ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

"EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE CIRCONIO Y DE ZINC SOBRE LA COMPATIBILIDAD ENTRE ESMALTES DE PRIMERA Y DE SEGUNDA CAPA"

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA

MARÍA GABRIELA LEÓN CÁRDENAS (mgleonc@hotmail.com)

DIRECTOR: ING. LUIS MERA (luis.mera@epn.edu.ec)

Quito, noviembre 2009

© Escuela Politécnica Nacional 2009 Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, María Gabriela León Cárdenas, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he 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.

María Gabriela León Cárdenas

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por María Gabriela León Cárdenas, bajo mi supervisión.

Ing. Luis Mera

DIRECTOR DEL PROYECTO

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN			i
IN	TRODU	CCIÓN	ii
1	REVIS	IÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1	1.1 Recu	ubrimientos para protección del acero	1
	1.1.1	Generalidades	1
	1.1.2	Protección contra la corrosión de metales mediante recubrimientos	2
	1.1.3	Recubrimientos metálicos	6
	1.1.4	Recubrimientos orgánicos	8
	1.1.5	Recubrimientos inorgánicos	9
1	1.2 Esm	altes porcelánicos de segunda capa	14
	1.2.1	Esmaltado porcelánico	14
	1.2.2	Esmaltes de primera capa (de fondo o capa base)	21
	1.2.3	Esmalte de segunda capa (de cubierta o acabado)	22
	1.2.4	Compatibilidad entre los esmaltes de primera, segunda capa y el acero	25
	1.2.5	Propiedades de los esmaltes porcelánicos	27
	1.2.6	Efecto del óxido de circonio en los esmaltes de segunda capa	28
	1.2.7	Efecto del óxido de zinc en los esmaltes de segunda capa	30
	1.2.8	Defectos en los esmaltados porcelánicos	32
1	1.3 Reci	claje de vidrio	40
	1.3.1	Tecnología del reciclado de vidrio	42
	1.3.2	Ventajas del reciclaje	45
	1.3.3	Especificaciones del vidrio recuperado	46
	1.3.4	Mercados para el material reciclado	48
2	MATE	RIALES Y MÉTODOS	51
2	2.1 Prep	aración de la materia prima	52
	2.1.1	Preparación del vidrio de desecho	53

	2.1.2	Preparación del cuarzo	53
	2.1.3	Preparación del ácido bórico	54
	2.1.4	Preparación del bórax, y del sulfato de níquel	54
	2.1.5	Preparación de nitrato de potasio, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de circonio, óxido de magnesio y óxido de zinc	55
2	.2 Esm	altado de piezas de acero con un esmalte de primera capa	55
	2.2.1	Preparación del esmalte de primera capa	56
	2.2.2	Preparación de las placas de acero	60
	2.2.3	Aplicación del esmalte de primera capa	62
	2.2.4	Cocción del esmalte	63
2		altado de piezas de acero con un esmalte de segunda capa con diferentes centraciones de óxido de circonio	66
	2.3.1	Formulación de esmaltes porcelánicos de segunda capa	67
	2.3.2	Preparación de los esmaltes con diferentes concentraciones de óxido de circonio	68
	2.3.3	Aplicación de esmaltes con diferentes cantidades óxido de circonio	69
	2.3.4	Cocción de esmaltes con diferentes cantidades de óxido de circonio	70
2		altado de piezas de acero con un esmalte de segunda capa con diferentes centraciones de óxido de circonio y de zinc	72
	2.4.1	Optimización de la compatibilidad entre los esmaltes de primera y segunda capa	73
	2.4.2	Influencia de otros óxidos sobre la opacidadde esmaltes de segunda capa con óxido de circonio y de zinc	
	2.4.3	Preparación de esmaltes de óxido de circonio y zinc, empleando vidrio de desecho	75
	2.4.4	Cocción de esmaltes con diferentes concentraciones de óxidos de circonio y de zinc	76
3	RESU	LTADOS Y DISCUSIÓN	81
3	.1 Dete	erminación del ciclo de cocción para el esmalte de primera capa	81
	3.1.1	Determinación de la temperatura de maduración	81
	3.1.2	Determinación del tiempo de maduración	82

AN	NEXOS		148
BI	BLIOGR	RAFÍA	140
4	4.2 Reco	omendaciones	139
		clusiones	
4	CONC	LUSIONES Y RECOMENDACIONES	136
	3.4.3	Ciclo de cocción para el esmalte E-A17	130
	3.4.2	Ciclo de cocción para el esmalte E-A14	
	3.4.1	Ciclo de cocción para el esmalte E-A12	120
3		rminación del mejor ciclo de cocción para los esmaltes E-A12, E-A14 y	120
	3.3.5	Influencia de otros óxidos en esmaltes al circonio en presencia de óxido de zinc	112
	3.3.4	Optimización de la compatibilidad entre los esmalte de primera y segunda capa	106
	3.3.3	Resultados de la cocción de placas recubiertas con esmaltes de segunda capa con diferentes concentraciones de óxido de circonio y de zinc	99
	3.3.2	Dosificación de las materias primas	94
	3.3.1	Formulación de los esmaltes	88
3		altado de piezas de acero con un esmalte de segunda capa con diferentes entraciones de óxido de circonio y de zinc	88
	3.2.2	Resultados de las cocciones de placas recubiertas con esmaltes de segunda capa con diferentes concentraciones de óxido de circonio	85
	3.2.1	Dosificación de las materias primas para esmaltes porcelánicos de segunda capa con diferentes concentraciones de óxido de circonio	84
3		altado de piezas de acero con esmalte de segunda capa con diferentes entraciones de óxido de circonio	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especificación de contaminantes del vidrio reciclado	48
Tabla 2. Materias primas usadas para los esmaltes de primera capa y segunda capa	52
Tabla 3. Fórmula molecular del esmalte E-1	56
Tabla 4. Fórmula molecular del esmalte E-CB	56
Tabla 5. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-CB	57
Tabla 6. Ciclo de cocción para el esmalte E-CB	64
Tabla 7. Ciclos de cocción con variación en la temperatura de maduración	65
Tabla 8. Ciclos de cocción con variación en el tiempo de maduración	66
Tabla 9. Fórmula molecular del esmalte E-A0.	67
Tabla 10. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de circonio	67
Tabla 11. Ciclos de cocción para los esmaltes E-A0 al E-A4	71
Tabla 12. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de zinc (Grupo 1)	72
Tabla 13. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de circonio y óxido de zinc constante (Grupo 2)	73
Tabla 14. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de circonio y óxido de zinc	74
Tabla 15. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de calcio, manteniendo constantes a los óxidos de circonio y de zinc	75
Tabla 16. Ciclos de cocción aplicados a esmaltes con diferente concentración de óxidos de circonio y de zinc	77
Tabla 17. Ciclos de cocción con variación de temperatura de maduración aplicados a esmaltes de circonio y zinc con mejor opacidad	79
Tabla 18. Ciclos de cocción con variación del tiempo de maduración	80
Tabla 19. Resultados y placas esmaltadas con E-CB a diferentes temperaturas de maduración	81

Tabla 20. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A0, E-A1 y E-A2 84
Tabla 21. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A3 y E-A4
Tabla 22. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-A0, E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4
Tabla 23. Fórmula molecular del esmalte E-A5 88
Tabla 24. Fórmula molecular del esmalte E-A6 89
Tabla 25. Fórmula molecular del esmalte E-A7 89
Tabla 26. Fórmula molecular del esmalte E-A8 89
Tabla 27. Fórmula molecular del esmalte E-A9
Tabla 28. Fórmula molecular del esmalte E-A10
Tabla 29. Fórmula molecular del esmalte E-A11
Tabla 30. Fórmula molecular del esmalte E-A12 91
Tabla 31. Fórmula molecular del esmalte E-A13 91
Tabla 32. Fórmula molecular del esmalte E-A14
Tabla 33. Fórmula molecular del esmalte E-A15 92
Tabla 34. Fórmula molecular del esmalte E-A16
Tabla 35. Fórmula molecular del esmalte E-A17 92
Tabla 36. Fórmula molecular del esmalte E-A18 93
Tabla 37. Fórmula molecular del esmalte E-A19
Tabla 38. Fórmula molecular del esmalte E-A20 93
Tabla 39. Fórmula molecular del esmalte E-A21
Tabla 40. Fórmula molecular del esmalte E-A22
Tabla 41. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A5, E-A6 y E-A795
Tabla 42. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A8 y E-A995
Tabla 43. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A10 y E-A1196

Tabla 44. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A12 y E-A1396
Tabla 45. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A14 y E-A15
Tabla 46. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A16 y E-A1797
Tabla 47. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A18 y E-A19
Tabla 48. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A20, E-A21 y E-A22 98
Tabla 49. Resultados del esmalte E-A5
Tabla 50. Resultados del esmalte E-A6100
Tabla 51. Resultados del esmalte E-A7101
Tabla 52. Resultados del esmalte E-A8102
Tabla 53. Resultados del esmalte E-A9103
Tabla 54. Resultados del esmalte E-A10104
Tabla 55. Resultados del esmalte E-A11105
Tabla 56. Resultados del esmalte E-A12106
Tabla 57. Resultados del esmalte E-A13107
Tabla 58. Resultados del esmalte E-A14108
Tabla 59. Resultados del esmalte E-A15109
Tabla 60. Resultados del esmalte E-A16110
Tabla 61. Resultados del esmalte E-A17 111
Tabla 62. Resultados y placas esmaltadas con E-A9, E-A10, E-A17, E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22, bajo el ciclo de cocción 3
Tabla 63. Resultados de placas esmaltadas con E-A16, E-A11, E-A20, E-A10, E-A18, E-A19 y E-A9, bajo el ciclo de cocción 3
Tabla 64. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A12 a diferentes ciclos de cocción
Tabla 65. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-12 a 5 minutos como tiempo de maduración 122

Tabla 66. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-12 a 10 minutos como tiempo de maduración 124
Tabla 67. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A14 a diferentes ciclos de cocción 126
Tabla 68. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-14 a 5 minutos como tiempo de maduración
Tabla 69. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-14 a 10 minutos como tiempo de maduración 129
Tabla 70. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A17 a diferentes ciclos de cocción 131
Tabla 71. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-17 a 5 minutos como tiempo de maduración 132
Tabla 72. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-17 a 10 minutos como tiempo de maduración. 134
Tabla A.1. Datos de temperatura y tiempo para el horno mufla
Tabla A.2. Composición química del vidrio de desecho 152
Tabla A.3. Fórmula molecular del vidrio de desecho. 152
Tabla A.4. Fórmula molecular del esmalte E-A12 153
Tabla A.5. Moles de cada óxido que aporta el vidrio y su cantidad faltante
Tabla A.6. Materias primas empleadas para los esmaltes de segunda capa
Tabla A.7. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A12 en porcentaje 157
Tabla A.8. Dosificación para 40 gramos de mezcla de materias primas para el esmalte E-A12 158
Tabla A.9. Moles que aportan las materias primas al esmalte
Tabla A.10. Distribución de moles para el esmalte E-A12 161
Tabla A.11. Fórmula molecular del esmalte E-A12 162
Tabla A.12. Fórmula molecular del esmalte E-A0 163
Tabla A.13. Fórmula molecular del esmalte E-A1 163
Tabla A.14. Fórmula molecular del esmalte E-A2

Tabla A.15. Fórmula molecular del esmalte E-A3	. 164
Tabla A.16. Fórmula molecular del esmalte E-A4	. 164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formas de protección por sistemas de revestimientos	4
Figura 2. a) Protección de una tubería subterránea usando ánodo de sacrificio de magnesio b) Protección galvánica del acero por un revestimiento de zinc	7
Figura 3. Luz dispersada en un medio vitrocristalino	25
Figura 4. Defectos en los esmaltes porcelánicos	39
Figura 5. Cadena de suministro de envases	43
Figura 6. Pulverizador BLEULER – MILL NAEF	54
Figura 7. Horno para fundición y atronado de vidrio	58
Figura 8. Atronado del esmalte fundido E-CB.	59
Figura 9. Esmalte de primera capa atronado.	59
Figura 10. Mortero con pistilo	60
Figura 11. Decapado de las placas en solución de H ₂ SO ₄ al 7% w/w	61
Figura 12. Placas recubiertas con esmalte crudo y base refractaria	62
Figura 13. Horno mufla marca Blue M Electric Company	63
Figura 14. Frita del esmalte E-A0	69
Figura 15. Aplicación en seco de esmaltes	70
Figura 16. Placas esmaltadas	70
Figura 17. Esmalte durante el proceso de fusión	76
Figura 18. Placa esmaltada con segunda capa en la mufla previo proceso de cocción	ı 78
Figura 19. Placa cubierta con esmalte E-CB cocida con el ciclo D.	83
Figura 20. Curva de velocidad para el horno mufla Blue M Electric Company USA.	151

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I
Datos de temperatura y tiempo, y la curva de velocidad para el horno mufla Blue M
Electric Company USA
ANEXO II
Composición química y fórmula molecular del vidrio de desecho
ANEXO III
Cálculo de la dosificación de las materias primas para esmaltes porcelánicos
ANEXO IV
Cálculo de la fórmula molecular de los esmaltes porcelánicos de segunda capa
ANEXO V
Fórmulas moleculares de los esmaltes de segunda capa con diferentes
concentraciones de óxido de circonio

RESUMEN

El presente trabajo estudió el efecto de la concentración de los óxidos de circonio y de zinc sobre la compatibilidad entre esmaltes porcelánicos de primera y segunda capa, utilizados para recubrir superficies de piezas de acero.

Se tomó como punto de partida la composición química del esmalte de fondo E-1, elaborado por Gabriela Mora en el proyecto de titulación "Determinación de la resistencia al impacto de esmaltes porcelánicos con diferentes concentraciones de óxido de silicio y óxido de boro", a partir del cual se formularon 23 esmaltes de segunda capa, de los cuales tres fueron compatibles con el esmalte de fondo y presentan una superficie lisa y brillante.

Se prepararon esmaltes porcelánicos de segunda capa con concentraciones de óxido de circonio de 0,15, 0,18, 0,22, 0,24, 0,28, 0,29, 0,33, 0,34, 0,35 y 0,36 moles, y con concentraciones de óxido de zinc de 0,04, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09 moles.

Las materias primas utilizadas para preparar los esmaltes son: vidrio de desecho, bórax, ácido bórico, óxido de zirconio, óxido de zinc, cuarzo, óxido de aluminio, óxido de magnesio, nitrato de potasio y sulfato de níquel.

La aplicación de los esmaltes de segunda capa se realizó con pulverización en seco.

Los esmaltes porcelánicos de segunda capa que mejores resultados presentaron son: EA-12 con $ZrO_2=0.34$ y ZnO=0.09, que se coció a $770^{\circ}C$, $760^{\circ}C$, $750^{\circ}C$ durante 7 minutos, EA-14 con $ZrO_2=0.32$ y ZnO=0.07, cocido a $770^{\circ}C$ por 7 minutos, y el EA-17 con $ZrO_2=0.35$ y ZnO=0.04, cuyas condiciones de cocción fueron $770^{\circ}C$ por 7 minutos, $780^{\circ}C$ por 7 minutos, y $770^{\circ}C$ por 5 minutos.

INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales de ingeniería más utilizados en la actualidad es el acero al carbono; se sabe que aproximadamente el 85% de la producción anual de acero a nivel mundial corresponde a este tipo de aleación (Ashby y Jones, 2005). A pesar de su poca resistencia a la corrosión, el acero al carbono se usa en grandes cantidades ya sea en aplicaciones marinas, energía nuclear, plantas de combustible fósil, transporte, procesos químicos, producción y refinación de petróleo, tuberías, equipo de construcción y procesamiento de metales, etc.

Sin embargo, el problema de la corrosión de los metales en general es muy significativo en términos económicos y técnicos; se estima que aproximadamente el 5% de los ingresos de una nación industrializada se destina a la prevención de la corrosión así como al mantenimiento o cambio de productos defectuosos como resultado de las reacciones de degradación metálica. (Callister, 2007)

Como consecuencia de la creciente demanda del acero, se prevé la necesidad de establecer mecanismos de recubrimiento para éstas superficies con el fin de aumentar el tiempo de vida útil de estos materiales. Para lograr este objetivo existen varias técnicas de protección que varían en función de su naturaleza y método de aplicación, siendo las más importantes: protección anódica, protección catódica, protección con inhibidores y protección por recubrimientos. (ASM International, 2003)

Dentro de los recubrimientos se encuentran los esmaltes porcelánicos, los mismos que protegen sustratos y al mismo tiempo mejoran su aspecto físico. La protección mediante revestimientos porcelánicos es empleada ampliamente en varios materiales metálicos.

Siendo la opacidad, la principal propiedad de los esmaltes de acabado, se estudió en ellos la concentración del óxido de circonio que es un material opacifante, así como la concetración de óxido de zinc, el cual contribuye en el desarrollo de la opacidad, porque ayuda a cristalizar al óxido de circonio (Durán y Hevia, 2002).

