}}{201,27 \text{ g bórax}} \times \frac{16 \text{ g bórax}}{100 \text{ g esmalte}} = \frac{4,93 \text{ g Na}_2\text{O}}{100 \text{ g esmalte}}$$

Para el Na₂O en el vidrio de desecho:

$$\frac{18,17 \text{ g Na}_2\text{O}}{100 \text{ g vidrio}} \times \frac{55 \text{ g vidrio}}{100 \text{ g esmalte}} = \frac{9,99 \text{ g Na}_2\text{O}}{100 \text{ g esmalte}}$$

Las moles totales de Na_2O en 100 g de esmalte son:

$$4,93 \text{ g Na}_2\text{O} + 9,99 \text{ g Na}_2\text{O} = 14,92 \text{ g Na}_2\text{O}$$

$$14,92 \text{ g Na}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol}}{61,99 \text{ g Na}_2\text{O}} = 0,24 \text{ mol Na}_2\text{O}$$

Para el B_2O_3 en el bórax:

$$\frac{2 \text{ mol B}_2\text{O}_3}{201,27 \text{ g bórax}} \times \frac{16 \text{ g bórax}}{100 \text{ g esmalte}} = \frac{0,16 \text{ mol B}_2\text{O}_3}{100 \text{ g esmalte}}$$

Para el B_2O_3 en el ácido bórico:

$$\frac{1 \text{ mol B}_2\text{O}_3}{123,64 \text{ g H}_3\text{BO}_3} \times \frac{15,68 \text{ g H}_3\text{BO}_3}{100 \text{ g esmalte}} = \frac{0,13 \text{ mol B}_2\text{O}_3}{100 \text{ g esmalte}}$$

Las moles totales de B_2O_3 en 100 g de esmalte son:

$$0,16 \text{ mol B}_2\text{O}_3 + 0,13 \text{ mol B}_2\text{O}_3 = 0,29 \text{ mol B}_2\text{O}_3$$

Para los demás óxidos: CaO , K_2O , PbO y los modificadores como el caso del MgO , se calcula la cantidad en moles según el peso molecular; por ejemplo:

$$\frac{10,55 \text{ g CaO}}{100 \text{ g vidrio}} \times \frac{55 \text{ g vidrio}}{100 \text{ g esmalte}} = 5,80 \text{ g CaO}$$

$$5,80 \text{ g CaO} \times \frac{1 \text{ mol}}{56,08 \text{ g CaO}} = 0,10 \text{ mol CaO}$$

- Se suman las moles de todos los óxidos considerados básicos, si este valor es diferente de 1 se dividen todos los resultados para este.

Óxidos Básicos	moles
Na ₂ O	0,24
K ₂ O	0,01
CaO	0,10
MgO	0,02
PbO	0,00
Total	0,37

Y, se recalcula el número de moles de cada óxido componente del esmalte dividiendo para 0,37; por ejemplo:

$$0,24 \text{ mol Na}_2\text{O} / 0,37 \text{ mol óxidos básicos} = 0,65 \text{ mol Na}_2\text{O}$$

A continuación, se tabulan los resultados de dosificación de materias primas y fórmulas moleculares de los esmaltes porcelánicos a prueba, con 5 variaciones de la concentración del óxido modificador en cada caso.

- Esmalte porcelánico con óxido de magnesio como agente modificador.

Tabla A 3: Dosificación de Materias Primas de Esmaltes con MgO.

Materia Prima	EMg-1 % peso	EMg-2 % peso	EMg-3 % peso	EMg-4 % peso	EMg-5 % peso
Vidrio	56,90	57,12	57,00	56,78	56,66
Bórax	15,93	15,99	15,96	15,90	15,86
Ac. Bórico	15,68	15,74	15,71	15,65	15,61
Cuarzo	10,91	10,95	10,93	10,89	10,86
Oxido de Magnesio	0,58	0,20	0,40	0,80	1,00

. **Tabla A 4:** Fórmulas moleculares de Esmalte con MgO.

Óxido	EMg-1 % mol	EMg-2 % mol	EMg-3 % mol	EMg-4 % mol	EMg-5 % mol
Na ₂ O	0,65	0,66	0,66	0,64	0,63
K ₂ O	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
CaO	0,28	0,29	0,29	0,28	0,27
MgO	0,05	0,03	0,04	0,07	0,08
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
B ₂ O ₃	0,75	0,77	0,76	0,74	0,73
SiO ₂	2,25	2,31	2,28	2,22	2,19

- Esmalte porcelánico con óxido de manganeso como agente modificador, con su equivalente en cloruro de manganeso.

Tabla A 5: Dosificación de Materias Primas de Esmaltes con Manganeso utilizando sales de cloruro(*).