Además de obtener recubrimientos porcelánicos de excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas, se presenta la necesidad de buscar soluciones a la problemática de los desechos de vidrio urbanos en la ciudad, puesto que según los registros de EMASEO se conoce que la basura producida en el Distrito Metropolitano de Quito contiene aproximadamente un 3,27% de vidrio desechado, por lo cual se considera factible el uso de este desecho en la investigación propuesta.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 RECUBRIMIENTOS PARA PROTECCIÓN DEL ACERO

1.1.1 GENERALIDADES

Uno de los materiales de ingeniería más utilizados en la actualidad es el acero al carbono; se sabe que aproximadamente el 85% de la producción anual de acero a nivel mundial corresponde a este tipo de aleación. A pesar de su poca resistencia a la corrosión, el acero al carbono se usa en grandes cantidades ya sea en aplicaciones marinas, energía nuclear, plantas de combustible fósil, transporte, procesos químicos, producción y refinación de petróleo, tuberías, equipos de construcción, procesamiento de metales, etc. (Wessel, 2004; Ashby y Jones, 2005; Dallin y Lynch, 2006).

El problema de la corrosión del acero al carbono y en general de los metales es muy significativo en términos económicos y técnicos; se estima que aproximadamente el 5% de los ingresos de una nación industrializada se destina a la prevención de la corrosión así como al mantenimiento o cambio de productos defectuosos como resultado de las reacciones de degradación metálica (Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007). La causa más frecuente de desgaste en metales, aleaciones y principalmente del acero es por la corrosión atmosférica. En general, el 80% del acero de las construcciones y piezas metálicas queda expuesto al ambiente (Genescá y Ávila, 1995; Salvi, 1996).

La corrosión es el proceso de interacción química o electroquímica entre un material (usualmente un metal) y un medio de exposición agresivo, produciendo deterioro del material y perdiendo o reduciendo sus propiedades. Otro concepto de corrosión, considera que el deterioro de un metal es una reacción de oxidación donde el metal funciona como ánodo en una celda electroquímica y el medio actúa como cátodo y a la vez es la ruta de intercambio de electrones (ASM)

International, 2003; Wessel, 2004; Dallin y Lynch, 2006; Orozco et al, 2007; Callister, 2007).

Los metales no se encuentran en la naturaleza en estado puro, se los obtiene a partir de sus minerales que generalmente son una forma oxidada del metal, que requieren energía para transformar el mineral en metal puro. El metal libre contiene una energía elevada, y tiende a disminuirla para volver a los compuestos naturales metálicos de menor energía, por lo que para estabilizarse reacciona con el medio ambiente (corrosión). Es decir, dichos metales se encuentran en un estado termodinámicamente inestable, por lo que la disminución de su nivel de energía es la principal fuerza que induce a la corrosión. (Genescá y Ávila, 1995; Salvi, 1996; Wessel, 2004; Dallin y Lynch, 2006; Orozco *et al*, 2007)

El estudio de la corrosión se lo ha clasificado según el medio en el que se desarrolla o según su morfología; según el medio puede ser: química y electroquímica; según la forma se clasifica en: uniforme o frontal, localizada, por picaduras, intercristalina, bajo tensión y filiforme (Salvi, 1996; ASM International, 2003; Ashby y Jones, 2005; Callister, 2007).

1.1.2 PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE METALES MEDIANTE RECUBRIMIENTOS

La ASTM define como revestimiento a una sustancia de composición líquida, licuable, o masilla que se convierte en un sólido protector, decorativo o funcional, después de su aplicación como una capa delgada. (ASTM D 16, 1984)

Para proteger la superficie del acero y en general de los metales contra la corrosión se han desarrollado diversos procedimientos, y su clasificación varía de acuerdo con el criterio de cada autor. Pero en general, todos concuerdan que las estrategias de prevención de la corrosión se basan en uno de los siguientes métodos: (Salvi, 1996; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007)

- 1. Modificar el electrolito o reducir la agresividad del medio ambiente mediante la adición de inhibidores.
- 2. Hacer la superficie anódica por eliminación del cátodo (protección anódica).
- 3. Hacer la superficie catódica por eliminación del ánodo (protección catódica).
- 4. Aislar el ánodo y el cátodo del electrolito mediante protección con recubrimientos.
- 5. Adecuada selección de materiales.
- 6. Aplicación de principios de buen diseño.

Los revestimientos anticorrosivos se desarrollaron como una estrategia para utilizar metales o aleaciones poco resistentes a la corrosión y ofrecer la oportunidad de mejorar estéticamente un componente o estructura. Los sistemas de revestimientos son muy diversos y se aplican al sustrato a través de una variedad de técnicas. Los recubrimientos pueden clasificarse como: (Natishan, 2003; Dallin y Lynch, 2006; Textos Científicos, 2008)

- Recubrimientos metálicos
- Recubrimientos orgánicos
- Recubrimientos inorgánicos

Es esencial que el revestimiento tenga alto grado de adherencia al sustrato a proteger, lo que requiere un tratamiento de la superficie del sustrato previa a su aplicación.

En la mayoría de los casos, el revestimiento no debe reaccionar con el ambiente corrosivo, y debe ser resistente a esfuerzos mecánicos que el metal expone con el ambiente corrosivo. Los tres tipos de materiales (metales, cerámicas, polímeros) se utilizan principalmente como recubrimientos para acero y sus aleaciones (Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Callister, 2007; Orozco *et al*, 2007).

La elección y la aplicación de un sistema de revestimiento dependen de varias consideraciones; las más importantes son las siguientes: (Natishan, 2003; Wessel, 2004; Mayagoitia, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Callister, 2007)

- ♣ La economía (costo por unidad de superficie o el número de piezas).
- * Evaluar las condiciones ambientales en las que el sustrato trabajará.
- Aplicabilidad a un determinado sustrato.
- Aplicabilidad de un determinado material de revestimiento.
- Revestimiento vs. durabilidad.

En resumen el concepto básico para la mayoría de los métodos de protección contra la corrosión es minimizar al máximo uno o más de los componentes del fenómeno electroquímico de forma que el metal puro o aleación de metales de interés no se corroa (Natishan, 2003).

1.1.2.1 Mecanismos de Protección de los revestimientos

Los sistemas de revestimientos se clasifican de acuerdo con el proceso por el cual protegen; se distinguen tres mecanismos y un ejemplo de cada uno de ellos se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Formas de protección por sistemas de revestimientos (Wessel, 2004)

Recubrimientos de sacrificio: son como su nombre indica "sacrificados" para brindar protección a la superficie, es decir, el revestimiento se corroe y no el sustrato de metal (por ejemplo, zinc y cadmio).

Revestimientos nobles: los recubrimientos son más resistentes a la corrosión que el sustrato protegido. Es decir, están obligados a estar libres de grietas y poros,

de otra manera la corrosión del sustrato tendrá lugar en los lugares defectuosos de los recubrimientos (por ejemplo, níquel y cromo).

Revestimientos de barrera: estos recubrimientos son principalmente no metálicos y no conductores. Su principal mecanismo de protección es separar el sustrato del medio ambiente corrosivo. En el acero, los revestimientos no permiten que la humedad tenga contacto con el acero, ya que sin humedad (electrolito) no hay corrosión (ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007; Textos Científicos, 2008)

El éxito de un sistema de recubrimiento depende de la preparación de la superficie del sustrato. Para un recubrimiento no metálico, como las pinturas y esmaltes porcelánicos, se han identificado las siguientes etapas:

- 1. Limpieza física y química con ácidos o álcalis, cepillado de alambre o limpieza de inyección.
- Limpieza física o química mediante recubrimientos de conversión de partículas o abrasión.
- Capa primaria para formar una superficie adherente sustrato/recubrimiento de interfaz.
- 4. Capas adicionales para construir la mayor parte de las propiedades del recubrimiento.
- 5. Capa superior para proporcionar más resistencia y cualidades estéticas.

En el caso de recubrimientos metálicos, a través de la pulverización o inmersión en caliente, pueden limitarse a las etapas 1 y 2.

Es muy importante considerar que los defectos presentes en los recubrimientos afectan la protección contra la corrosión, siendo de ésta forma un punto crítico en el diseño de sistemas de revestimiento efectivos. (ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Ashby y Jones, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007; Textos Científicos, 2008).

1.1.3 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

Los revestimientos metálicos protegen al acero de dos formas principales. En primer lugar, proveen una protección de barrera entre el substrato metálico y el medio de exposición (con la ayuda de la película del producto de la corrosión, que proporciona una protección adicional temporal) y, en segundo, suministran protección galvánica en la mayoría de los casos. Los más comunes pueden ser catódicos o anódicos respecto al metal a proteger (Natishan, 2003; Ferrer y Amigó, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Orozco *et al*, 2007).

Los metales de recubrimiento deben cumplir los siguientes requisitos: pasivación en el ambiente corrosivo y posibilidad para conformar aleación con el acero.

En el caso del acero, los metales que cumplen con estos requisitos son el cinc, aluminio y cadmio, como los más electronegativos, y el estaño, níquel, cobre, cromo, etc. como menos electronegativos. El mecanismo de protección contra la corrosión se basa en el nivel electronegativo de estos metales (Ferrer y Amigó, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007; Orozco *et al*, 2007).

En los recubrimientos catódicos, el metal con que se recubre es más electronegativo que el acero, por lo que la protección es por efecto barrera. Se trata de transformar en ánodo la superficie del acero, dándole una mayor resistencia a la corrosión. Estos recubrimientos deben ser perfectamente continuos, sin imperfecciones y no porosos sobre la superficie del metal de interés para que no llegue a corroerse. Los metales más empleados son: el níquel, el cobre, el estaño y la plata (ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Dallin y Lynch, 2006).

Los anódicos cumplen la función de transformar al objeto a proteger en cátodo, en este caso el recubrimiento es el que se corroe por ser menos electronegativo que el acero. La protección es función del espesor y del medio de trabajo. Los revestimientos metálicos de sacrificio son inigualables, porque proporcionan tanto una protección de barrera total como una protección galvánica de sacrificio en las

áreas expuestas. El zinc, el cadmio y el magnesio, son los más empleados en este tipo de revestimiento, éstos se sacrifican hasta su desaparición protegiendo al acero, como se esquematiza en la Figura 2.

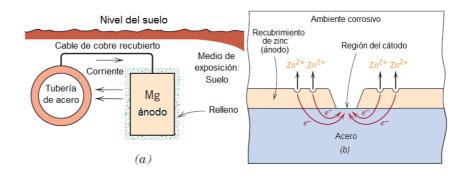


Figura 2. a) Protección de una tubería subterránea usando ánodo de sacrificio de magnesio b) Protección galvánica del acero por un revestimiento de zinc. (Callister, 2007)

La protección por este tipo de recubrimientos son esencialmente útiles en la prevención de la corrosión de calentadores de agua, tanques subterráneos, tuberías y equipos marinos; en aplicaciones de la construcción tales como: edificios con metal, automóviles, aparatos electrodomésticos y muchos usos más. (ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Textos Científicos, 2008).

Los métodos más importantes para la aplicación estos recubrimientos son: recubrimientos por proyección térmica, deposición de metales en estado líquido y deposición en baños electrolíticos (ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Orozco *et al*, 2007).

Recubrimientos metálicos por deposición de metales en estado líquido: la inmersión del sustrato a proteger en un baño líquido del metal protector, es el método más económico y de gran aplicación industrial. El proceso requiere el tiempo necesario para procurar el proceso de difusión y, por tanto, la adherencia de la capa de recubrimiento que queda después de su solidificación. En los revestimientos metálicos por inmersión en caliente se da lugar a productos

galvanizados, estañados, aluminados, etc. (Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007; Orozco *et al*, 2007; Textos Científicos, 2008).

Recubrimientos de metales por deposición en baños electrolíticos: consiste en la reducción de un catión metálico, y su deposición sobre la pieza que constituye el cátodo. Este recubrimiento asegura la superficie con propiedades diferentes a las del metal base.

La deposición electrolítica provee depósitos metálicos que se adhieren perfectamente sobre un substrato como producto de la reducción de los correspondientes iones metálicos realizada mediante la aportación de energía eléctrica (ASM Internacional, 2003; Wessel, 2004; Ferrer y Amigó, 2005; Ashby, 2005; Dallin y Lynch, 2006; Callister, 2007).

1.1.4 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Los recubrimientos orgánicos proporcionan una barrera física entre el metal y el medio ambiente. Adicionalmente, estos recubrimientos pueden contener inhibidores de la corrosión.

Los recubrimientos orgánicos y organometálicos constituyen pinturas, barnices, resinas, lacas, la plastificación en todas sus variantes, etc.; tienen especial importancia las pinturas y los barnices, los cuales, si bien en la mayoría de casos no alcanzan la resistencia de otros materiales, constituyen sin duda el sistema de protección más versátil y económico (Lacosta, 1996; Natishan, 2003; Tator, 2003; Ashby y Jones, 2005; Orozco *et al*, 2007; Callister, 2007).

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos ha dado muy buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales proveen barreras finas, tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos.

Las propiedades de estos revestimientos dependen de su formulación. Existen muchas formulaciones de recubrimientos orgánicos, así como también una amplia variedad de procesos de aplicación (Natashin, 2003; Tator, 2003; Ashby y Jones, 2005; Orozco et al, 2007; Callister, 2007).

En general, todos los revestimientos orgánicos tienen las mismas formas de aplicación sobre el sustrato metálico a proteger, se diferencian en que cada revestimiento necesita un tratamiento previo de mezcla o disolución. Los métodos más empleados son: manual, por inmersión, de proyección y electrostático (ASM International, 2003).

1.1.5 RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS

Los recubrimientos inorgánicos protegen de la corrosión al formar una barrera entre el medio de exposición y el substrato metálico. (Natishan, 2003). Entre los recubrimientos no metálicos inorgánicos se encuentran porcelanas o esmaltes, revestimientos cerámicos y recubrimientos de conversión; existen otros cerámicos resistentes a la corrosión como tintas de cemento y silicatos. (Natishan, 2003; Orozco *et al*, 2007).

Una de las características de los revestimientos cerámicos y esmaltes es su elevada resistencia a la oxidación y a la corrosión, frente a los diferentes agentes químicos, agua y a la mayoría de los climas (Ashby y Jones, 2005; Mayagoitia, 2004; Textos Científicos, 2006).

La utilización de esmaltes es común en tuberías, en accesorios y artículos de cocina; los revestimientos cerámicos se emplean en la industria para recubrir al acero y evitar la contaminación de productos. Los recubrimientos de conversión se emplean en automóviles y en la industria metalúrgica en general. (Groover, 1997; Natishan, 2003, ASM International, 2003, Textos científicos, 2006).

1.1.5.1 Esmaltes

La porcelana es una cerámica hecha de caolín, feldespato y cuarzo, se aplica a metales como acero, hierro fundido y aluminio como un esmalte vítreo; el esmaltado porcelanizado tiene como objetivo fundamental la protección y mejora de la estética de una pieza, lo que se consigue mediante la aplicación de una capa o varias capas de esmalte porcelánico y su posterior vitrificación en horno. (Groover, 1997; Durán y Hevia, 2002; Natishan, 2003).

1.1.5.2 Recubrimientos cerámicos

Los recubrimientos cerámicos se diferencian de los esmaltes, ya que usan otros productos cerámicos para propósitos anticorrosivos; su base puede ser de óxidos (ZrO₂, MgO, CaO, Y₂O₃), carburos, nitruros y sales de boro. En general, estos recubrimientos tienen un alto contenido de alúmina, que los hace más convenientes para aplicaciones refractarias industriales; la aplicación de estos recubrimientos requiere temperaturas de quemado más altas que los esmaltes (Groover, 1997; Schwartz, 2002; Mayagoitia, 2004; Textos Científicos, 2006).

Los revestimientos inorgánicos cerámicos se han convertido en uno de los materiales de construcción más usados en el diseño de recubrimientos protectores, para instalaciones industriales expuestas a altas temperaturas y medios corrosivos agresivos, y en sustratos cuya forma es complicada, tales como suelo, zanjas, pozos, reactores, tanques, depuradores, conductos, chimeneas, y otros equipos contra la contaminación atmosférica.

Estos recubrimientos han demostrado su versatilidad en la industria en cuanto a la resistencia química a las altas y bajas concentraciones de ácidos fuertes y solventes, aislamiento térmico, resistencia a la abrasión, buena compresión y flexión que les permite resistir tensiones y esfuerzos. (Schwartz, 2002; ASM International, 2003; Mayagoitia, 2004; Textos Científicos, 2006).

Los recubrimientos más utilizados como anticorrosivos son: alfa alúminas, aluminatos, sílice, silicatos, fosfatos, cromatos, óxidos de Mo y de W, titanatos, niobiatos y sulfuros. Algunos de estos, constituyendo mezclas o compuestos, forman el ánodo metálico. Incluso pueden incorporarse al recubrimiento, ocasionalmente, aniones presentes en el baño de aplicación (Schwartz, 2002; ASM International, 2003; Mayagoitia, 2004; Textos Científicos, 2006).

Dentro de los carburos que se emplean como recubrimientos están los de boro (BC), los de silicio (SiC), el de Tungsteno (WC), el de cromo (CrC), el de tantalio (TaC). La mayoría de los éstos se emplean en recubrimientos de piezas que tienen que resistir abrasiones mecánicas (EUROCORR'96, 1996; Groover, 1997; Schwartz, 2002).

Actualmente, el aumento en las temperaturas de funcionamiento se ha logrado por deposición de revestimientos de barrera térmica (TBCs); los TBCs son recubrimientos cerámicos que pueden soportar temperaturas extremadamente altas sin perder su solidez y se los denomina materiales refractarios. Se emplean para aislar sustratos que requieren gran resistencia a la oxidación en altas temperaturas, como por ejemplo las líneas de gas con temperaturas elevadas, en los cohetes espaciales donde azulejos cerámicos protegen la nave de las altas temperaturas causadas durante la entrada a la atmósfera (Committee of Coatings for High-Temperature Structural, 1996; Schwartz, 2002, ASM International, 2003; Mayagoitia, 2004).

Estos revestimientos suelen constituirse por una capa porosa de Circonia (ZrO₂), estabilizada en la fase tetragonal metaestable por aproximadamente 8% en peso de itrio (Y₂O₃), que ayuda a eliminar grietas. La itrio-circonia estabilizada o YSZ presenta buenas propiedades mecánicas, baja conductividad térmica y un alto coeficiente de dilatación térmica, se utiliza para recubrimientos en piezas que requieran una buena barrera térmica (eviten corrosión en altas temperaturas) en sustratos metálicos, el alto valor de la dilatación reduce la diferencia de expansión entre el recubrimiento y el sustrato metálico que se recubre (Committee of

Coatings for High-Temperature Structural, 1996; Schwartz, 2002; ASM International, 2003; Mayagoitia, 2004; Martin, 2006; Textos Científicos, 2006).

1.1.5.3 Recubrimientos de conversión

Los recubrimientos de conversión se forman por modificación química de la superficie, corroyéndola de manera controlada, para generar un producto de corrosión adherente que protege el metal de otras reacciones corrosivas; no requiere corriente eléctrica. Los más comunes son anodizado del aluminio, recubrimientos de fosfato y de cromato (Natishan, 2003; Wessel, 2004; Orozco *et al*, 2007).

El anodizado del aluminio es uno los recubrimientos de conversión comúnmente más utilizados; se produce una película protectora de óxido de aluminio en el metal de aluminio. Se emplea en protección para corrosión en aeronaves, vehículos, barcos, trenes, edificios, artículos del hogar, electrónicos, artículos deportivos

Los recubrimientos de conversión de fosfato se componen de fosfatos metálicos terciarios insolubles (Me₃(PO₄)₂ · xH₂O), donde Me representa a un catión metálico divalente de uno o varios elementos metálicos, por ejemplo: Zn²⁺, Ni²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ y Mn²⁺. La capa de fosfato se forma en el metal a proteger mediante un baño fosfatado; se usa en la industria metalúrgica para tratar sustratos como hierro, acero, acero galvanizado, aluminio, cobre, magnesio y sus aleaciones, para mejorar su resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura. (Genescá y Ávila, 1995; ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Orozco *et al*, 2007).

Los recubrimientos de conversión de cromatos (CCCs) son delgados, amorfos, formados por películas inorgánicas en contacto con una superficie metálica y con una solución acuosa, cuyo principal agente de formación de película es una especie de cromato soluble. Estos revestimientos de conversión son de formación espontánea sin la aplicación de corriente o voltaje, y se utilizan comúnmente para

las aleaciones de base de aluminio, zinc, magnesio, hierro, cadmio, estaño. Se utilizan principalmente para mejorar la adherencia de los recubrimientos orgánicos aplicados posteriormente, o para dar resistencia a la corrosión atmosférica durante la exposición. (Genescá y Ávila, 1995; Groover, 1997; ASM International, 2003; Natishan, 2003; Wessel, 2004; Orozco *et al*, 2007).

1.1.5.4 Métodos de aplicación de revestimientos inorgánicos

Entre las técnicas de aplicación para revestimientos cerámicos están la aspersión térmica, la aspersión electrostática, la inmersión, la electrodeposición, y la deposición en fase de vapor. (Groover, 1997; ASM International, 2003, Natishan, 2003; Ferrer y Amigó, 2005; Textos científicos, 2006).

A continuación se describe los métodos empleados para la aplicación de los esmaltes porcelánicos:

Recubrimientos cerámicos por aspersión térmica: comprende un grupo de procesos por los cuales se recubre un substrato con materiales de revestimiento fundidos o semifundidos, donde solidifican y adhieren a la superficie. Las tecnologías usadas para calentar el revestimiento son la flama de oxígeno y gas combustible, el arco eléctrico y el arco de plasma.

Gran variedad de revestimientos se aplican por este método, se usan en metales puros y aleaciones metálicas; cerámicas (óxidos, carburos y ciertos vidrios); compuestos de cermet y ciertos plásticos (epóxicos, nylon, teflón y otros). (Groover, 1997; ASM International, 2003; Berndt y Berndt, 2003; Wessel 2004; Ferrer y Amigó, 2005).

Procesos de deposición en fase vapor: los procesos de deposición en fase vapor (VPD), tienen como objetivo depositar sobre el sustrato una película delgada del recubrimiento a partir de sus vapores, tras un proceso de condensación. Pueden distinguirse dos familias dominantes de los procesos de

deposición: los basados en fenómenos físicos de pulverización y evaporación y los fundamentados en reacciones químicas, en donde en la proximidad del sustrato, los reactantes activados por calor reaccionan y el producto se deposita sobre el mismo sustrato.

Las aplicaciones de los depósitos en fase vapor son muy numerosas, tanto en piezas de microelectrónica, contactos óhmicos, barreras de difusión, aislamiento, como aplicaciones tribológicas resistentes al desgaste, nitruros de titanio, alúmina, nitruros complejos, o, también, aplicaciones de resistencia a la corrosión (Groover, 1997; ASM International, 2003; Wessel 2004; Ferrer y Amigó, 2005).

Métodos por Inmersión: son aquellos en los que las piezas cuya superficie se desea revestir son sumergidos en recipientes llamados cubas, que contienen suspensiones o el revestimiento en estado líquido.

Electrostático: este método es muy empleado en revestimientos orgánicos e inorgánicos pulverizados, los cuales se aplican como partículas sólidas y secas que finamente pulverizadas se funden en la superficie para formar una película líquida uniforme, al enfriarse se forma un recubrimiento seco. Al crear un campo eléctrico e inducir una carga eléctrica sobre el revestimiento, se pulveriza a un tamaño de partícula muy pequeño, cada partícula queda cargada negativamente, por lo que será atraída por la pieza a recubrir (Groover, 1997; Almeida, 1998; Tator, 2003; Ferrer y Amigó, 2005; Porcelain Enamel Institute, 2008).

1.2 ESMALTES PORCELÁNICOS DE SEGUNDA CAPA

1.2.1 ESMALTADO PORCELÁNICO

Los esmaltes porcelánicos son revestimientos a base de vidrio que se solidifican sobre el sustrato metálico por medio de fusión o sinterizado. Son de composición inorgánica y fundamentalmente integrada por óxidos, y aplicados a productos o

partes hechas de acero, acero inoxidable, hierro fundido, cobre o aluminio para proteger y mejorar su aspecto físico (Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; ASM International, 2003; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Estos recubrimientos se distinguen de otros cerámicos aplicados en superficies metálicas por su predominante naturaleza vítrea inorgánica, y por los usos que pueden darse a las piezas esmaltadas. Los esmaltes se unen, por fusión, a la superficie metálica a temperaturas que generalmente varían desde 538°C hasta 871°C (Vielhaber, 2002; ASM International, 2003; Ba Idwin y Poplar, 2007).

El esmalte porcelánico se usa en una amplia variedad de productos tales como: accesorios para baños (lavabos, tinas, retretes), electrodomésticos (cocinas, lavadoras), calentadores de agua, componentes de motores de propulsión a chorro, silenciadores de automóviles, tarjetas de circuitos electrónicos, tanques para procesamiento y almacenamiento de productos químicos y agrícolas, tuberías, calderas, componentes de bombas, partes de intercambiadores de calor, paneles arquitectónicos, señalización vial, carteles y sustratos para microcircuitos (ASM International, 2003; Baldwin y Poplar, 2007; Groover, 2007; Samiee, Sarpoolaky y Mirhabibi, 2008).

El material base del esmalte porcelánico toma el nombre de frita, el cual es una mezcla fundida de sílice o cuarzo con otros compuestos químicos, generalmente óxidos inorgánicos (calcita, alúmina, óxidos alcalinos, óxido de boro, bórax, etc.), que confieren al esmalte las deseadas propiedades físicas y químicas, quedando entrelazados en una red tridimensional.

Las fritas se producen por un enfriamiento del esmalte fundido, normalmente se componen de 5 a 20, o más, compuestos adecuadamente mezclados que se funden y posteriormente se enfrían para que la mezcla sea fácilmente rompible al caer en agua fría o al ser laminada a una hoja delgada entre rodillos refrigerados por agua (Centritto, 2002; Vielhaber, 2002; ASM International, 2003; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Las propiedades físicas de los esmaltes dependen de las materias primas utilizadas y, por ello, para cada materia prima existen límites superiores e inferiores de las cantidades que pueden emplearse.

Las composiciones de los esmaltes porcelánicos dependen de la superficie metálica a recubrir, también varían de acuerdo con las aplicaciones específicas o las propiedades deseadas en el producto esmaltado. Algunos se formulan por color y estética, mientras que otros se diseñan por funciones tales como la resistencia a los productos químicos y a los agentes atmosféricos, la capacidad de resistir altas temperaturas, la dureza, la resistencia a la abrasión y la resistencia eléctrica, pero principalmente, los esmaltes porcelánicos pueden proteger el metal de la corrosión y abrasión.

Las propiedades físicas del esmalte vítreo pueden ser controladas mediante su composición, lo que permite la unión con la mayoría de los metales (oro, platino, plata, cobre, acero, hierro fundido, aluminio y titanio). (Vielhaber, 2002; ASM International, 2003; Groover, 2007, Samiee, Sarpoolaky y Mirhabibi, 2008).

Los recubrimientos vítreos para acero y fundición de hierro se clasifican como esmaltes capa base o de primera capa y esmaltes de cubierta o también denominados segunda capa (Porcelain Enamel Institute, 2003)

1.2.1.1 Proceso de esmaltado porcelánico

El proceso para el esmalte porcelanizado consiste en:

1) Preparación del material de recubrimiento: implica convertir el esmalte vítreo en partículas finas llamadas frita, que se tritura a un tamaño adecuado; el proceso de preparación ya se describió anteriormente.

Las fritas de esmaltes porcelánicos suelen ser formuladas para satisfacer las necesidades de las aplicaciones de uso final. La molienda del esmalte se realiza

en la planta de esmaltado, aunque actualmente los fabricantes de fritas suministran esmaltes ya molidos listos para usar ya sea en suspensión o en seco, facilitando las operaciones en plantas. Las fritas para la aplicación electrostática en seco son molidas sin agua por el fabricante y se envían a la planta de esmaltado listo para usar. Pequeñas cantidades de aditivos patentados están incluidos por el fabricante durante la molienda de las fritas que ayudan en la retención de carga eléctrica durante la aplicación y la cocción (Centritto, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2008; Groover, 2007).

2) Aplicación sobre la superficie: el esmalte de porcelana se puede aplicar al metal base ya sea por un proceso húmedo (suspensión acuosa) o por un proceso en seco. Las técnicas o métodos de esmaltado pueden ser manuales o mecanizados. La aplicación manual es necesaria para las partes que tengan una variedad de tamaños y formas que debe seguir el mismo sistema de esmaltado. La mecanización es esencial para la producción de piezas de la misma forma o similar, en grandes volúmenes.

El proceso por vía húmeda implica mezclar la frita con agua como transporte, los métodos empleados para la aplicación del esmalte por este proceso son: aspersión manual, pulverización electrostática, inmersión, aplicación por chorreo (flowcoating), y electrodeposición (electroforesis).

En el proceso en seco se aplica el esmalte en polvo. Los métodos para esta aplicación son pulverización electrostática, o rociado del polvo seco del esmalte por medio de un tamiz vibrador sobre la superficie a recubrir o de la pieza previamente caliente.

El mejor método de aplicación para una pieza en particular está determinado por: la cantidad y los requisitos de calidad, tipo de material que se va a aplicar, unidades producidas por hora, inversión de capital, costo de mano de obra, consideraciones ambientales y en última instancia del costo por pieza (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Centritto, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Groover, 2007; Porcelain Enamel Institute, 2008).

- 3) Secado: en el caso de aplicación por vía húmeda es necesario secar la capa de esmalte previamente antes de someterlo al tratamiento térmico. Las capas de esmalte que no se han secado suficientemente producen grandes burbujas durante el proceso de cocción (Porcelain Enamel Institute, 2003)
- *4)* Quemado o tratamiento térmico (cocción): la cocción es un proceso de sinterizado, en el cual la frita se transforma en esmalte porcelánico no poroso, fusionándose con la superficie metálica. La temperatura de maduración empleada es alrededor de los 800 °C. Los grosores de recubrimiento varían desde 0,075mm hasta cerca de 2mm.

La secuencia de procesamiento se repite varias veces para obtener el espesor deseado del sistema de recubrimientos por esmalte porcelánico (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Centritto, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007; Groover, 2007).

1.2.1.2 Importancia del espesor del revestimiento, del tiempo y temperatura de cocción y del sustrato metálico

Las propiedades y el rendimiento final de la superficie del esmalte porcelánico son claramente afectados por el espesor del recubrimiento aplicado, el tiempo y la temperatura de cocción, la selección y fabricación de sustrato metálico, así como de la homogeneidad del color. El control de estas variables constituye un proceso vital en la calidad del producto o pieza final (Centritto, 2002; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Espesor del revestimiento. El espesor óptimo del esmalte vítreo depende del metal y de los requerimientos para uso de la pieza. Sin embargo, en cualquier aplicación se debe emplear la capa de esmalte con el espesor mínimo para lograr la apariencia y funcionalidad deseadas.

En caso del acero, el esmalte de primera capa tiene un espesor de 50 a 100 micras que promueve la adhesión al sustrato. Para cubrir la capa base se emplea esmalte de cubierta opaco cuyo espesor varía de 100 a 150 micras. Así, el espesor de un sistema de dos capas tiene un grosor entre 150 y 250 micras aproximadamente.

Los esmaltes de colores brillantes son producidos por la aplicación de capas menos opacas, el espesor total del sistema de revestimiento debe estar entre 200 a 350 micras. Un espesor del revestimiento de 125 a 150 micras se requiere para esmaltes de cubierta aplicados directamente a aceros descarburizados, o especialmente estabilizados (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Centritto, 2002; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Tiempo y temperatura de cocción. La cocción del esmalte porcelánico implica el flujo y la fijación de un líquido viscoso, así como la fuga de gases a través de la capa durante su formación, donde es posible reducir el tiempo de cocción elevando la temperatura e inversamente, cocer a temperaturas más bajas prolongando el período de cocción, sin ejercer influencia sobre la verdadera temperatura de fusión. Por supuesto, hay una temperatura mínima que logra la fusión completa, la aceptable adhesión y la apariencia deseada.

La mayoría de las capas bases para producción de gran escala de piezas de acero muestran propiedades aceptables en un rango de 55℃ por encima de la temperatura de maduración durante un tiempo óptimo de cocción. Sin embargo, el control dentro de un rango de 11℃ se mantiene para producir apariencia uniforme y permitir la intercambiabilidad de las piezas.

Los efectos combinados de incremento en el tiempo y en la temperatura de maduración, o sinterización, dan como resultado una cocción más a fondo y producen las siguientes condiciones: (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Centritto, 2002; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003)

- Cambio radical de colores.
- A Cambio en el brillo del revestimiento.
- Aumento en la resistencia química del esmalte.
- Eliminación de las burbujas de gas.
- El esmalte se hace más denso y menos resistente.
- ♣ La máxima adhesión se alcanza en el óptimo rango de cocción.

Superficie metálica. Se trata de evitar el hundimiento y la distorsión de las piezas de metal, que resulta de la baja resistencia del metal a la temperatura de cocción, debido a tensiones térmicas producidas por calentamiento y refrigeración no uniformes, y la transformación de ferrita a austenita en el acero. Para mitigar las dos primeras causas se emplean cambios en el diseño de las partes y de la cocción. El uso de acero con contenido extra-bajo de carbono o de estabilizados especiales minimiza la transformación de ferrita a austenita.

Los esmaltes de fondo no contribuyen a la deformación de las piezas debido a que sus coeficientes de dilatación térmica se asemejan a los del acero. El efecto de los esmaltes de segunda capa sobre partes esmaltadas planas puede ser producido por su menor coeficiente de expansión térmica y su aplicación en un lado. El riesgo de distorsión aumenta cuando múltiples o capas gruesas de esmalte de acabado son necesarias en una superficie, y a veces se deben aplicar a la parte posterior de las piezas, el esmalte para igualar las tensiones.

El ajuste en el ciclo de cocción en ocasiones puede ayudar a minimizar la distorsión. Un ciclo con calentamiento y enfriamiento relativamente lento es preferible a las tasas de calentamiento y el enfriamiento rápido (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Centritto, 2002; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003).