Materia Prima	EMnC-1 % peso	EMnC-2 % peso	EMnC-3 % peso	EMnC-4 % peso	EMnC-5 % peso
Vidrio	53,69	53,38	53,07	52,76	52,46
Bórax	15,03	14,94	14,86	14,77	14,69
Ac. Bórico	14,80	14,71	14,62	14,54	14,46
Cuarzo	10,30	10,23	10,18	10,12	10,06
MnCl ₂ (MnO)	6,18 (2,1)	6,74 (2,3)	7,27 (2,5)	7,82 (2,7)	8,34 (2,9)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de manganeso equivalente a la sal de cloruro.

Tabla A 6: . Fórmulas moleculares de Esmaltes con Manganeso utilizando sales de cloruro.

Oxido	EMnC-1 % mol	EMnC-2 % mol	EMnC-3 % mol	EMnC-4 % mol	EMnC-5 % mol
Na ₂ O	0,63	0,63	0,63	0,62	0,62
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
MgO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
MnO	0,08	0,08	0,09	0,10	0,10
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
B ₂ O ₃	0,71	0,71	0,70	0,69	0,69
SiO ₂	2,08	2,05	2,03	2,01	1,99

- Esmalte porcelánico con óxido de manganeso como agente modificador, con su equivalente en sulfato de manganeso.

Tabla A 7: . Dosificación de Materias Primas de Esmaltes con Manganeso utilizando sales de sulfato.(*).

Materia Prima	EMnS-1 % peso	EMnS-2 % peso	EMnS-3 % peso	EMnS-4 % peso	EMnS-5 % peso
Vidrio	53,04	52,67	52,31	51,95	51,60
Bórax	14,85	14,75	14,64	14,54	14,45
Ac. Bórico	14,62	14,51	14,41	14,32	14,22
Cuarzo	10,17	10,10	10,03	9,96	9,89
MnSO ₄ (MnO)	7,33 (2,1)	7,97 (2,3)	8,60 (2,5)	9,23 (2,7)	9,85 (2,9)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de manganeso equivalente a la sal de sulfato.

Tabla A 8: . Fórmulas moleculares de Esmaltes con Manganeso utilizando sales de sulfato.

Oxido	EMnS-1 % mol	EMnS-2 % mol	EMnS-3 % mol	EMnS-4 % mol	EMnS-5 % mol
Na ₂ O	0,64	0,63	0,63	0,63	0,62
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25
MgO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MnO	0,08	0,08	0,09	0,10	0,10
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
B ₂ O ₃	0,71	0,70	0,70	0,69	0,69
SiO ₂	2,06	2,03	2,01	1,99	1,97

- Esmalte porcelánico con óxido de manganeso como agente modificador, con su equivalente en sulfato de cobalto.

Tabla A 9: Dosificación de Materias Primas de Esmaltes con Cobalto utilizando sales de sulfato (*)

Materia prima	ECoS-1 % peso	ECoS-2 % peso	ECoS-3 % peso	ECoS-4 % peso	ECoS-5 % peso
Vidrio	56,01	55,15	54,36	53,59	53,22
Bórax	15,68	15,44	15,22	15,00	14,90
Ac. Bórico	15,43	15,20	14,98	14,77	14,67
Cuarzo	10,74	10,57	10,42	10,28	10,20
CoSO ₄ · 7H ₂ O (CoO)	2,14 (0,6)	3,63 (1,0)	5,02 (1,4)	6,36 (1,8)	7,01 (2,0)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de cobalto equivalente a la sal hidratada de sulfato.

Tabla A 10: Fórmulas moleculares de Esmaltes con Cobalto utilizando sales de sulfato

Óxido	ECoS-1 % mol	ECoS-2 % mol	ECoS-3 % mol	CoS-4 % mol	ECoS-5 % mol
Na ₂ O	0,66	0,66	0,65	0,64	0,64
K ₂ O	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26
MgO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CoO	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
B ₂ O ₃	0,76	0,75	0,73	0,72	0,72
SiO ₂	2,26	2,20	2,15	2,11	2,09

- Esmalte porcelánico con óxido de manganeso como agente modificador, con su equivalente en nitrato de cobalto.

Tabla A 11: . Dosificación de Materias Primas de Esmaltes con Cobalto utilizando sales de nitrato (*)

Materia prima	ECoS-1 % peso	ECoS-2 % peso	ECoS-3 % peso	ECoS-4 % peso	ECoS-5 % peso
Vidrio	55,97	55,08	54,27	53,47	53,08
Bórax	15,67	15,42	15,19	14,97	14,86
Ac. Bórico	15,42	15,18	14,95	14,74	14,63
Cuarzo	10,73	10,56	10,41	10,25	10,18
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (CoO)	2,21 (0,6)	3,76 (1,0)	5,18 (1,4)	6,57 (1,8)	7,25 (2,0)

(*) Los valores entre paréntesis, corresponden al porcentaje en peso del óxido de cobalto equivalente a la sal.