1.2.2 ESMALTES DE PRIMERA CAPA (DE FONDO O CAPA BASE)

Los esmaltes de primera capa reaccionan con el acero para asegurar la unión sólida entre el esmalte y el metal, lo cual permite una transición entre el metal y el revestimiento, aislando al acero de la segunda capa evitando así el desprendimiento de gas proveniente del metal durante la cocción, e impide la reacción química entre ellos. Además, permite une al metal y la capa de esmalte de cubierta (Kirk y Othmer, 1962; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

La propiedad que mayor importancia tiene en la práctica es el coeficiente de dilatación térmica del esmalte (característica de fácil variación), porque determina la adherencia sobre el acero. El esmalte debe poseer un coeficiente de expansión térmica similar al sustrato metálico; la adición de óxidos metálicos, tales como el óxido de cobalto y/o óxido de níquel promueven la adherencia del vidrio/esmaltado al metal (Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

Dietzel demostró experimentalmente que, al sinterizarse el esmalte, éste disuelve la capa de óxido de hierro que se forma sobre la superficie del acero generando hierro metálico. El hierro reduce el óxido de cobalto o de níquel a cobalto o níquel metálico, respectivamente, formando entre el hierro y el cobalto o el níquel un elemento galvánico que produce una diferencia de potencial, dejando que una corriente eléctrica circule desde el hierro (polo negativo) al cobalto o al níquel (polo positivo), esta corriente vuelve porosa a la superficie del acero permitiendo que penetre el esmalte y quede retenido mecánicamente.

Su composición difiere dependiendo del uso final de los productos esmaltados. Los esmaltes de fondo se cuecen siempre a temperaturas superiores a los esmaltes de cubierta, el rango de temperatura de fusión para todos los esmaltes de primera capa se encuentra entre 800 y 900 °C, exceptuando los esmaltes ricos en plomo. El color de capas de fondo se limita a varios tonos de azul, negro,

marrón y gris (Centritto, 2002; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

1.2.3 ESMALTE DE SEGUNDA CAPA (DE CUBIERTA O ACABADO)

Los esmaltes de segunda capa o de acabado poseen propiedades químicas, físicas y estéticas adicionales a las de fondo, se aplican sobre estas últimas para proteger el sustrato en el servicio, mejorar su aspecto y las propiedades del sistema de recubrimiento (Kirk y Othmer, 1989; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

Éstos esmaltes se aplican sobre los de primera capa cocidos o bien directamente al acero descarburizado preparado adecuadamente. De igual forma, se pueden aplicar a capas base sin cocción, posteriormente las dos capas van al proceso sinterizado al mismo tiempo, es decir, son sistemas de dos capas y un ciclo de cocción.

El esmalte vítreo constituye un acabado de metal con larga trayectoria, su fusibilidad ésta condicionada de forma tal que su reblandecimiento se produzca dentro del intervalo de fusión del esmalte de fondo, permitiendo la adherencia entre las capas, realizándose la cocción a una temperatura de 16,5 a 22°C más baja que la de cocción de la primera capa. Las temperaturas de cocción para todos estos esmaltes se encuentran entre 750 y 850°C (Kirk y Othmer, 1962; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

El factor importante en la elaboración de este tipo de esmalte es la magnitud del coeficiente de dilatación térmica, el cual debe estar acorde con el de la tipo de acero que se trate. Pueden usarse esmaltes cuyo coeficiente esté por debajo del que posee el acero (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Los esmaltes de segunda capa se dividen en tres grupos: claro, semiclaro o semiopaco y opaco. Las fritas claras no contienen altos niveles de agente opacificante y siguen siendo claros cuando se someten a tratamiento térmico, están dotados de mayor brillo. Las fritas semiopacas son translúcidas y se utilizan para colores suaves. Las fritas opacas, que contienen altos niveles de agentes opacificadores, se convierten en blanco en la cocción. Pueden ser pigmentados para dar como resultado una gran variedad de colores. La clase de capa depende del tipo de objeto que se va a recubrir.

Las fritas claras que contienen 8 a 11% del óxido opacificante se utilizan para colores medios y fuertes. Las fritas semiopacas con 12 a 15% del agente opacificante son empleadas para colores medios y fuertes, mientras que las fritas opacas que contienen 17 a 20% del agente opacificante se utilizan para colores pastel (Centritto, 2002, Porcelain Enamel Institute, 2003).

En la industria, las capas de cubierta son aplicadas por el método de pulverización electrostática en polvo seco, lo que permite recubrir a capas bases depositadas por el mismo método, ya sea para sistemas de dos capas/una cocción donde se realiza un solo ciclo de cocción, o para procesos de dos revestimientos / dos procesos de cocción (Porcelain Enamel Institute, 2008).

La resistencia química demanda una adecuada selección de las cantidades de ácido bórico y cuarzo. La resistencia a los choques térmicos exige un coeficiente de dilatación térmica lo más elevado posible, mientras que la fusibilidad requiere una distribución adecuada de los fundentes y las sustancias refractarias. Aquellas fritas opacifadas con dióxido de titanio son bastante resistentes a los ácidos, y el óxido de circonio es un componente deseable para la resistencia a los álcalis. (Cubberly, Bakerjian y Society of Manufacturing Engineers, 1985; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

Las características fundamentales de las segundas capas es su gran poder de opacidad y cubrimiento. Las capas opacas de esmalte suelen ser blancas. La opacidad puede ser producida mediante la adición o el crecimiento de cristales

dentro de la estructura vítrea del revestimiento, lo que se logra mediante adición de materiales opacificantes o agentes enturbiadores (Hiscox y Hopkins, 1994; Durán y Hevia, 2002, Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003; Baldwin y Poplar, 2007).

La acción opacificante de los componentes de flúor es cuestionada debido a que contribuye al incremento desmedido de la dilatación térmica y aumenta la formación de burbujas. Los principales agentes de enturbiamiento para esmaltes en metal son: Óxido de estaño (SnO₂), óxido de circonio (ZrO₂), óxido de titanio (TiO₂), óxido de antimonio (Sb₂O₃, Sb₂O₅), meta-antimoniato de sodio (NaSbO₃), trióxido de arsénico (As₂O₃), pentóxido de arsénico (As₂O₅), óxido de cerio (CeO₂) (Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; ASM International, 2003).

Opacidad. La opacidad es la condición en la cual una materia impide parcial o totalmente que atraviese un haz de luz visible sin que sufra perturbaciones. El cuerpo opaco refleja la luz de forma difusa, es decir, la luz sufre un proceso de difracción desviándose de su trayectoria rectilínea. Para esto, basta que las moléculas que forman el cuerpo sean separadas por intervalos vacíos o llenos de un medio que se diferencia en la capacidad de refracción de éstas moléculas. (Flin y Trojan, 1991; Callister, 2007).

Al penetrar en el cuerpo un haz de luz, éste incidirá sobre la superficie que separa los medios y será desviado de su dirección inicial por una infinidad de reflexiones y refracciones que le obligaran a difractarse por el cuerpo, este fenómeno es percibido por el ojo humano como opacidad. El principio de medición para determinar la opacidad de un material es la *transmitancia* (τ). Mientras mayor sea la reflexión difusa mayor será la opacidad (Jacobs, 1954; Duran y Hevia, 2002; Callister, 2007).

En esmaltes opacos, la transmitancia del esmalte se reduce para ocultar un cuerpo. La opacidad se introduce en los revestimientos cerámicos al desarrollar una microestructura mediante la adición de sustancias que se dispersan en el recubrimiento como partículas discretas, las cuales esparcen y reflejan la luz

incidente. Esta sustancia dispersa debe tener un índice de refracción que difiere de la del recubrimiento claro, y debe cumplir con los siguientes requisitos: tendencia a la desvitrificación que produce fases cristalinas, insoluble o parcialmente insoluble en la fase vítrea permaneciendo en fase cristalina. El índice de refracción, n_D , de la mayoría de los esmaltes es de 1,5 a 1,6 (Jacobs, 1954, Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002).

La cantidad de opacidad depende de la diferencia en el índice de refracción entre el esmalte y el cristal formado por el agente de enturbiamiento, cuanto mayor sea la diferencia mayor será la turbidez, y también del número, forma y tamaño de las partículas de la fase dispersa. En la Figura 3 se muestra un esquema de la luz dispersada en un medio vitrocristalino (Belyaev y Barinov, 1963; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002).

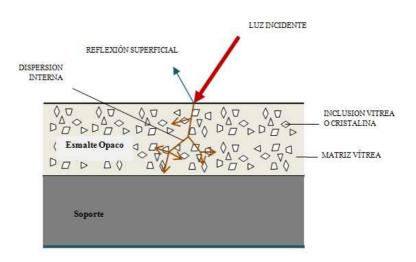


Figura 3. Luz dispersada en un medio vitrocristalino (Durán y Hevia, 2002)

1.2.4 COMPATIBILIDAD ENTRE LOS ESMALTES DE PRIMERA, SEGUNDA CAPA Y EL ACERO

Una de las condiciones para que el esmalte de primera capa se fije en el acero es que su coeficiente de dilatación sea similar o menor que el del sustrato. El coeficiente de expansión térmica del acero depende de su estructura y su composición, por lo que, es necesario acomodar el esmalte a las propiedades del

acero que será esmaltado (Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Samiee, Sarpoolaky y Mirhabibi, 2008).

El esmalte funde con más dificultad cuanto menor sea su coeficiente de dilatación térmica. Si es necesario preparar esmaltes fácilmente fusibles sin que aumenten sus coeficientes se emplea el ácido bórico como fundente porque ofrece dichas posibilidades.

En la protección con revestimientos porcelánicos se aplica un sistema de varias capas y en muy pocos casos se destina una capa de esmalte para el uso final.

Para la adhesión entre esmaltes sucesivos es necesario que el esmalte de cubierta se cueza sobre una primera capa ya aplicada, que tenga un intervalo de fusión o sinterización dentro del intervalo de fusión del aplicado primeramente. Cuanto mayor es éste intervalo mejor se unen entre sí dos esmaltes diferentes (Vielhaber, 2002; ASM International, 2003; Porcelain Enamel Institute, 2003)

El comienzo del reblandecimiento del esmalte de cubierta debe encontrarse a temperatura más baja que el del esmalte de fondo. Esta prevención del intervalo de ablandamiento lo más amplio posible se aplica solamente a los esmaltes de cubierta. El coeficiente de dilatación térmica en el caso de los esmaltes de segunda capa sucede de la misma forma que el de primera capa, éste se encuentra por debajo del correspondiente al acero. Pero a esto se añade el hecho de que el esmalte de cubierta no debe fundir más difícilmente que el de fondo (Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Si el esmalte de fondo funde más fácilmente que el esmalte de cubierta se desplazará el esmalte de fondo reblandecido en el seno del esmalte de cubierta. Por el contrario si el esmalte de cubierta es demasiado fusible, no se produce una unión suficiente entre el esmalte de fondo y el de cubierta (Vielhaber, 2002; Centritto, 2002).

1.2.5 PROPIEDADES DE LOS ESMALTES PORCELÁNICOS

Los esmaltes de porcelana son seleccionados para productos o componentes que necesitan uno o más servicios especiales, requisitos que pueden ser proporcionados por estos recubrimientos. Los esmaltes cerámicos poseen una gama de propiedades tales como: la resistencia química, protección contra la corrosión, resistencia al medio ambiente, resistencia a la abrasión, propiedades mecánicas o eléctricas específicas, color o apariencia, fácil limpieza, resistencia al calor, o al choque térmico. A continuación se describen algunas propiedades de los esmaltes porcelánicos (ASM International, 2003; Baldwin y Poplar, 2007):

- Propiedades Sanitarias: la superficie densa y dura es una excelente barrera contra las bacterias y los olores.
- Facilidad de limpieza: la resistencia a la abrasión y su dureza permiten una fácil limpieza con amplia variedad de soluciones.
- * Resistencia a la abrasión y al rayado: su dureza le da más resistencia a las raspaduras en comparación con los recubrimientos orgánicos más duros.
- Resistencia a la corrosión: la superficies esmaltada resiste los ácidos, álcalis, agua, disolventes, aceites, y la luz ultravioleta, así como a los ambientes corrosivos industriales como la sal, el aire, gas, humo, y el suelo.
- Anti-inflamable El calor no cambia propiedades físicas o químicas o la apariencia.
- Estabilidad del color los colores de revestimiento se usan como estándares físicos de color para la tinta, los plásticos, y la industria textil. Los colores duran por muchos años.
- ♣ El esmalte porcelánico brilloso y resistente a ácidos ha mostrado que no cambia su color o brillo después de 15 años de exposición a la intemperie. Y no se descascara, ni se ampolla, o despega de la superficie de metal, si se aplica correctamente.
- Alta resistencia a la temperatura.
- Amigable con el medioambiente: El proceso no requiere solventes.

1.2.6 EFECTO DEL ÓXIDO DE CIRCONIO EN LOS ESMALTES DE SEGUNDA CAPA

El dióxido de circonio (ZrO₂), conocido como circonia, es un óxido cristalino blanco, utilizado en esmaltes como material refractario y opacificante, posee propiedades ácidas y básicas teniendo resistencia química considerable, por lo que su adición a un esmalte mejora la resistencia a los álcalis y al agua. La resistencia contra álcalis es una característica importarte para equipos como lavadoras, bañeras y fregaderos (Burnham y Andrew, 1941; Kirk y Othmer, 1962; ASM International, 2003, Vielhaber, 2002, Singer, 1976).

El óxido de circonio permite obtener revestimientos con buenas propiedades de dilatación térmica, generalmente no tienen problemas con el ajuste con el acero, ya que su coeficiente de 8x10⁻⁶ K⁻¹ es casi el mismo que el del acero o del hierro fundido. La circonia es adecuada para esmaltados térmicos debido a su conductividad térmica baja, buena estabilidad química, y la resistencia al choque térmico (Committee of Coatings for High-Temperature Structural, 1996; Schwartz, 2002; Martin, 2006; Callister, 2007).

El aporte de ZrO₂ en el vidriado permite:

- Bajar el coeficiente de dilatación del esmalte propiciando una mejor adaptación con el soporte.
- Aumenta la viscosidad del vidrio.
- Estabiliza los colores (Burnham y Andrew, 1941; Centritto, 2002; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002)

Los vidriados opacos se obtienen, desde los años sesenta, a partir de fritas con contenido circonio. Para conseguir esmaltes opacos con este óxido se emplean fritas de composición muy similar a las transparentes, conteniendo porcentajes en óxido de circonio comprendidos entre el 8 y el 14%. El óxido de circonio genera opacidad a concentraciones elevadas y los esmaltes opacos resultantes tienen colores blancos. Los vidriados opacificados con circonia requieren un agente

adecuado regulador de su viscosidad, para evitar defectos como el retiro y las líneas capilares (Booth y Peel, 1959; Centritto, 2002; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Porcelain Enamel Institute, 2003).

La opacidad se consigue durante la cocción del vidriado, principalmente por la formación o precipitación de cristales inmiscibles de silicato de circonio que previamente se había disuelto en la frita durante la fusión (Andrews y Gates, 1940; Jacobs, 1954; Booth y Peel, 1959; Durán y Hevia, 2002). Vielhaber afirma que aquellos recubrimientos con circonia presentan fácilmente una formación de burbujas cuando se pasan de fuego, siendo la opacidad reforzada como resultado de la acción de los gases que se desprenden (Vielhaber, 2002).

En la estructura del vidrio, el ZrO₂ se comporta como un elemento estabilizante, aumentando la durabilidad, la densidad y las propiedades mecánicas. El rápido enfriamiento de la frita fundida permite conservar el ZrO₂ en estado de coordinación de alta temperatura, pero este no es estable durante el tratamiento térmico que implica la maduración de un esmalte; en consecuencia, el ión cambia su papel estructural con la formación preferencial de la especie cristalina que es más favorable, es decir el circón. La opacidad de la pieza cerámica dependerá fuertemente de la composición de la frita y de la forma que ésta puede favorecer la formación de fases cristalinas que contengan circonio en las dimensiones idóneas para una amplia dispersión de la luz (Andrews y Gates, 1940; Centritto, 2002; Durán y Hevia, 2002).

Entre los óxidos metálicos del tipo MO, el ZnO ayuda al desarrollo de la opacidad del esmalte en vista que facilita la cristalización del ZrO₂ (Durán y Hevia, 2002). La opacidad que proporciona el ZrO₂ puede ser mejorada en presencia de Al₂O₃, ZnO, CaO, MgO y BaO. El agregado elevado de ZrO₂ en la composición aumenta la temperatura de cocción para el esmalte (Andrews y Gates, 1940; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002).

La cantidad de ZrO₂ debe ser elevado para obtener un recubrimiento opaco, porque la acción de enturbiamiento del óxido es muy poca a pesar de su alto

índice de refracción (n_D = 2,40); esto se debe a la considerable solubilidad del óxido de circonio en silicatos fundidos. Sin embargo, los últimos desarrollos han permitido que las fritas de circonio sustituyan totalmente, tanto a los vidriados opacos que se obtenían adicionando en molienda óxido de estaño a las fritas transparentes, como a los que se conseguían a partir de fritas con alto contenido en arsénico y flúor (Andrews y Gates, 1940; Belyaev y Barinov, 1963; Vielhaber, 2002).

La circonia por lo general combinada con otros óxidos y cocida, forma un silicato más estable que produce con más facilidad opacidad y resulta más barato que el óxido. Se obtienen excelentes esmaltes blancos introduciendo silicato de circonio en el retículo vítreo de una frita (Taylor, 1986; Vielhaber, 2002; Singer, 1976; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Los vidriados que resultan cuando se parte de fritas que contienen ZrO₂ en su composición, son de mejor calidad y más opacos que los que se producen adicionando una cantidad equivalente de silicato de circonio a la mezcla de materias primas que se aplica sobre el soporte para obtenerlos (Jacobs, 1954; Booth y Peel, 1959).

A continuación se enumeran algunos silicatos comerciales de circonio que se encuentran en el mercado: *Silicato de circonio y calcio,* silicato de circonio y magnesio, silicato de zinc y circonio, espinela de circonio (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002).

1.2.7 EFECTO DEL ÓXIDO DE ZINC EN LOS ESMALTES DE SEGUNDA CAPA

El óxido de zinc es extremadamente refractario, a altas temperaturas (>1000 °C) es un activo fundente, en concentraciones bajas es sumamente beneficioso en un esmalte y puede contribuir en varios factores. En general, aumenta la temperatura de maduración, promueve el brillo y colores más brillantes, reduce el coeficiente

de expansión térmica, aumenta la solidez, la resistencia química, resistencia a la intemperie y, bajo algunas condiciones da opacidad (Taylor, 1986; Vielhaber, 2002; Singer, 1976; ASM International, 2003; Porcelain Enamel Institute, 2003).

Contribuye a la opacidad de algunos esmaltes si se emplea en esmaltes de alta alúmina y de bajo contenido de óxido de calcio, sin fundentes de borosilicato. El ZnO es el único fundente de acción relativamente pequeña sobre la disminución del coeficiente de dilatación térmica y por esto su uso está muy extendido, ya que reduce los defectos de resquebrajadura o cuarteo y aumenta la resistencia al rayado, resistencia a la compresión y a la tracción (Fetterolf, 1933; Vielhaber, 2002).

El óxido de zinc se fabrica partir de blenda (ZnS) y también a partir de zinc metálico por oxidación. Se puede utilizar para sustituir algunos de los óxidos fundentes más solubles. Actúa desfavorablemente sobre la elasticidad, aunque aumenta la resistencia a los ácidos del recubrimiento (Taylor, 1986; Singer, 1976).

Un exceso de ZnO propicia la desvitrificación (cristales de silicato de zinc) y el desarrollo de un cuerpo vítreo poco resistente al ataque químico. No debe usarme más del 16% en la composición, el promedio es de 10%. Bajos porcentajes de ZnO en la composición propician: (Fetterolf, 1933; Singer, 1976; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002)

- Buen brillo y tersura de la superficie esmaltada.
- ♣ Buen desarrollo de los colores, excepto el azul y el verde.
- Mejora de la resistencia química y mecánica.
- Disminución del coeficiente de dilatación térmica.

Siendo la opacidad la principal propiedad de los esmaltes de circonio, la presencia de óxido de zinc en cantidades moderadas ayuda en el desarrollo de la opacidad para especies cristalinas de circonio, porque los iones de zinc aumentan la formación de núcleos, con lo que puede formarse un gran número de pequeños cristales y resulta un elevado poder de dispersión, es decir, actúa como agente

nucleante de la cristalización. Éste óxido desempeña una función importante en todos los vidriados opacos, ya que es particularmente útil para aumentar el efecto obtenido con cualquier opacificador simple y puede producir por si solo opacidad (Fetterolf, 1933; Jacobs, 1954; Durán y Hevia, 2002; Singer, 1976).

1.2.8 DEFECTOS EN LOS ESMALTADOS PORCELÁNICOS

Los defectos pueden tener su origen en el metal y también en el esmalte, pero pueden proceder de igual forma de la elaboración. Una molienda inadecuada es la principal causa de defectos en la etapa de preparación de los esmaltes, dado que existe una distribución granulométrica óptima que debe ser respetada. A continuación se describe los problemas más frecuentes en los esmaltados (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002)

Piezas crudas: son esmaltes cocidos a una temperatura o tiempo insuficientes caracterizados por: pequeños cráteres en la superficie del vidriado como consecuencia de un hervido incompleto, pinchado (indicación de falta de maduración del esmalte), falta de brillo, falta de estirado, mal desarrollo de los colores de los esmaltes si éstos son colorados, y de los colores aplicados bajo cubierta, cuarteo.

La forma de solucionar el defecto es aumentar la temperatura o tiempo de cocción, mantener más tiempo la temperatura pico, y pueden ser sometidos a un segundo ciclo (Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002).

Piezas sobrecocidas: son esmaltes que se los cuece de forma excesiva y se caracterizan por: pobre desarrollo de los colores, colores atacados por el esmalte muy fluido, esmalte corrido por exceso de fluidez, piezas deformadas por exceso de temperatura, superficie del esmalte con pequeñas burbujas (ebullición), ampollas, falta de brillo, piel de naranja. La solución es reducir la temperatura o el ciclo de cocción. (Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002).

Cuarteo: se caracteriza por la aparición de finas rajaduras o grietas en la superficie vidriada. Este defecto se debe a que el coeficiente de dilatación del esmalte utilizado es excesivamente alto respecto al del sustrato, y en el enfriamiento el metal se contrae más rápidamente generando tensión, y el esmalte queda sometido a un esfuerzo de tracción. Otras causas del agrietamiento son la falta elasticidad y una capa muy gruesa del recubrimiento. Este defecto puede aparecer inmediatamente al salir la pieza del horno (cuarteado temprano), pero frecuentemente aparece cierto tiempo después cuando la pieza sufre cambios de temperatura (cuarteado tardío).

Para apreciar su existencia de forma inmediata se puede proceder a frotar las superficies esmaltadas con colorantes de anilina o tintas. Para solucionar este defecto se puede aplicar las siguientes soluciones:

- ♣ Aumentar la temperatura de cocción del esmalte unos 20- 30 °C.
- Manténgase la temperatura final de cocción por un período más largo.
- * Reducir el espesor del esmalte.
- Enfríese el horno más lentamente.
- Sustitúyase el esmalte por otro de más bajo coeficiente, reduciendo el contenido de óxidos de sodio y potasio (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009).

Saltado o desconchado: es producido cuando el coeficiente de dilatación del esmalte es muy bajo respecto al sustrato metálico. Se detecta por partes del vidriado que se saltan o se despegan de la pieza, particularmente en los bordes y ángulos. Este problema, generalmente, también es causado por defecto de la superficie del sustrato, demasiado espesor del esmalte y por estar muy finamente molido. Las posibles soluciones al saltado del esmalte son:

- Utilizar un esmalte con más alto coeficiente de dilatación.
- * Evitar el exceso de molienda en el esmalte.
- Pasar papel de lija por el acero, con esto se logrará una mayor superficie de agarre para el esmalte.

- Realizar precalentamiento lento.
- ♣ Pequeña reducción de la temperatura de cocción (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002).

Recogido o Retirado (Contracción): es un defecto que se caracteriza porque el esmalte se recoge dejando ver al sustrato metálico como si éste no hubiera sido mojado por el esmalte, se forman regiones irregulares no esmaltadas que se hace evidente cuando el artículo sale del horno.

El problema se debe a un error de formulación del esmalte, a la tensión superficial, la viscosidad, la adhesión entre el esmalte y el soporte, también si es muy pequeño el tamaño de partícula del esmalte, o que la capa aplicada es muy gruesa. Las posibles soluciones a aplicarse son:

- * Cuidar de que el sustrato a utilizar esté limpio, sin grasa o polvo suelto sobre su superficie o lijar más la superficie del sustrato.
- Utilizar esmalte menos molido.
- Agregar al esmalte goma arábica, dextrina, u otro tipo de goma orgánica, en la suspensión.
- Prolongar el tiempo de enfriamiento del vidriado.
- Reducir el espesor de la capa de aplicación de esmalte.
- Aplicar el esmalte menos denso, aumentando el contenido de agua de suspensión.
- Secar más lentamente a la pieza ya aplicada.
- Evitar humedad dentro del horno.

El óxido de zinc y el óxido de circonio aumentan la viscosidad y la tensión superficial del fundido, y por tanto la tendencia al retiro (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009).

Superficie "Piel de Naranja" o líneas capilares: es una consecuencia de la contracción o retiro, donde la rotura del esmalte por contracción forma una superficie vitrificada no lisa, que presenta un efecto como de pequeños granos o

depresiones, o bien elevaciones (olas), que produce un acabado de mala nivelación semejando la apariencia de una cáscara de naranja.

Este problema, la mayoría de veces, aparece cuando el esmalte se ha agrietado durante el proceso de cocción, pero la grieta desaparece por un posterior proceso fusión interno. El defecto se debe a las mismas propiedades que influyen en el problema de contracción, por demasiada molienda del esmalte, cuando la capa de aplicada es demasiado gruesa, por caída de las piezas durante la cocción, o por proximidad de grandes masas de material más frías (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009). Las posibles soluciones que se pueden aplicar son:

- * Evitar moler excesivamente el esmalte.
- Reducir la cantidad del esmalte aplicado.
- Aumentar la densidad del esmalte.
- Reducir la temperatura de cocción.
- Disminuir el ciclo de cocción del esmalte.

Escurrimiento: el esmalte se escurre excesivamente hacia fuera de la pieza durante la cocción, presentando irregularidades en el espesor del esmaltado teniendo la pieza mucho esmalte en su base. La pieza llega a pegarse a su base de sustentación, o el esmalte funde sobre los componentes del horno, los colores se desvirtúan y corren.

Las posibles causas son: esmalte demasiado molido, excesiva cantidad de esmalte, esmalte muy fluido, y excesiva temperatura de vitrificación (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009). Las soluciones para el defecto son:

- * Evitar moler excesivamente el esmalte.
- Reducir la cantidad del esmalte aplicado.
- Utilizar esmalte más viscoso por adición de cuarzo.
- A Reducir la temperatura de vitrificación en unos 20°C o más.

Superficie Mateada (falta de brillo): pueden dar origen al defecto cuando se calienta demasiado el esmalte en la molienda o por demasiada molienda (el grano es muy fino), cuando el esmalte no se cuece a temperatura adecuada (demasiado tiempo o por falta de oxígeno en el horno). La volatilización de cualquier componente del esmalte o la cristalización superficial en alguna región del mismo. Un ciclo de cocción con mucha variación de la temperatura también influye en el brillo del esmalte, un enfriamiento lento facilita la cristalización y el mateado de la superficie. En caso de aplicación en seco, se produce el defecto por polvo húmedo. Para evitar la superficie mate se debe controlar que la temperatura de vitrificación sea adecuada (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009).

Pinchado o Puntillado: también se conoce como picadura, se detecta como pequeños poros o como pinchazos de aguja en la superficie ya vitrificada. El puntillado se forma a partir de pequeñas burbujas que quedan ocluidas procedentes de los gases que se desprenden durante la cocción, las cuales explotan en la superficie dejando tras ellas pequeñas señales en forma de cráteres que el vidriado no llega a rellenar. Su origen no se debe a una cocción insuficiente.

Son varios motivos que producen este problema. Es muy frecuente la aparición del pinchado por causas de contaminación de pequeñas partículas de suciedad que no se aprecian a simple vista. De igual manera, aparece el defecto cuando el sustrato está excesivamente cocido o hay gases en el horno de cocción, o cuando se utilizan esmaltes muy viscosos.

El puntillado depende de la viscosidad, tensión superficial, de la velocidad de precalentamiento y, sobre todo, de las reacciones entre esmalte y sustrato (combustión del carbono contenido en el esmalte o soporte, la eliminación del agua químicamente unida, disociación de componentes del revestimiento). El pinchado también puede deberse a la hidratación parcial que se produce durante la molienda de ciertos esmaltes fritados. Las soluciones a aplicarse son (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009):

- Antes de aplicar el esmalte, límpiese la pieza metálica con pincel o cepillo.
- * Asegurarse de que el sustrato o esmalte no contiene impurezas orgánicas.
- * Evítese enfriamiento rápido después de la cocción del esmalte.
- Aplicar el esmalte con menos densidad.
- ♣ Dejar reposar al esmalte unas 24 horas después de haber sido puesto en suspensión, esto es necesario para permitir la evolución de las posibles burbujas de aire atrapadas en la suspensión.
- Utilícese un esmalte con mayor punto de fluidez.
- Auméntese el ciclo de cocción del esmalte.
- Manténgase más tiempo el pico de temperatura de cocción.

Formación de Burbujas y evaporación del esmalte: la acción combinada de altas temperaturas de cocción y una pérdida insuficiente de gases impide a las burbujas llegar a la superficie, resultando la formación de poros en el esmalte. El defecto puede producirse a partir del sustrato o del esmalte. A veces se forman por agujeros o excesivo lijado en la superficie del sustrato, ya que el aire queda atrapado en ellas y no puede desprenderse con facilidad. Si la cantidad de gas liberado es elevada, las burbujas alcanzan la superficie y explotan, dejando tras de sí roturas y cráteres.

Los factores tecnológicos influyentes en el defecto son la temperatura de sinterización del revestimiento y la viscosidad del vidriado. Las burbujas también pueden ser el resultado de la condensación de sales sulfurosas del ambiente, siendo un ambiente reductor propicio para la formación del defecto, y la contaminación con carburo de silicio. Aunque las burbujas sean menores que el espesor del esmalte, la calidad del mismo resulta afectada por la formación de depresiones sobre las burbujas. Los esmaltes que contienen óxido férrico son los que suelen dar origen a más burbujas. La solución para las burbujas es aumentar la temperatura de sinterización del esmalte, o aumentar la viscosidad del esmalte.

La ebullición del esmalte se caracteriza porque emergen a la superficie numerosas burbujas pequeñas de gases, y es común en esmaltes poco fundentes. Para cada esmalte se tiene una temperatura de hervido que depende de la viscosidad, de la tensión superficial, de la velocidad de precalentamiento y de la atmósfera de cocción.

El alto contenido de óxidos alcalinos, bórico y bario favorece el hervido, mientras que el óxido de zinc produce el efecto contrario. En los esmaltes coloreados, la presencia de óxidos de manganeso, cobalto, cobre y hierro son causa frecuente de ebullición. El hervido puede evitarse al aumentar la temperatura de cocción y prolongar el ciclo, manteniendo al esmalte un largo periodo a la temperatura de fusión. (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009).

Puntos negros en el esmalte de segunda capa: fenómeno típico de los sistemas de esmaltado de varias capas, que se caracteriza por afloramientos de esmalte de fondo en la superficie. Se presenta en forma de puntos negros, difundido o localizados en la superficie del esmalte.

La falla puede ser causada porque el esmalte sufrió contaminación durante la preparación, quedando el revestimiento alterado. Todas las partículas metálicas que llegan a incorporarse a la masa vítrea que se molió aparecen en forma de puntos negros en el esmalte de cubierta. Otro origen de puntos negros son las partículas de metal reducidas que proceden de diferentes agentes de enturbiamiento, o por uso de acero sin descarburizar (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002; Revicol, 2009).

Las posibles soluciones son:

- Usar de acero descarburizado.
- Mejorar el tratamiento previo de la placa.
- * Evitar la contaminación durante la preparación y aplicación del esmalte.

En la Figura 4, se muestran ejemplos de los diferentes defectos que presentan los esmaltados anteriormente mencionados.

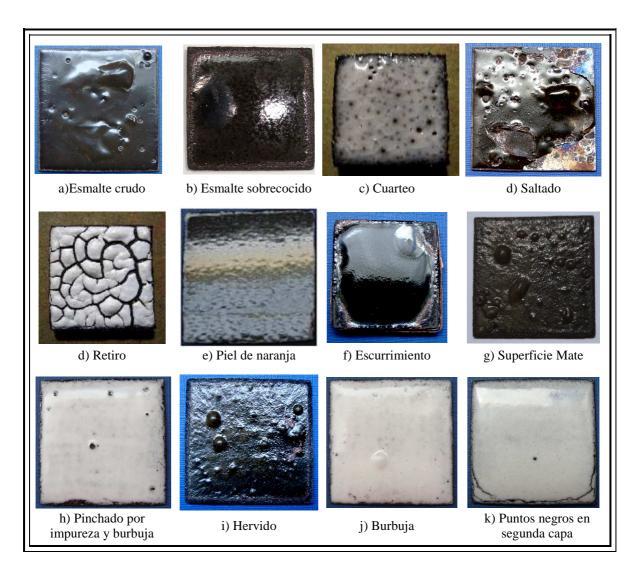


Figura 4. Defectos en los esmaltes porcelánicos

1.3 RECICLAJE DE VIDRIO

La generación de desechos sólidos es un proceso dinámico que se incrementa día a día, provocando graves problemas ecológicos, sanitarios y sociales, ya que los lugares donde es depositada la basura son focos permanentes de contaminación, que afectan el suelo, el agua, el aire, la vegetación, la fauna y degradan el paisaje. (Seóanez, 2001)

En la actualidad, uno de los retos más importantes de las sociedades desarrolladas es la eliminación de los residuos que la misma sociedad produce, los cuales se clasifican en Residuos Sólidos Urbanos (RSU), Industriales (RSI), éstos, a su vez, pueden ser inertes o especiales (sanitarios, tóxicos, peligrosos o radioactivos).