Tabla A 12: . Fórmulas moleculares de Esmaltes con Cobalto utilizando sales de nitrato

Óxido	ECoN-1 % mol	ECoN-2 % mol	ECoN-3 % mol	CoN-4 % mol	ECoN-5 % mol
Na ₂ O	0,66	0,66	0,65	0,64	0,64
K ₂ O	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26
MgO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CoO	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
B ₂ O ₃	0,76	0,75	0,73	0,72	0,72
SiO ₂	2,26	2,20	2,15	2,10	2,08

ANEXO II.

ESPEORES PROMEDIO DE LAS CAPAS DE ESMALTE

La experimentación se realiza con pruebas de cantidad de esmalte depositado sobre la placa de acero; pero, un resultado más representativo se tiene en cuanto a espesor de la película de esmalte.

Para lograr una relación entre la cantidad de esmalte y su espesor, se realizan 20 mediciones del espesor de la placa de acero preparada, previo al esmaltado, presentando un promedio de 0,743 mm.

Se calculan valores promedio, considerando 10 mediciones del espesor en los bordes y también la misma cantidad de mediciones en el centro de la placa esmaltada, utilizando un calibrador electrónico.

Para determinar el espesor de la placa esmaltada, se toma el valor promedio calculado y se lo resta del promedio de la placa limpia, como se muestra en el Ejemplo de cálculo a continuación:

Ejemplo de cálculo:

- Para 0,6g de esmalte:

$$(\text{Espesor medio})_{\text{placa esmaltada}} - (\text{Espesor medio})_{\text{placa limpia}} = (\text{Espesor medio})_{\text{esmalte}}$$

esmalte

$$1,177 \text{ mm} - 0,743 \text{ mm} = 0,434 \text{ mm}$$

Los resultados, se muestran a continuación tabulados para cada una de las sales a prueba.

Tabla A 13: . Espesor del esmalte EMg-1, respecto a la cantidad de esmalte crudo depositado en la placa.

Medición	Espesor de placas esmaltadas, (mm)			
	0,6 g	0,7 g	0,8 g	0,9 g
1	1,168	1,128	1,344	1,169
2	1,152	1,251	1,193	1,167
3	1,157	1,086	1,203	1,132
4	1,205	1,099	1,230	1,191
5	1,211	1,104	1,552	1,940
6	1,163	1,102	1,081	1,392
7	1,109	1,128	1,020	1,267
8	1,025	1,138	1,080	1,081
9	1,049	1,139	1,042	1,073
10	1,100	1,434	1,028	1,114
11	1,086	1,072	1,145	1,176
12	1,069	1,078	1,136	1,146
13	1,101	1,082	1,076	1,145
14	1,079	1,172	1,059	1,145
15	1,100	1,148	1,048	1,184
16	1,090	1,141	1,177	1,176
17	1,062	1,077	1,173	1,164
18	1,057	1,079	1,178	1,103
19	1,093	1,077	1,165	1,175
20	1,097	1,058	1,026	1,213
Total	22,173	22,593	22,956	24,153
Promedio	1,109	1,130	1,148	1,208
Placa limpia	0,743	0,743	0,743	0,743
Espesor esmalte	0,366	0,387	0,405	0,465

Tabla A 14: . Espesor del esmalte EMnS-1, respecto a la cantidad de esmalte crudo depositado en la placa.

Medición	Espesor de placas esmaltadas mm			
	0,6	0,7	0,8	0,9
1	1,047	1,081	1,082	1,177
2	1,054	1,116	1,102	1,134
3	1,068	1,148	1,147	1,164
4	1,087	1,126	1,088	1,179
5	1,076	1,147	1,047	1,141
6	1,199	1,123	1,068	1,108
7	1,152	1,120	1,142	1,049
8	1,077	1,101	1,215	1,080
9	1,082	1,067	1,065	1,123
10	1,052	1,048	1,039	1,103
11	1,065	1,081	1,103	1,124
12	1,038	1,092	1,108	1,124
13	1,039	1,130	1,114	1,102
14	1,042	1,074	1,088	1,116
15	1,065	1,067	1,093	1,125
16	1,042	1,062	1,094	1,121
17	1,073	1,091	1,082	1,123
18	1,068	1,090	1,102	1,125
19	1,069	1,110	1,133	1,107
20	1,035	1,064	1,166	1,126
Total	21,430	21,938	22,078	22,451
Promedio	1,072	1,097	1,104	1,123
Placa limpia	0,743	0,743	0,743	0,743
Espesor esmalte	0,329	0,354	0,361	0,380

Tabla A 15: . Espesor del esmalte ECoS-1, respecto a la cantidad de esmalte crudo depositado en la placa.