El reciclaje es la actividad más importante en la administración de residuos sólidos y se define como el proceso industrial al que se somete un residuo para su recuperación total o parcial. (Tchobanoglous *et al*, 1994; Henry y Heinke, 1999; COBATAB, 2001).

Los principales materiales inorgánicos que se pueden reciclar son: papel, vidrio, metales, plástico y pilas. De forma general, se considera que un material o producto puede ser reutilizado para obtener el mismo material, como es el caso del papel o el vidrio, o a su vez, ser utilizado para generar nuevos productos, como la utilización de plásticos en material de relleno de obras.

Algunas de las razones por las cuales se incentiva el uso del vidrio son: conserva bien los alimentos, es químicamente inerte, incombustible, moldeable, reutilizable, reciclable y por su bajo impacto ambiental, lo cual se refleja en las preferencias del consumidor, determinado a través de encuestas realizadas. Por ejemplo, en el Reino Unido, el 74% de los consultados considera que el vidrio es el mejor envase para alimentos, y el 69% asocia al contenedor de vidrio con la calidad de los productos (British Glass, 2007).

La mayor fuente de generación de los residuos de vidrio son los recipientes de cerveza, alimentos, bebidas suaves, vino y licor, los mismos que son recuperados para reciclaje. Las prácticas de reciclaje han crecido considerablemente en los últimos años. Este crecimiento se debe a un aumento en recolección a través de programas de reciclaje de vidrio y paralelamente al incremento de su demanda por fabricantes del material (Martínez, 2000; U.S. EPA, 2008).

Aproximadamente, el 90% del vidrio de los residuos sólidos urbanos corresponde a botellas de vidrio blanco, verde o ámbar, el resto son vajillas de cristal y vidrios en plancha o laminados. (Tchobanoglous *et al*, 1994; Henry y Heinke, 1999).

Se prefiere que el vidrio se recicle debido al tiempo que éste demora en degradarse, pues su dureza le hace resistir entre de 500 y 1 000 años sin perder ninguna de sus cualidades. El reciclaje del vidrio presenta algunos beneficios, un claro ejemplo de ello es que "con la energía que ahorra el reciclaje de una botella, se podría mantener encendida una bombilla de 100 vatios durante 4 horas". (ECOVIDRIO, 2007; Cattaneo, 2008; Martínez, 2007).

El 90% del vidrio reciclado se emplea para producir nuevos recipientes de alimentos, siendo éste el que se puede reciclar una y otra vez; en menor medida se aprovecha para la fabricación de lana de vidrio o aislamiento de fibra de vidrio, para el material de pavimentación ("glasphalt", mezcla de vidrio – betún) y productos de construcción, como ladrillos, azulejos y hormigón ligero espumado. (U.S. EPA, 2008; Cattaneo, 2008; Peña, 2008; Henry y Heinke, 1999; Tchobanoglous *et al*, 1994)

En el caso de los envases de vidrio retornables, luego de procesos de limpieza y esterilización, pueden ser utilizados para la misma finalidad; de esta forma, una botella de vidrio puede ser empleada entre 40 y 60 veces en función del contenido y de la resistencia, con un pequeño gasto energético (COBATAB, 2001; ECOVIDRIO, 2007; Cattaneo, 2008).

Los productores de envases de vidrio prefieren incrementar su gasto en la utilización de vidrio de desecho que en las materias primas (como la sílice, cal y carbonato de sodio), debido a que funde a menor temperatura y, al ser añadido junto a las materias primas en la fabricación de recipientes, aumenta la vida útil del horno y permite reducir el consumo de energía. Una desventaja del vidrio reciclado es que contiene impurezas y puede alterar el color o las propiedades del producto, por lo que es preferible emplear vidrio propio procedente de productos rotos o defectuosos, porque se conoce su composición (U.S. EPA, 2008; Cattaneo, 2008; Waste Online, 2006; Tchobanoglous *et al*, 1994).

En procesos que emplean vidrio reciclado se requiere de un 25 a 32% menos de energía que en la producción original, donde para obtener 1 kg de vidrio se necesita aproximadamente 17585 kJ de energía. Adicionalmente, por cada 10% de vidrio de desecho empleado para completar las materias primas, se consigue una reducción del 2 al 3% en el consumo de energía. El vidrio reciclado triturado se conoce como calcín o "cullet", para completar las materias primas.

El material generado por reciclaje reduce en un 20% la contaminación atmosférica, ya que por cada 6 toneladas de vidrio de desecho utilizado se reduce 1 tonelada de dióxido de carbono, y por cada tonelada del material reciclado se salva una tonelada recursos naturales. (Warmer, 1993; British Glass, 2008; ECOVIDRIO, 2008; Cattaneo, 2008; U.S. EPA, 2008).

1.3.1 TECNOLOGÍA DEL RECICLADO DE VIDRIO

El proceso de reciclaje consiste en una serie de operaciones que incluye la separación inicial de los residuos, recolección en contenedores donde se depositan y separan para su futura reutilización. Es importante efectuar clasificaciones selectivas desde el origen, para evitar que se mezclen con otro tipo de basura, obteniendo así ahorro de energía y disminución de la contaminación del producto reciclado. (COTABAB, 2001; Martínez, 2007; Peña, 2008)

La recuperación inadecuada de materiales con frecuencia entorpece las operaciones de tratamiento, retrasa la recolección, hace inoperantes las instalaciones y puede ser fuente de peligros y enfermedades para las personas involucradas y para el entorno. Los especialistas sugieren el uso de un *circuito* cerrado de reciclado mostrado en la Figura 5 para la industria de contenedores (incluyen cualquier tipo de envases o empaques).

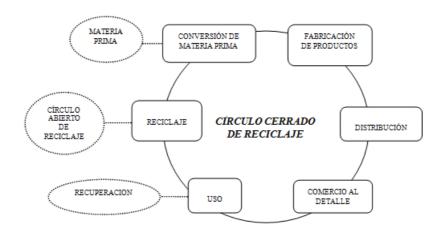


Figura 5. Cadena de suministro de envases (British Glass, 2007)

El equipo para el reciclaje de residuos depende de lo que se desee procesar, es preferible establecer primero el material y la cantidad que se va a reciclar, y luego construir el equipo especial para ello. La flexibilidad del equipo es muy importante, ya que estará en función de los requerimientos de fabricación de las industrias.

El proceso que sigue el vidrio reciclado para ser reutilizado consta de las siguientes operaciones: (U.S. EPA, 2008; Waste Online, 2006; Seoánez, 2001; Martínez, 2000)

Recolección: el vidrio se recoge en contenedores específicos y es trasladado a la planta de tratamiento, en caso de existir programa de reciclaje.

Procesamiento: se separan manualmente los elementos extraños que pueden ser: papel, plásticos, corchos, metales, etc. Luego se lo clasifica de acuerdo con

el color (verde, ámbar, opaco y transparente) y se somete a limpieza para eliminar residuos e impurezas.

El vidrio limpio es fragmentado y pasa al molino para triturarlo, siendo el resultado de este proceso un polvo grueso que recibe el nombre de calcín. Posteriormente, el calcín se somete a un sistema de separación avanzado donde se trata de refinarlo de las impurezas restantes. Los métodos más comunes son: separación óptica, separación con láser para eliminar los pequeños contaminantes, separación por corrientes de Foucault para metales no férricos, separadores magnéticos para hierro, separación óptico-electrónico para cerámicas y piedras, ciclones para papeles y plásticos.

De acuerdo a los contaminantes presentes, el calcín puede ser de alta calidad o de baja calidad. El de calidad superior no contiene contaminantes que pueden afectar la integridad de un cargamento entero de vidrio; el calcín de inferior calidad es una mezcla de vidrio de color, reciclado.

Salida al mercado: se entrega el vidrio en diferentes calidades, según los métodos de separación a que haya sido sometido.

En las fábricas de envases de vidrio, se mezcla el vidrio reciclado con sílice, sosa, carbonato de calcio y otros componentes, para ser fundido a altas temperaturas. Una vez fundido se homogeneíza y se introduce la mezcla en el molde para darle la forma definitiva. Estos envases tienen las mismas características que los originales (Martínez, 2000; Waste Online, 2006). La rentabilidad del reciclaje de vidrio varía de acuerdo al país y la región, depende principalmente de los costes de recolección, procesamiento y transporte.

En el Ecuador, de acuerdo con los registros de EMASEO, la basura producida en el Distrito Metropolitano de Quito contiene aproximadamente un 3,27% de vidrio. Se produce 1811 toneladas de basura por día, quiere decir que la cantidad diaria de vidrio que se desecha es de 59,22 toneladas, proyectándose que para el 2010 la cantidad producida sería de 60,72 toneladas, por lo que se presenta la

necesidad de buscar soluciones a la problemática de los desechos urbanos de vidrio en la ciudad. (EMASEO, 2008)

1.3.2 VENTAJAS DEL RECICLAJE

La importancia del reciclaje de desechos radica en que permite un mejor aprovechamiento de los recursos, con las ventajas económicas, sociales, sanitarias y ecológicas que esto aporta. Entre los beneficios que conlleva el reciclaje en los diferentes aspectos del desarrollo del ser humano están (Zellar, 2008; U.S. EPA, 2008; Cattaneo, 2008; Martínez, 2007; British Glass, 2007):

- ♣ En lo ecológico, contribuye a salvar cantidades de recursos naturales, como minerales; reduce el consumo de energía, la contaminación del aire, la acumulación de desperdicios sólidos, el consumo de agua; reduce hasta el 80% del espacio que ocupan los desperdicios y, alarga la vida de los materiales aunque sea con diferentes usos.
- ♣ En lo económico, el reciclaje permite reducir el coste en materias primas utilizadas por la industria. En general el material reciclado tiene menor valor, puede disminuir el pago de impuestos por concepto de recolección de basura y favorece a las economías de escala.
- ♣ En lo social, la cadena de reciclaje involucra directamente una considerable cantidad de mano de obra. El primer peldaño de esta cadena está constituida por quienes desarrollan su actividad en las calles, recogiendo materiales reciclables, que luego pasan por procesos en los centros de reciclaje, donde también se encuentran personas que ayudan a que este proceso se cumpla.

La economía del reciclaje constituye una fuente inagotable de recursos energéticos en crecimiento, a pesar de que su impacto aún no logra superar los altos índices de acumulación de basura presentes en los grandes conglomerados urbanos.

En el caso particular del reciclado de vidrio, las ventajas ambientales incluyen: reutilización del material, ahorro de materias primas naturales y de energía, disminución del volumen de los residuos municipales y por lo tanto su coste de tratamiento, reduce la contaminación del aire, y disminuye el consumo de agua. Además, el vidrio se puede reciclar en su totalidad, es decir al 100%, sin perder material ni propiedades en el proceso. (ECOVIDRIO, 2007; Cattaneo, 2008; U.S. EPA, 2008).

Entre las desventajas más importantes del reciclaje se encuentran: la falta de financiación, ausencia de mercados para los productos reciclados, desinterés político en la planificación de la concesión de licencias y participación ciudadana, pues el ciclo tradicional de adquirir, consumir y desechar no es muy fácil de romper (Henry y Heinke, 1999; COBATAB, 2001)

1.3.3 ESPECIFICACIONES DEL VIDRIO RECUPERADO

Dentro de los factores críticos del reciclaje del material está la calidad del producto final, que en el caso del vidrio recuperado se ve condicionado por:

- * Presencia de productos que no funden con el material como son: cerámica, piedras, tierra, componentes refractarios (pyrex, vajilla de cristal, etc.), etc.
- Presencia de metales, los cuales al oxidarse en el horno producen cambio de coloración en el vidrio, dificultando su comercialización.
- Presencia de materia orgánica que modifica el color del vidrio, genera espumas y deteriora el horno de fundición (Seoánez, 2001; Tchobanoglous et al, 1994).

El vidrio que se va a emplear en nuevas botellas no debe estar mezclado con piedras, cerámicas, vidrio de bombillas o focos, de fluorescentes y elementos de cocina refractarios, ya que por su composición elevan la temperatura de fusión y los defectos por impurezas. (Seoánez, 2001; Martinez, 2000; Tchobanoglous *et al*, 1994; Brithis Glass Manufactures, 2009)

El vidrio laminado se emplea si se está seguro de su composición. Se permiten las tapas de aluminio y etiquetas de papel para luego ser retiradas en un proceso previo a la reducción de tamaño. El vidrio laminado de automóvil no puede emplearse por la capa polimérica que contiene.

En la producción de fibra de vidrio se emplea vidrio blanco con bajo contenido de orgánicos, metales o materiales refractarios. Es preferible emplear el vidrio en planchas o aquel que procede de operaciones propias de fábrica, ya que cumplen con las especificaciones. (Tchobanoglous *et al*, 1994)

El vidrio no seleccionable por el color es aceptable para fabricar materiales de construcción y material para pavimentación, previa separación de contaminantes.

En las fábricas donde se emplea vidrio reciclado se realizan pruebas de composición para determinar impurezas, así como la cantidad de cada óxido refractario, y comprobar la ausencia de cualquier tóxico, antes de que entre al proceso de producción. (U.S. EPA, 2008; Tchobanoglous *et al*, 1994)

Según The Glass Packaging Institute (GPI), una asociación comercial que representa a los productores de vidrio y sus productos en los Estados Unidos, existe una serie de usos secundarios del calcín de alta calidad tales como: abrasivos, agregado sustituto, la fabricación de cuentas, aplicaciones decorativas, fibra de vidrio, lijas, en las puntas de fósforos.

El calcín de baja calidad, producto de una mezcla de vidrio de color, se utiliza cada vez más en aplicaciones secundarias, como en la fabricación de aislamiento de fibra de vidrio, señalización, cuentas para la seguridad en carreteras (U.S. EPA, 2008).

Dependiendo del producto que se va a elaborar, cada uno de los fabricantes especifica las características del vidrio reciclado que necesita en el proceso específico. En la Tabla 1, se muestran las especificaciones de los contaminantes aceptados en vidrios reciclados de acuerdo con el uso que se le va a dar.

Tabla 1. Especificación de contaminantes del vidrio reciclado

Contaminante	Causas para el rechazo de cargamentos	
Férreo (metal magnético)	Cualquier trozo más grande de 15 cm x15 cm x30 cm	
	Más de 1 % del cargamento más pequeño que trozos de 15 cm x15 cm x 30cm y más grande que 1,25 cm.	
	Más de 0,05% del cargamento es más pequeño que trozos de 1,25 cm.	
Metal no férreo (aluminio, plomo, etc.)	Objetos de tamaño mayor a 2 mm en materiales de envase de vidrio (tapas, papel de aluminio) por encima de las cantidades normales inherentes a los envases de vidrio.	
	Objetos de tamaño mayor a 2 mm y que no son de envases de vidrio (plomo, cobre, latón) por encima del 0,5 %.	
Material orgánico (etiquetas, et.)	Materiales en envases de vidrio (etiquetas, Plasti-Shield TM) por encima de las cantidades normales inherentes a los envases de vidrio.	
	Materiales no en envases de vidrio (papel, madera, goma) por encima del 5%.	
Material refractario (cerámica, vajillas, azulejos, etc.)	Cualquier partícula en una muestra de 23kg mayor que el tamiz 8 USA.	
	Más de una partícula en una muestra de 23 kg más pequeña que el tamiz 8 USA, pero más grande que el tamiz 20 USA.	
	Más de 40 partículas en una muestra de 23 kg más pequeña que el tamiz 20 USA, pero más grande que el tamiz 40 USA.	
Selección de tamaño de vidrios rotos	Más del 25% de los vidrios rotos es más pequeño que 1,8cm.	
Otro tipo de contaminación	Cantidades excesivas de suciedad, grava, asfalto, hormigón, cal, basura, etc.	
	Cantidades excesivas de humedad.	
	Contaminación provocada por quemar recipientes de vidrio.	
	Pyrex, material a prueba de horno, vidrio plano, vidrio de automóviles, bombillas, tubos fluorescentes, cerámicas, etc.	

Fuente: Tchobanoglous et al, 1994.

1.3.4 MERCADOS PARA EL MATERIAL RECICLADO

El reciclaje es, sin duda, una de las mejores opciones para el tratamiento de los residuos sólidos, por las numerosas ventajas que ya se han expuesto, sin

embargo, por el sistema económico de nuestra sociedad se da más importancia a los factores económicos que a los ecológicos. Se dice que un programa de reciclaje exitoso requiere la existencia de un mercado confiable. (Peña, 2008; British Glass, 2007; Henry y Heinke, 1999). Es decir, la condición indispensable para que un material recuperado a partir de la basura se considere reciclable es que tenga mercado que sea suficiente como para cubrir los costos de energía y transporte, además de utilizar la tecnología y logística apropiada (Zeller, 2008; Tchobanoglous *et al*, 1994)

Las razones por las que un material tiene o no suficiente mercado son bastante complejas pero, en general, tienen como trasfondo el hecho de que a partir de la basura urbana cruda, es difícil obtener materiales lo suficientemente libres de contaminación como para reemplazar a las materias primas vírgenes. (Peña, 2008; Tchobanoglous *et al*, 1994)

Según Henry y Heinke, la recuperación de latas de aluminio y botellas de plástico grandes es rentable, pero no sucede lo mismo en la mayor parte de los otros programas de reciclaje que generalmente son subsidiados por los gobiernos. El desarrollo de mercados de los materiales de reciclaje depende de la oferta, de la demanda y de la calidad de los materiales, la capacidad global de la industria y el costo de las materias primas en competencia (COBATAB, 2001; Henry y Heinke, 1999)

El precio del material reciclado es menor que el de los materiales vírgenes, aunque es de calidad inferior por estar contaminado, o porque existe cambios en la composición química causado en los procesos de recuperación tiene un costo menor al de calidad óptima. (Henry y Heinke, 1999; Martínez, 2007).