Medición	Espesor de placas esmaltadas mm			
	0,6	0,7	0,8	0,9
1	0,983	1,015	1,109	1,060
2	1,066	1,050	1,101	1,024
3	1,032	1,018	1,111	1,140
4	0,995	1,044	1,084	1,152
5	0,990	1,118	1,136	1,223
6	1,016	1,058	1,105	1,087
7	0,986	1,020	1,125	1,159
8	0,992	1,046	1,129	1,176
9	0,991	1,056	1,104	1,212
10	0,996	1,089	1,069	1,192
11	1,042	1,165	1,131	1,106
12	1,087	1,080	1,232	1,162
13	1,040	1,050	1,207	1,125
14	0,991	1,046	1,164	1,105
15	1,053	1,042	1,107	1,075
16	1,085	1,038	1,117	1,110
17	1,035	1,048	1,090	1,154
18	0,993	1,124	1,143	1,125
19	0,990	1,106	1,139	1,113
20	1,008	1,055	1,164	1,111
Total	20,371	21,268	22,567	22,611
Promedio	1,019	1,063	1,128	1,131
Placa limpia	0,743	0,743	0,743	0,743
Espesor esmalte	0,276	0,320	0,385	0,388

Tabla A 16: . Espesor del esmalte ECoN-1, respecto a la cantidad de esmalte crudo depositado en la placa.

Medición	Espesor de placas esmaltadas mm			
	0,6	0,7	0,9	0,8
1	0,928	1,005	1,072	1,078
2	0,984	1,030	1,040	1,095
3	0,972	1,029	1,077	1,027
4	0,979	1,001	1,213	1,021
5	1,041	1,031	1,427	1,033
6	1,021	1,021	1,205	1,082
7	0,982	1,040	1,107	1,182
8	0,980	1,055	1,109	1,268
9	1,040	0,996	1,081	1,272
10	0,984	1,030	1,016	1,133
11	0,993	1,040	1,121	1,241
12	1,010	1,049	1,040	1,166
13	0,991	1,058	1,136	1,212
14	1,021	1,042	1,184	1,210
15	1,041	1,022	1,086	1,226
16	0,948	1,021	1,028	1,256
17	0,994	1,036	1,151	1,197
18	0,970	0,999	1,135	1,119
19	0,985	1,022	1,095	1,690
20	1,031	1,024	1,258	1,058
Total	19,895	20,551	22,581	23,566
Promedio	0,995	1,028	1,129	1,178
Placa limpia	0,743	0,743	0,743	0,743
Espesor esmalte	0,252	0,285	0,386	0,435

Tabla A 17: . Espesores promedio de esmalte porcelánico equivalentes a cantidades de esmalte depositado sobre placas de acero dulce según método de espolvoreo.

Esmalte	Espesores promedio de esmalte según cantidad (mm)			
	0,6 g	0,7 g	0,8 g	0,9 g
EMg-1	0,366	0,387	0,405	0,465
EMn-1	0,329	0,354	0,361	0,380
ECoS-1	0,276	0,320	0,385	0,388
ECoN-1	0,252	0,285	0,386	0,435

ANEXO III.

ANÁLISIS DE PRUEBAS DE RESISTENCIA AL IMPACTO EN PLACAS ESMALTADAS CON ECoS Y ECoN

Con las huellas marcadas sobre las placas esmaltadas; luego de las pruebas de resistencia al impacto, se realizan mediciones de sus diámetros, se promedian estos valores y se realizan gráficos de diámetro de huella en función de la concentración. Los valores medidos para los esmaltes con ECoS y ECoN se muestran en las Tablas A18 y A19 a continuación.

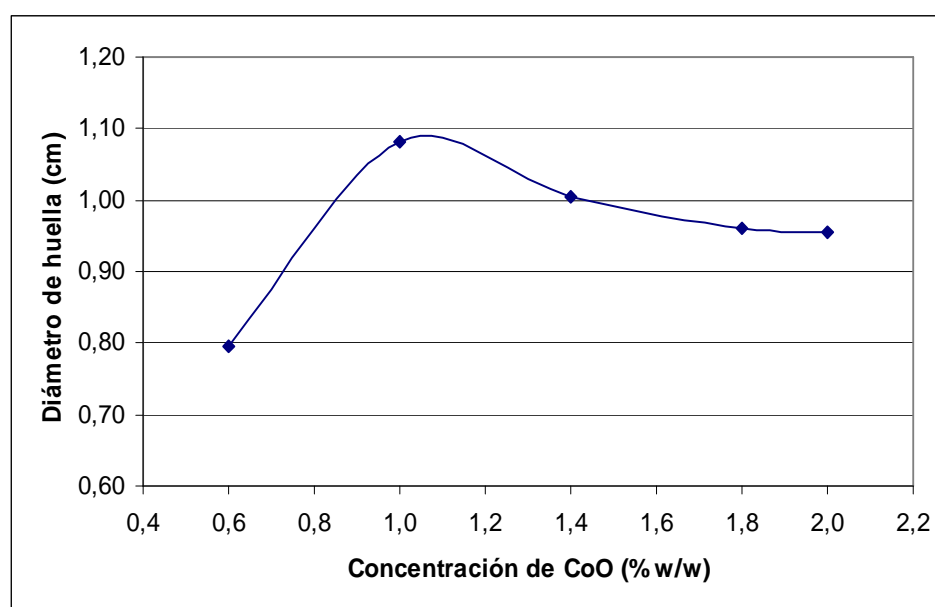
Tabla A 18: . Diámetros de Huellas producidas por impacto en placas con ECoS