Algunos de los problemas que se presentan en la comercialización de los materiales recuperados, y que explican el por qué estos son tan poco competitivos como los materiales vírgenes, provocando la baja en su oferta en el mercado son: (Tchobanoglous *et al*, 1994; Martínez, 2007; Peña, 2008):

- ♣ La renuencia por parte de la industria para reconocer que los materiales reciclables, preparados adecuadamente, pueden ser utilizados en los procesos industriales con igual o mejor calidad que la materia prima virgen y, a menudo con algunas ventajas en otros aspectos.
- ♣ La falta de demanda de productos que contengan material reciclado.
- Escaso capital disponible para el desarrollo de industrias que usen materiales reciclables y produzcan artículos con un mercado comercialmente aceptable.
- La demora en la transferencia de tecnología de países más desarrollados a los menos desarrollados.
- La falta de capital de inversión a un costo accesible.
- Los recursos reciclados son propiedad de las ciudades o municipios, lo que implica que el peso político es muy alto y determinante en las decisiones que se toman.
- ♣ Insuficiente infraestructura para la recolección, almacenaje y el procesamiento del vidrio reciclado, limitada a zonas locales, por lo que aunque se desee reciclar no es posible. Como consecuencia, no existe una fuente continua y fiable de suministro de material reciclado para los fabricantes y procesadores.
- Contaminación potencial, el material llevado a procesadores es frecuentemente contaminado con elementos extraños, los cuales producen un mayor índice de desgaste de los equipos.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

El objetivo general de este proyecto de investigación es estudiar el efecto de la concentración de los óxidos de circonio y de zinc sobre la compatibilidad entre esmaltes de primera y de segunda capa.

Para llevar a cabo el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Preparar esmalte porcelánico de primera capa empleando vidrio de desecho y aplicarlo sobre placas de acero.
- 2) Definir el ciclo de cocción del esmalte de primera capa.
- 3) Elaborar un esmalte porcelánico de segunda capa con diferentes concentraciones de óxido de circonio y aplicarlo sobre la primera capa.
- 4) Preparar un esmalte porcelánico al circonio, con diferentes concentraciones de óxido de zinc y aplicarlo sobre el esmalte de primera capa.
- 5) Determinar el ciclo de cocción de los esmaltes de segunda capa.
- 6) Determinar la compatibilidad de las capas mediante la detección de fallas superficiales.

2.1 PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El presente proyecto empleó como materia prima principal vidrio obtenido de los desechos comunes producidos en el Distrito Metropolitano de Quito, que consistió en botellas de envase de sustancias líquidas.

En los esmaltes de segunda capa, al igual que el esmalte de primera capa, se completó los componentes de los esmaltes añadiendo al vidrio de desecho materias primas tales como: cuarzo, bórax, ácido bórico, sulfato de níquel, óxido de circonio, óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de magnesio y óxido de calcio. En la Tabla 2 se muestra el aporte en óxidos de cada una de las materias primas en los esmaltes de primera y segunda capa.

Tabla 2. Materias primas usadas para los esmaltes de primera capa y segunda capa

Compuesto	Fórmula	Óxido que aporta al esmalte
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	$\mathrm{B}_2\mathrm{O}_3$
Bórax	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	Na_2O , B_2O_3
Cuarzo	SiO ₂	${ m SiO}_2$
Nitrato de potasio	KNO ₃	K ₂ O
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	Al_2O_3
Óxido de calcio	CaO	CaO
Óxido de circonio	ZrO ₂	$ m ZrO_2$
Óxido de magnesio	MgO	MgO
Óxido de zinc	ZnO	ZnO
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiO
Vidrio		SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO, Al ₂ O ₃

2.1.1 PREPARACIÓN DEL VIDRIO DE DESECHO

Como materia prima componente del esmalte porcelánico, el vidrio debe ingresar con tamaño de partícula homogéneo y muy fino, por lo que se le sometió al siguiente proceso:

- ♣ Se recolectaron seis botellas de vidrio transparente utilizadas en el envasado de licor.
- ♣ Las botellas se lavaron con detergente y se las mantuvo sumergidas en agua con jabón por 24 horas para remover las etiquetas.
- Se las secó a temperatura ambiente.
- Se las fragmentó por medio de choque térmico, mediante calentamiento directo en la llama de mechero Bunsen durante 5 minutos, e inmediatamente se las dejó caer en agua fría.
- Los pedazos conseguidos se redujeron de tamaño con un martillo.
- ♣ El vidrio se pulverizó utilizando el equipo que se observa en la Figura 6, de marca BLEULER-MILL NAEF del Laboratorio de Metalurgia Extractiva, a razón de ochenta gramos por minuto.
- Se tamizó a través de la malla ASTM # 200, empleándose para la investigación el material menor a dicha malla. Se almacenó.

2.1.2 PREPARACIÓN DEL CUARZO

El cuarzo empleado en esta investigación proviene de Misahuallí. Para obtener un tamaño de partícula adecuado, que permita realizar el tamizado, se pulverizó en el equipo marca BLEULER-MILL NAEF mostrado en la Figura 6, el mismo que fue

empleado para el vidrio de desecho. El cuarzo en polvo se tamizó a través de la malla ASTM # 200, empleándose el material menor a dicha malla. Se almacenó.



Figura 6. Pulverizador BLEULER – MILL NAEF

2.1.3 PREPARACIÓN DEL ÁCIDO BÓRICO

El ácido bórico (grado técnico) utilizado se molió a mano en un mortero y se tamizó en malla ASTM # 200, posteriormente se almacenó.

2.1.4 PREPARACIÓN DEL BÓRAX Y DEL SULFATO DE NÍQUEL

El bórax (grado técnico) y el sulfato de níquel (grado analítico) empleados se molieron manualmente en un mortero con pistilo, y luego se tamizaron por malla ASTM # 200, para posteriormente ser almacenados.

2.1.5 PREPARACIÓN DE NITRATO DE POTASIO, ÓXIDO DE ALUMINIO, ÓXIDO DE CALCIO, ÓXIDO DE CIRCONIO, ÓXIDO DE MAGNESIO Y ÓXIDO DE ZINC

El nitrato de potasio y los óxidos de aluminio, de calcio, de circonio, de magnesio y de zinc empleados son reactivos de grado analítico obtenidos en el Laboratorio de Termodinámica de la Escuela Politécnica Nacional. Estos compuestos no fueron molidos ni tamizados, pues su tamaño de partícula es menor a la malla ASTM # 200.

Al nitrato de potasio previo a su uso, se lo secó a 120°C por una hora en la estufa marca Memmert perteneciente al Laboratorio de Termodinámica de la Escuela Politécnica Nacional.

2.2 ESMALTADO DE PIEZAS DE ACERO CON UN ESMALTE DE PRIMERA CAPA

Para formular el esmalte de primera capa se tomó como referencia la composición del esmalte tipo capa base E-1 elaborado en el proyecto de titulación "Determinación de la resistencia al impacto de esmaltes porcelánicos con diferentes concentraciones de óxido de silicio y óxido de boro" (Mora, 2008). De acuerdo con ésta investigación el esmalte elegido presentó los mejores resultados experimentales, y además no mostró ningún tipo de defecto.

La formulación del esmalte (E-1) se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Fórmula molecular del esmalte E-1

Óxidos	básicos	Óxidos A	Anfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0,560	Al_2O_3	0,046	SiO_2	1,75
K ₂ O	0,015			B_2O_3	0,39
CaO	0,260				
MgO	0,000				
PbO	0,000				
NiO	0,160				

Fuente: Mora, 2008.

Debido a que no fue posible conseguir el sulfato de níquel de características similares al empleado para el esmalte E-1, la fórmula molecular del esmalte preparado varió, por lo que se denomina como E-CB y se lo reporta en la Tabla 4.

Tabla 4. Fórmula molecular del esmalte E-CB

Óxidos	básicos	Óxidos A	nfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0,600	Al_2O_3	0,051	SiO ₂	1,90
K ₂ O	0,020			B_2O_3	0,40
CaO	0,300				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
NiO	0,060				

2.2.1 PREPARACIÓN DEL ESMALTE DE PRIMERA CAPA

La preparación del esmalte de primera capa o de fondo se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento:

2.2.1.1 Dosificación de las materias primas para el esmalte de primera capa

A partir de la fórmula molecular del esmalte porcelánico E-CB, que se reporta en la Tabla 4, y de la composición química de cada una de las materias primas empleadas, se calculó la cantidad de cada una de las materias primas. Se tomó como base la preparación de 40 gramos de mezcla de materias primas previamente preparadas. El ejemplo de cálculo se explica en el Anexo III, y la dosificación de las materias primas para E-CB en la Tabla 5.

El procedimiento mencionado anteriormente, se aplicó también en el cálculo de la dosificación de las materias primas de los otros esmaltes preparados.

Tabla 5. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-CB

Materia Prima	% w/w	Peso materia prima para 40g de esmalte (g)
Vidrio	66,60	26,6407
Bórax	19,71	7,8833
Ácido Bórico	7,20	2,8798
Sulfato de níquel	6,49	2,5962

2.2.1.2 Obtención del esmalte

Para la elaboración del esmalte porcelánico y su posterior atronado, se procedió con los siguientes pasos:

♣ Se pesaron las cantidades respectivas de cada una de las materias primas de acuerdo con la Tabla 5, en la balanza analítica Mettler AE 100 del Laboratorio de Termodinámica.

- Se mezclaron en una bolsa plástica los componentes del esmalte porcelánico y se homogeneizó por agitación manual.
- Se colocó la mezcla de materias primas en un crisol de cerámica roja, al cual se le realizó previamente un orificio de aproximadamente 0,5 cm de diámetro en el centro de su base, el mismo que fue sellado con papel.
- ♣ El crisol se colocó en el orificio de la base de la cámara del horno de atronado, que se muestra en la Figura 7, previamente encendido y regulado adecuadamente las válvulas del gas y del aire.



Figura 7. Horno para fundición y atronado de vidrio

♣ El esmalte se fundió aproximadamente a 1000°C en 1 hora con 15 minutos, posteriormente fluyó por el orificio del crisol y se lo recogió en un recipiente metálico con agua fría, donde por enfriamiento rápido el esmalte se fracturó en pedazos pequeños muy frágiles. Este proceso se conoce como atronado de vidrio y se lo muestra en la Figura 8. El producto obtenido es el esmalte porcelánico crudo que se observa en la Figura 9.



Figura 8. Atronado del esmalte fundido E-CB.



Figura 9. Esmalte de primera capa atronado.

♣ Los pedazos de esmalte atronado se lavaron con agua destilada, eliminando impurezas como residuos de carbón o refractario que pudo caer del horno. Luego se lo secó en una estufa a 110°C durante 1 hora.

2.2.1.3 Molienda y Tamizado del esmalte

El esmalte obtenido se redujo de tamaño empleando un mortero con pistilo. En la Figura 10, se muestra los elementos empleados para la molienda.



Figura 10. Mortero con pistilo

El esmalte molido fue tamizado a través de la malla ASTM # 200, y se almacenó la granulometría menor a esta malla.

2.2.2 PREPARACIÓN DE LAS PLACAS DE ACERO

El sustrato que se recubrió con el esmalte de primera capa o capa base fueron láminas de acero obtenidas en el Laboratorio de Termodinámica, las cuales se cortaron en placas de 3x3 cm, luego se las sometió a limpieza para eliminar grasa y oxidación presentes en su superficie, con el objetivo de mejorar la adhesión del esmalte de fondo. La limpieza se realizó de forma mecánica y química, tal como se describe a continuación.

2.2.2.1 Limpieza Mecánica

El método mecánico de limpieza para la superficie de las placas de acero eliminó el óxido producto de la corrosión y permitió obtener una superficie limpia y rugosa, dicho procedimiento consistió en: (Mora, 2008)

Se lavaron las placas usando jabón y restregando con un estropajo de lana de acero.

- Se limaron los filos para eliminar las imperfecciones causadas al cortar.
- ♣ Se lijó la superficie del acero con lija de agua #220, por ambos lados, eliminando cualquier zona oxidada.
- ♣ Se lavó con agua y se secó a 50°C en la estufa.

2.2.2.2 Limpieza Química o Decapado

El método químico de limpieza se realizó luego de la limpieza mecánica, y permite eliminar residuos de óxido no eliminados por el método mecánico. A continuación se describe el proceso aplicado:

- ♣ Se preparó una solución de ácido sulfúrico al 7% en peso, se usó ácido sulfúrico grado analítico y agua destilada (Mora, 2008).
- ♣ Las placas se sumergieron en la solución de ácido sulfúrico durante 10 minutos, como se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Decapado de las placas en solución de H₂SO₄ al 7% w/w

Se sumergieron las placas en agua destilada por 15 minutos para retirar el residuo de ácido. ♣ Se lijaron nuevamente las placas y se las secó en la estufa para luego almacenarlas, envolviéndolas en un pedazo de papel absorbente de cocina y se las guardó en fundas plásticas con cierre hermético.

2.2.3 APLICACIÓN DEL ESMALTE DE PRIMERA CAPA

La aplicación del esmalte E-B sobre la superficie de las placas de acero se realizó por vía seca. Se seleccionó este método porque las placas son pequeñas y planas, y por la facilidad de aplicación. El procedimiento empleado consta de los siguientes pasos:

- ♣ Pesar 0,75 gramos de esmalte molido y tamizado.
- ♣ Espolvorear el esmalte de primera capa, utilizando un tamiz malla ASTM # 200, sobre la superficie de las placas de acero y procurar obtener la capa de esmalte de espesor uniforme.
- ♣ Las placas recubiertas colocar sobre una base refractaria, como se muestra en la Figura 12.

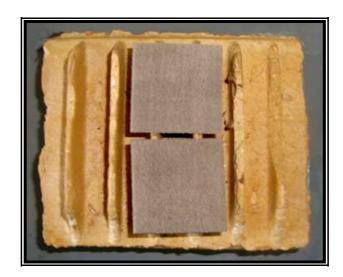


Figura 12. Placas recubiertas con esmalte crudo y base refractaria

♣ Llevar al proceso de cocción en un horno mufla marca Blue M Electric Company USA del Laboratorio de Termodinámica.

2.2.4 COCCIÓN DEL ESMALTE

La cocción del esmalte de primera capa, se la realizó en el horno mufla marca Blue M Electric Company USA perteneciente al Laboratorio de Termodinámica del Departamento de Ingeniería Química, que se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Horno mufla marca Blue M Electric Company

Previo al proceso de cocción se determinaron las velocidades de calentamiento y de enfriamiento del horno mufla, a su máxima velocidad. Estas pruebas resultaron necesarias, en vista de que por primera vez se usó este equipo para la cocción de esmaltes porcelánicos. Se registraron los datos de temperatura y tiempo, los cuales se encuentran en el Anexo I.

La evaluación de los resultados del esmalte de primera capa se realizó de acuerdo con las siguientes características superficiales:

- 1) Superficie recubierta
- 2) Superficie lisa y espesor
- 3) Defectos

2.2.4.1 Determinación de las mejores condiciones de cocción para el esmalte de primera capa

Para la cocción del esmalte E-CB, se adoptó como referencia las condiciones de cocción proporcionados en el proyecto de titulación "Determinación de la resistencia al impacto de esmaltes porcelánicos con diferentes concentraciones de óxido de silicio y óxido de boro" (Mora, 2008), correspondientes a las condiciones de cocción que mejores resultados dio para el esmalte E-1, las cuales se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Ciclo de cocción para el esmalte E-CB

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo	
	Temp. amb – 700	35 min	
Calentamiento	700 -700	10 min	
	700 - 850	10 min	
Maduración 850 – 850		10 min	
Enfriamiento	850 - 650	10 min	
Biiiiiiiiiiiiiii	650 – Temp. Amb	1200 min	

Este ciclo es aplicable porque cumple con las siguientes características:

- ♣ Calentamiento relativamente lento desde la temperatura ambiente hasta 700°C.
- Proceso de maduración que consistió en mantener la temperatura constante por un cierto periodo de tiempo.
- Enfriamiento rápido hasta los 650°C.
- Enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente.

Para optimizar el ciclo de cocción del esmalte de primera capa E-CB y obtener una superficie esmaltada con óptimas características, se realizó el estudio de la temperatura y el tiempo de maduración.

Al finalizar estos ensayos se definió el ciclo de cocción que generó buenos resultados en la superficie del acero esmaltado con esmalte E-CB, para el horno mufla descrito anteriormente.