# Placa	Diámetros de huella (cm)				
	ECoS -1	ECoS -2	ECoS -3	ECoS - 4	ECoS - 5
1	0,75	1,19	1,08	0,95	0,97
2	0,95	1,08	0,87	-	0,97
3	0,85	1,08	1,08	0,96	0,97
4	0,96	1,19	0,86	0,96	0,97
5	0,74	0,97	1,08	0,00	0,97
6	0,66	1,08	1,08	0,96	-
7	0,75	1,08	1,08	-	0,86
8	0,75	1,08	0,97	0,96	-
9	0,74	0,98	0,75	-	0,97
10	-	1,08	1,19	0,97	-
Total	7,15	10,81	10,04	5,76	6,68
Promedio	0,79	1,08	1,00	0,96	0,95

Tabla A 19: Diámetros de Huellas producidas por impacto en placas con ECoN

# Placa	Diámetros de huella (cm)				
	ECoN -1	ECoN -2	ECoN -3	ECoN - 4	ECoN - 5
1	0,85	0,97	1,08	1,19	0,76
2	0,97	0,97	1,19	-	0,76
3	0,86	1,19	1,08	1,19	0,88
4	0,98	1,19	1,08	1,19	0,98
5	0,98	0,97	1,19	1,19	0,76
6	0,98	0,97	1,08	1,19	0,76
7	1,08	0,97	1,08	0,98	0,76
8	1,08	0,97	0,98	-	0,76
9	0,84	0,97	1,19	0,55	0,66
10	-	0,97	1,18	0,98	0,66
Total	8,62	10,14	11,13	8,46	7,74
Promedio	0,96	1,01	1,11	1,06	0,77

En el caso de las placas esmaltadas con ECoS, se obtiene el Gráfico de la Figura A1, que se muestra a continuación; donde, se observa aumento en el diámetro de la huella, según se incrementa la concentración de CoO, a partir del 1% de concentración, hay un considerable descenso del diámetro de la huella hasta el 1,8% desde donde se mantiene prácticamente constante hasta el 2%.

**Figura A 1:** Variación del diámetro de huella dejada por la esfera de acero en pruebas de impacto en función de la concentración de CoO en placas esmaltadas con ECoS.

Los resultados de las pruebas de resistencia al impacto de las placas esmaltadas con ECoN, se muestran en el Gráfico de la Figura A2 a continuación; donde, se observa un incremento del diámetro de la huella hasta 1,4% de concentración de óxido de cobalto, a partir de este valor hay un decremento pronunciado hasta el 2% de concentración .

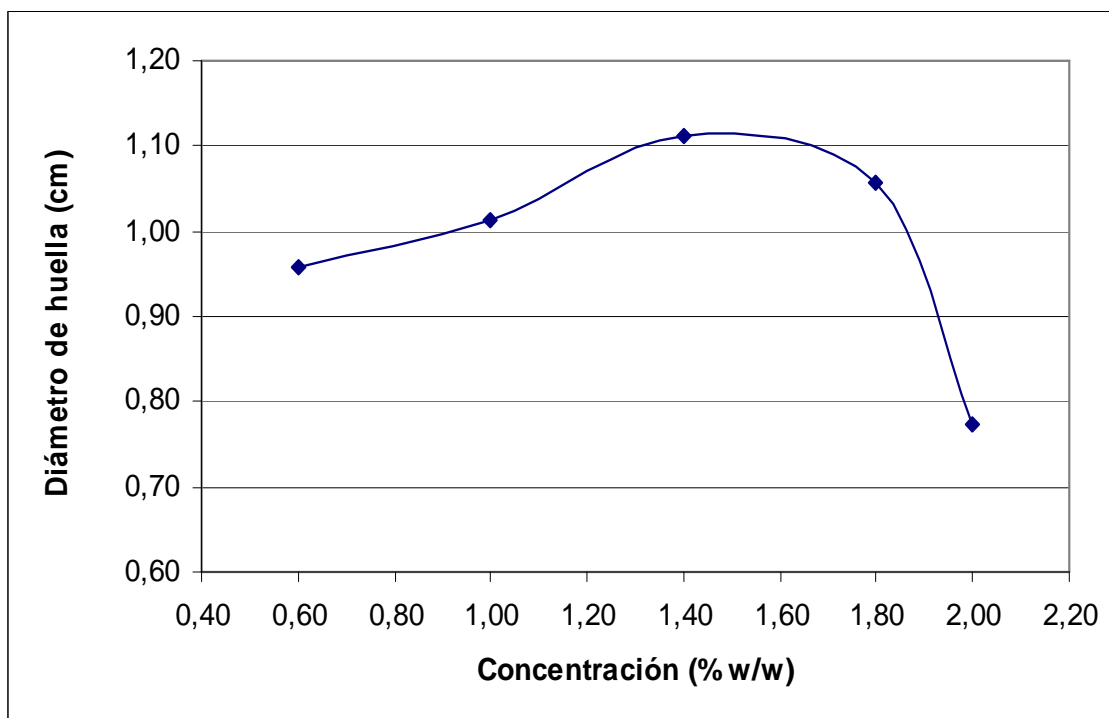


Figura A 2: Variación del diámetro de huella dejada por la esfera de acero en pruebas de impacto en función de la concentración de CoO en placas esmaltadas con ECoN.

ANEXO IV.

**DILATOGRAMAS DE LOS ESMALTES EC₀S-1, EC₀S-2, EC₀N-1
Y EC₀N-2, OBTENIDOS EN EL EQUIPO NETZSCH 402 E/3/6.**

ANEXO V.

CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE DILATACIÓN TÉRMICA DE LOS ESMALTES EC₀S-1, EC₀S-2, EC₀N-1 Y EC₀N-2

El coeficiente de dilatación térmica se determina para los esmaltes EC₀S-1, EC₀S-2, EC₀N-1 y EC₀N-2, que presentan los mejores resultados en las pruebas de resistencia al impacto.

Para la determinación del coeficiente de dilatación térmica se sigue la Guía de Operación del Dilatómetro Netzsch 402 E/3/6.

Dado que los dilatogramas, ver Anexo 4, están en función de la temperatura efectiva, la longitud a determinar es también la efectiva.

De los dilatogramas se determina la longitud efectiva, se mide la distancia desde la línea base del gráfico hasta la curva del dilatograma a diferentes temperaturas; pero, en las zonas de deformación de la curva los intervalos de temperatura son mucho más pequeños.

La longitud efectiva medida en mm, se cambia a μm , mediante la siguiente ecuación:

$$l_e [\mu\text{m}] = l [\text{mm}] \times f$$

Donde:

$l [\mu\text{m}]$ = longitud efectiva en μm

$l [\text{mm}]$ = longitud medida en mm a una temperatura determinada

f = factor de corrección

$$f = \frac{\text{Sensibilidad}[\mu\text{m}]}{250[\text{mm}]}$$

Donde:

Sensibilidad = 125 μm ; dada por las condiciones de trabajo del dilatómetro.

Constante de corrección = 250 [mm]

Ejemplo de cálculo del esmalte ECoN-2 (1% CoO)

$$f = \frac{125[\mu\text{m}]}{250[\text{mm}]} = 0,5 \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{mm}} \right]$$

$$le = -6[\text{mm}] \times 0,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{mm}}$$

$$le = -3[\mu\text{m}] \text{ a } 35^\circ\text{C}.$$

El coeficiente de dilatación térmica se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\Delta le}{l_0 \times \Delta T} \left[^\circ\text{C}^{-1} \right]$$

Donde:

α = Coeficiente de dilatación térmica $[^\circ\text{C}^{-1}]$

Δle = Variación de la longitud efectiva $[le_n - le_{n-1}]$, ver anexo 4

l_0 = longitud inicial de la probeta = 50000 $[\mu\text{m}]$

ΔT = Variación de la temperatura $[T_n - T_{n-1}]$, ver anexo 4

$$\Delta le = -3 \mu\text{m} - 0 \mu\text{m}$$

$$\Delta le = -3 \mu\text{m}$$

$$\Delta T = 35^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 15^\circ\text{C}$$

$$\alpha = \frac{-3 \mu\text{m}}{50000 \mu\text{m} \times 15^\circ\text{C}} \left[^\circ\text{C}^{-1} \right]$$

$$\alpha = -4\text{E}-6 \left[^\circ\text{C}^{-1} \right]$$

Los valores del Coeficiente de dilatación térmica para cada esmalte se reportan en las tablas a continuación:

Tabla A 20: Coeficientes de Dilatación Térmica del Esmalte porcelánico ECoS-1.

Sensibilidad(μm) = 125		f ($\mu\text{m}/\text{mm}$) = 0,5		lo (μm) = 50000	
T($^{\circ}\text{C}$)	le(mm)	le(μm)	ΔT	Δle	α
20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
50,00	-7,00	-3,50	30,00	-3,50	-2,33E-06
62,50	-9,00	-4,50	12,50	-1,00	-1,60E-06
75,00	-11,00	-5,50	12,50	-1,00	-1,60E-06
87,50	-11,00	-5,50	12,50	0,00	0,00E+00
100,00	-11,00	-5,50	12,50	0,00	0,00E+00
127,78	-11,00	-5,50	27,78	0,00	0,00E+00
143,70	-10,00	-5,00	15,92	0,50	6,28E-07
150,00	-10,00	-5,00	6,30	0,00	0,00E+00
161,10	-8,00	-4,00	11,10	1,00	1,80E-06
172,20	-5,00	-2,50	11,10	1,50	2,70E-06
183,30	0,00	0,00	11,10	2,50	4,50E-06
194,40	3,00	1,50	11,10	1,50	2,70E-06
200,00	4,00	2,00	5,60	0,50	1,79E-06
211,10	4,00	2,00	11,10	0,00	0,00E+00
216,87	4,00	2,00	5,77	0,00	0,00E+00
233,34	4,00	2,00	16,47	0,00	0,00E+00
250,00	4,00	2,00	16,66	0,00	0,00E+00
261,10	4,00	2,00	11,10	0,00	0,00E+00
272,20	3,00	1,50	11,10	-0,50	-9,01E-07
283,30	2,00	1,00	11,10	-0,50	-9,01E-07
294,40	0,00	0,00	11,10	-1,00	-1,80E-06
300,00	-4,00	-2,00	5,60	-2,00	-7,14E-06
320,00	-7,00	-3,50	20,00	-1,50	-1,50E-06
Promedio					2,19E-06

Tabla A 21: Coeficientes de Dilatación Térmica del Esmalte porcelánico ECoS-2.

Sensibilidad(μm) = 125		f ($\mu\text{m}/\text{mm}$) = 0,5		lo (μm) = 50000	
T($^{\circ}\text{C}$)	le(mm)	le(μm)	ΔT	Δle	α
20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
50,00	-10,00	-5,00	30,00	-5,00	-3,33E-06
62,50	-11,00	-5,50	12,50	-0,50	-8,00E-07
75,00	-13,00	-6,50	12,50	-1,00	-1,60E-06
87,50	-14,00	-7,00	12,50	-0,50	-8,00E-07
100,00	-14,00	-7,00	12,50	0,00	0,00E+00
111,10	-14,00	-7,00	11,10	0,00	0,00E+00
122,20	-13,00	-6,50	11,10	0,50	9,01E-07
133,30	-12,00	-6,00	11,10	0,50	9,01E-07
144,40	-11,00	-5,50	11,10	0,50	9,01E-07
150,00	-10,00	-5,00	5,60	0,50	1,79E-06
161,10	-6,00	-3,00	11,10	2,00	3,60E-06
172,20	-4,00	-2,00	11,10	1,00	1,80E-06
188,80	-1,00	-0,50	16,60	1,50	1,81E-06
200,00	0,00	0,00	11,20	0,50	8,93E-07
225,00	0,00	0,00	25,00	0,00	0,00E+00
250,00	0,00	0,00	25,00	0,00	0,00E+00
260,00	-1,00	-0,50	10,00	-0,50	-1,00E-06
275,00	-3,00	-1,50	15,00	-1,00	-1,33E-06
300,00	-1,00	-0,50	25,00	1,00	8,00E-07
320,00	-14,00	-7,00	20,00	-6,50	-6,50E-06
Promedio					1,8E-06

Tabla A 22: . Coeficientes de Dilatación Térmica del Esmalte ECoN-1.

Sensibilidad(μm) = 125		f ($\mu\text{m}/\text{mm}$) = 0,5		lo (μm) = 50000	
T($^{\circ}\text{C}$)	le(mm)	le(μm)	ΔT	Δle	α
20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
35,00	-1,00	-0,50	15,00	-0,50	-6,67E-07
50,00	-3,00	-1,50	15,00	-1,00	-1,33E-06
62,50	-4,00	-2,00	12,50	-0,50	-8,00E-07
81,25	-6,00	-3,00	18,75	-1,00	-1,07E-06
100,00	-7,00	-3,50	18,75	-0,50	-5,33E-07
111,10	-7,00	-3,50	11,10	0,00	0,00E+00
138,80	-7,00	-3,50	27,70	0,00	0,00E+00
166,60	-7,00	-3,50	27,80	0,00	0,00E+00
194,40	-7,00	-3,50	27,80	0,00	0,00E+00
215,00	-7,00	-3,50	20,60	0,00	0,00E+00
225,00	-7,00	-3,50	10,00	0,00	0,00E+00
235,00	-6,00	-3,00	10,00	0,50	1,00E-06
245,00	-6,00	-3,00	10,00	0,00	0,00E+00
255,00	-6,00	-3,00	10,00	0,00	0,00E+00
265,00	-7,00	-3,50	10,00	-0,50	-1,00E-06
275,00	-8,00	-4,00	10,00	-0,50	-1,00E-06
290,00	-12,00	-6,00	15,00	-2,00	-2,67E-06
300,00	-16,00	-8,00	10,00	-2,00	-4,00E-06
320,00	-18,00	-9,00	20,00	-1,00	-1,00E-06
Promedio					1,37E-06

Tabla A 23: Coeficientes de Dilatación Térmica del Esmalte porcelánico ECoN-2.

Sensibilidad (μm) = 125		f ($\mu\text{m}/\text{mm}$) = 0,5		lo (μm) = 50000	
T($^{\circ}\text{C}$)	le(mm)	le(μm)	ΔT	Δle	α
20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
35,00	-6,00	-3,00	15,00	-3,00	-4,00E-06
50,00	-10,00	-5,00	15,00	-2,00	-2,67E-06
62,50	-11,00	-5,50	12,50	-0,50	-8,00E-07
75,00	-12,00	-6,00	12,50	-0,50	-8,00E-07
100,00	-13,00	-6,50	25,00	-0,50	-4,00E-07
122,20	-13,00	-6,50	22,20	0,00	0,00E+00
138,80	-12,00	-6,00	16,60	0,50	6,02E-07
150,00	-10,00	-5,00	11,20	1,00	1,79E-06
161,10	-8,00	-4,00	11,10	1,00	1,80E-06
172,20	0,00	0,00	11,10	4,00	7,21E-06
183,30	5,00	2,50	11,10	2,50	4,50E-06
200,00	10,00	5,00	16,70	2,50	2,99E-06
210,00	11,00	5,50	10,00	0,50	1,00E-06
225,00	11,00	5,50	15,00	0,00	0,00E+00
250,00	11,00	5,50	25,00	0,00	0,00E+00
265,00	11,00	5,50	15,00	0,00	0,00E+00
280,00	8,00	4,00	15,00	-1,50	-2,00E-06
300,00	2,00	1,00	20,00	-3,00	-3,00E-06
320,00	-1,00	-0,50	20,00	-1,50	-1,50E-06
Promedio					2,34E-06

Con los valores de cada una de las tablas, se realizan gráficos del Coeficiente de dilatación térmica en función de la Temperatura o Dilatogramas corregidos, que se reportan en la sección 2.2.3 del Capítulo 2 correspondiente a la parte experimental de este Proyecto.

ANEXO VI.

CÁLCULO DE LA DENSIDAD REAL DE LOS ESMALTES ECoS-1, ECoS-2, ECoN-1 Y ECoN-2

Para la determinación de la densidad real de los esmaltes porcelánicos se sigue la Norma INEN, Materiales Refractarios, Determinación de la Densidad real; Método 572.

$$\delta = \frac{(G_2 - G_1)}{(G_4 - G_1) - (G_3 - G_2)} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Donde:

δ = la densidad real expresada en gramos por centímetro cúbico (g/cm³).

G1 = la masa del picnómetro con su tapa, vacío y seco, expresada en gramos.

G2 = la masa del picnómetro con su tapa y la muestra de esmalte, expresada en gramos.

G3 = la masa del picnómetro con su tapa, la muestra y lleno de agua en gramos.

G4 = la masa del picnómetro con su tapa y lleno de agua a 20°C ± 5° C, expresada en gramos.

Para transformar la masa de agua expresada en la fórmula de cálculo por $(G_4 - G_1) - (G_3 - G_2)$, el volumen de agua equivalente al volumen del material, debe dividirse por la densidad del agua a 20°C ± 5° C. Dicha transformación no se practica, porque el error cometido al no considerar las diferencias de densidades del agua entre 20 y 4° C, solamente acepta a la tercera cifra decimal en el valor específico del material.

Ejemplo de cálculo de la densidad del esmalte ECoN-2:

$$\delta = \frac{(39,9949 - 37,5050)}{(61,8319 - 37,5050) - (63,3385 - 39,9949)} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$\delta = 2,5322 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Tabla A 24: Densidades de los Esmaltes porcelánicos ECoS y ECoN.

Esmalte	G1 (g)	G2 (g)	G3 (g)	G4 (g)	δ (g/cm ³)
ECoS-1	37,5085	40,0221	63,0508	61,8319	1,9415
ECoS-2	37,5079	40,0084	62,9734	61,8319	1,8400
ECoN-1	37,5168	40,0073	63,3578	61,8319	2,5819
ECoN-2	37,5050	39,9949	63,3385	61,8319	2,5322