2.2.4.1.1 Estudio de la temperatura de maduración

Primero se evaluó la temperatura de maduración para lo cual se tomó como constante el tiempo de maduración en 10 minutos, aplicando los ciclos A, B y C de la Tabla 7 a placas con esmalte E-CB.

Tabla 7. Ciclos de cocción con variación en la temperatura de maduración aplicados al esmalte E-CB

Ciclo de cocción A		Ciclo de cocción B		Ciclo de cocción C		
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
	Ta* - 700	63	Ta - 700	63	Ta - 700	63
Calentamiento	700 – 700	10	700 -700	10	700 -700	10
	700 – 850	40	700 – 840	37	700 – 830	35
Maduración	850 – 850	10	840 – 840	10	830 – 830	10
F 6:	850 – 650	11	840 - 650	10,5	830 – 650	10
Enfriamiento	650 – Ta	600	650 – Ta	600	650 – Ta	600

^{*}**Ta:** Temperatura ambiental

Al finalizar cada uno de los ciclos se evaluó la superficie de cada placa, a través de las características enumeradas en la sección 2.2.4, con el objetivo de determinar la temperatura que mejores resultados proporcionó.

2.2.4.1.2 Estudio del tiempo de maduración

Para la realización del estudio del tiempo de maduración se utilizó la mejor temperatura encontrada con el estudio anterior, y las placas recubiertas con el

esmalte E-CB se sometieron al ciclo C de la Tabla 7 y la variación en tiempo en el ciclo D que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Ciclos de cocción con variación en el tiempo de maduración para el esmalte E-CB

Etono	Ciclo de cocción D			
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)		
	Ta* - 700	63		
Calentamiento	700 -700	10		
	700 – 830	35		
Maduración	830 – 830	7		
Enfriamiento	830 - 650	10		
	650 – Ta	600		

^{*}**Ta:** Temperatura ambiental

Al finalizar cada uno de los ciclos se evaluó la superficie de cada placa aplicando el mismo criterio empleado para la definición de la temperatura de maduración, determinando el tiempo requerido para conseguir los mejores resultados en el esmalte. De esta manera se definió el ciclo de cocción empleado para el esmaltado de piezas de acero con E-CB.

2.3 ESMALTADO DE PIEZAS DE ACERO CON UN ESMALTE DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

La característica fundamental del esmalte porcelánico de segunda capa constituye su opacidad, ya que debe cubrir la falta de brillo e imperfecciones de la primera capa. Adicionalmente, debe ser de color uniforme y sobre todo de acabado estético coloreado y brillante.

2.3.1 FORMULACIÓN DE ESMALTES PORCELÁNICOS DE SEGUNDA CAPA

El primer esmalte de segunda capa se formuló en base a la composición química del esmalte de primera capa E-CB, para alcanzar la compatibilidad entre ellos.

La composición química del esmalte E-CB se modificó, reemplazando el óxido de níquel por el óxido de circonio, el cual generó opacidad en el nuevo esmalte que se identificó como E-A0, cuya fórmula molecular se reporta en la Tabla 9.

Tabla 9. Fórmula molecular del esmalte E-A0

Óxidos	básicos	Óxidos A	Anfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0,440	Al_2O_3	0,044	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,42
CaO	0,330				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,150				

El estudio del efecto de la cantidad óxido de circonio sobre la opacidad de la segunda capa se realizó experimentalmente al variar las moles del óxido en la fórmula molecular del esmalte E-A0, en valores que se muestra en la Tabla 10. La adición del óxido de circonio en cantidades mayores a 0,15 moles, cambió el número de moles totales por lo que se disminuyó en igual valor del exceso el óxido de calcio.

Tabla 10. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de circonio

Esmalte	Moles de ZrO ₂
E-A0	0,15
E-A1	0,18
E-A2	0,22
E-A3	0,24
E-A4	0,28

Las fórmulas moleculares de los nuevos esmaltes procesados se encuentran en las Tablas A.12 a la A.16 del Anexo V. En el Anexo IV se muestra el ejemplo de cálculo de las fórmulas moleculares.

2.3.2 PREPARACIÓN DE LOS ESMALTES CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

La preparación de los esmaltes con diferentes concentraciones de óxido de circonio se la realizó a través de los siguientes pasos:

2.3.2.1 Dosificación de las materias primas para los esmaltes de segunda capa

Los cálculos realizados para obtener la dosificación de las materias primas de cada uno de los esmaltes de segunda capa son similares al ejemplo de cálculo Anexo III, y se reporta la dosificación para cada esmalte en las Tablas 21 y 22 de la sección 3.2 de los Resultados.

2.3.2.2 Obtención de los esmaltes porcelánicos con diferentes concentraciones de óxido de circonio

Se pesó en la balanza analítica cada una de las materias primas de los esmaltes de la Tabla 10, de acuerdo con la dosificación de cada componente de las Tablas 20 y 21, y posteriormente se siguieron los pasos descritos anteriormente en la sección 2.2.1.2. Los esmaltes atronados se molieron y tamizaron de acuerdo con la sección 2.2.1.3. En la Figura 14, se muestra la frita del esmalte E-A0.



Figura 14. Frita del esmalte E-A0

2.3.3 APLICACIÓN DE ESMALTES CON DIFERENTES CANTIDADES ÓXIDO DE CIRCONIO

El sustrato a esmaltar constituyó placas de acero de 3x3 cm previamente recubiertas con esmalte de primera capa E-CB cocido. Antes de aplicar los esmaltes de segunda capa se limpiaron las placas con un paño para eliminar grasa y polvo, que permitió mejorar la adherencia de los esmaltes.

El método de aplicación para los esmaltes E-A0, E-A1, E-A2, E-A3, y E-A4 fue el mismo que se empleó para los esmaltes de fondo, es decir, pulverización en seco. La cantidad de esmalte que se pesó fue 0,8 gramos, el mismo que se colocó en la malla # 200 ASTM y con un pincel se espolvoreó sobre la placa, procurando que la capa del revestimiento sea uniforme, como se presenta en las Figuras 15 y 16.

Luego las placas con esmalte de segunda capa se llevaron al proceso de cocción.



Figura 15. Aplicación en seco de esmaltes

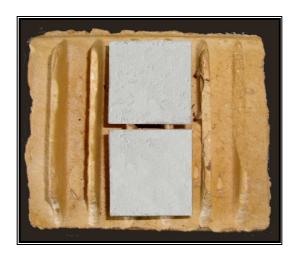


Figura 16. Placas esmaltadas

2.3.4 COCCIÓN DE ESMALTES CON DIFERENTES CANTIDADES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

La cocción se realizó en la mufla marca Blue M Electric Company USA descrita en la sección 2.2.4. Para definir la temperatura y el tiempo de maduración aplicados en el ciclo de cocción se consideró los siguientes puntos:

♣ Los ciclos de cocción para los esmaltes de segunda capa fueron similares al empleado en la primera capa, exceptuando la temperatura de maduración.

♣ Se sabe que la temperatura de maduración de los esmaltes de segunda capa, debe ser aproximadamente 20℃ menor que de la primera, por lo que se decidió empezar con 810℃, y posteriormente se la disminuyó (Kirk y Othmer, 1962).

2.3.4.1 Evaluación de los esmaltes cocidos

Los resultados de los esmaltes procesados y cocidos se evaluaron según las siguientes características:

- 1) Opacidad
- 2) Superficie recubierta
- 3) Color y brillo
- 4) Defectos

2.3.4.2 Ciclo de cocción para los esmaltes de segunda capa con diferentes concentraciones de óxido de circonio

Los ciclos de cocción empleados para los esmaltes con diferentes concentraciones de óxido de circonio se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Ciclos de cocción para los esmaltes E-A0 al E-A4

Etono	Ciclo de co	cción 1	Ciclo de cocción 2		
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	
	Ta – 700	63	Ta – 700	63	
Calentamiento	700 -700	10	700 -700	10	
	700 – 810	25	700 – 790	20	
Maduración	810 – 810	7	790 – 790	7	
Enfriamiento	810 – 650	9	790 – 650	8	
Emmanuento	650 – Ta	600	650 – Ta	600	

Ta: Temperatura ambiental

Los ciclos de cocción 1 y 2 se aplicaron a los esmaltes E-A0 y E-A1, mientras que para los esmaltes E-A2, E-A3 y E-A4 se empleó el ciclo 2.

2.4 ESMALTADO DE PIEZAS DE ACERO CON UN ESMALTE DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO Y DE ZINC

Se añadió el óxido de zinc para estudiar su efecto sobre: la opacidad originada por el óxido de circonio, la compatibilidad entre la primera y la segunda capa, y el brillo de la segunda capa.

Se prepararon dos grupos de esmaltes. En la Tabla 12 se muestran a los esmaltes del Grupo 1, en los cuales se comenzó a añadir óxido de zinc manteniendo constante la cantidad del óxido de circonio en 0,28 moles. El esmalte E-A6, mantiene la misma cantidad del óxido de zinc que el E-A5, pero la cantidad de óxido de boro es superior, con el objetivo eliminar defectos en el esmalte.

Tabla 12. Esmaltes porcelánicos formulados con diferentes cantidades de óxido de zinc (Grupo 1)

Esmalte	Moles de ZnO	Moles de ZrO ₂
E-A5	0,04	0,28
E-A6	0,04	0,28
E-A7	0,06	0,28

Los esmaltes del Grupo 2, que se reportan en la Tabla 13, fueron formulados manteniendo constante la cantidad de óxido de zinc, variando la del óxido de circonio, con lo que se determinó su concentración óptima necesaria para producir una excelente opacidad.

Tabla 13. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de circonio y óxido de zinc constante (Grupo 2)

Esmalte	Moles de ZnO	Moles de ZrO ₂
E-A8	0,06	0,29
E-A9	0,06	0,33
E-A10	0,06	0,34
E-A11	0,06	0,36

De igual manera que los esmaltes E-A0 al E-A4, la evaluación de los esmaltes de los Grupos 1 y 2, se realizó con los mismos criterios descritos en la sección 2.3.4.1.

2.4.1 OPTIMIZACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD ENTRE LOS ESMALTES DE PRIMERA Y SEGUNDA CAPA

Esta parte de la investigación tiene como objetivo mejorar la compatibilidad entre los esmaltes de primera y segunda capa, al variar la relación ZrO₂ / ZnO para disminuir la presencia de fallas en la superficie del sistema de esmaltado de dos capas, sin afectar en la opacidad del esmalte de segunda capa.

Se determinó la relación entre las concentraciones de los óxidos de circonio y de zinc analizando las propiedades de la superficie del esmalte. Para ello se variaron las cantidades de éstos óxidos en los esmaltes, manteniendo al de circonio dentro de su rango óptimo, dichas variaciones se muestran en la Tabla 14. La variación se realizó para determinar el rango óptimo del óxido de zinc.

Tabla 14. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de circonio y óxido de zinc

Esmalte	Relación $\frac{\text{ZrO}_2}{\text{ZnO}}$
E-A12	3,8
E-A13	4,1
E-A14	4,6
E-A15	5,5
E-A16	6,0
E-A17	8,8

De igual manera que los esmaltes E-A0 al E-A4, la evaluación de los esmaltes de la Tabla 14, se realizó con los mismos criterios descritos en la sección 2.3.4.1.

2.4.2 INFLUENCIA DE LOS ÓXIDOS DE CALCIO Y ALUMINIO SOBRE LA OPACIDADDE ESMALTES DE SEGUNDA CAPA CON ÓXIDO DE CIRCONIO Y DE ZINC

Se estudió la influencia del óxido de calcio porque durante la realización de los esmaltes anteriormente mencionados, se determinó que su presencia al parecer influye en la opacidad generada por el óxido de circonio, por lo que se trató de mejorar la calidad del esmalte de acabado al realizar variaciones de éste oxido. Además, se realizó un breve análisis de la influencia del óxido de aluminio en la opacidad con todos los esmaltes al finalizar la experimentación.

2.4.2.1 Efecto de la variación del óxido de calcio en el esmalte de segunda capa

Se formularon esmaltes variando la cantidad del óxido de calcio, manteniendo las de los óxidos de circonio y de zinc. Las moles de éstos óxidos para los esmaltes preparados se presentan en la Tabla 15.

La evaluación de los mejores esmaltados se realizó con los mismos criterios descritos en la sección 2.3.4.1.

Tabla 15. Esmaltes porcelánicos formulados con variación de óxido de calcio, manteniendo constantes a los óxidos de circonio y de zinc

Esmalte	Moles de CaO	Moles de ZnO	Moles de ZrO ₂
E-A18	0,170	0,060	0,330
E-A19	0,165	0,070	0,330
E-A20	0,160	0,070	0,330
E-A21	0,155	0,070	0,330
E-A22	0,135	0,070	0,330

Las fórmulas moleculares de los esmaltes E-A5 al E-A22 se muestran en las Tablas 23 a la 40 de la sección 3.3.1.

2.4.3 PREPARACIÓN DE ESMALTES DE ÓXIDO DE CIRCONIO Y ZINC, EMPLEANDO VIDRIO DE DESECHO

Los esmaltes con diferente concentración de óxido de circonio y de zinc (E-A5 al E-A17), así como los esmaltes E-A17 al E-A22 se elaboraron conforme los siguientes pasos:

- Preparación de las materias primas: todas las materias primas utilizadas fueron previamente molidas y tamizadas siguiendo los procesos mencionados en la sección 2.1 de este capítulo.
- Dosificación de las materias primas: para determinar la cantidad de cada materia prima de los esmaltes porcelánicos se aplicó el método anotado en el Anexo III. La dosificación de las materias primas reportadas en las Tablas 41 a la 48 en la sección 3.3.2 de los Resultados.

- Preparación de la mezcla de materias primas: de acuerdo con los resultados de la dosificación de materias primas, se pesaron cada una de ellas de manera que se complete 40 gramos de mezcla, luego se homogeneíza y se deposita en un crisol de arcilla.
- ♣ Obtención del esmalte porcelánico: el crisol de arcilla se colocó en la cámara del horno de atronado, luego el esmalte fundido es enfriado en agua, produciéndose el esmalte crudo. Posteriormente, se reduce su tamaño con mortero y se tamiza a través de la malla ASTM # 200. En la Figura 17 se muestra a uno de estos esmaltes durante proceso de fusión.



Figura 17. Esmalte durante el proceso de fusión

La aplicación de los esmaltes a las placas previamente esmaltadas con primera capa se realizó según lo indicado en la sección 2.3.3. La cantidad pesada de esmalte es 0,8 gramos.

2.4.4 COCCIÓN DE ESMALTES CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDOS DE CIRCONIO Y DE ZINC

El proceso de cocción de los esmaltes de segunda capa es semejante al de primera capa, en la Tabla 16 se reportan los ciclos de cocción a los que fueron sometidos los esmaltes de segunda capa.

Tabla 16. Ciclos de cocción aplicados a esmaltes con diferente concentración de óxidos de circonio y de zinc

	Ciclo de coc	ción 2	Ciclo de cocción 3		
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	
Calentamiento	Ta – 700	63	Ta – 700	63	
	700 -700	10	700 -700	10	
	700 – 790	20	700 – 770	15	
Maduración	790 – 790	7	770 – 770	7	
Enfriamiento	790 – 650	8	770 – 650	7	
	650 – Ta	600	650 – Ta	600	

Ta: Temperatura ambiental

2.4.4.1 Optimización del ciclo de cocción para los esmaltes con mejor opacidad y compatibilidad entre capas

El mejor ciclo de cocción es el que ayuda a obtener una superficie esmaltada de óptimas características, por tanto se evaluó la temperatura y tiempo de maduración considerando lo siguiente:

- ♣ Calentamiento lento desde la temperatura ambiente hasta 700°C.
- ♣ Se empieza con la temperatura de maduración de 770°C, que es la más baja aplicada a los esmaltes E-A6 al E-A22.
- ♣ Enfriamiento rápido hasta los 650°C, lo que favorece a la opacidad y al brillo.
- Enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente.

Al término de estas pruebas se determinó el ciclo de cocción que permitió obtener los mejores resultados en la superficie del acero esmaltado con esmalte de segunda capa, utilizando el horno mufla marca Blue M Electric Company USA del Laboratorio de Termodinámica.

Se utilizaron placas esmaltadas con primera capa, las cuales se recubrieron con los esmaltes E-A12, E-A14, y E-A17, para luego ser colocadas en una base refractaria e introducirlas en la cámara de la mufla para la cocción, conforme se aprecia en la Figura 18.



Figura 18. Placa esmaltada con segunda capa en la mufla previo proceso de cocción

2.4.4.2 Evaluación de resultados

La evaluación de calidad de las superficies esmaltadas realizadas con cada ciclo de cocción y para cada esmalte, se realizó de acuerdo con los siguientes parámetros visuales:

- 1) Superficie recubierta
- 2) Opacidad
- 3) Color
- 4) Defectos o fallas superficiales en el esmaltado
- 5) Brillo

2.4.4.3 Variación de la temperatura de maduración

Los ciclos aplicados a los esmaltes de segunda capa para definir la temperatura de maduración se reportan en la Tabla 17.

Tabla 17. Ciclos de cocción con variación de temperatura de maduración aplicados a los esmaltes E-A12, E-A14, y E-A17.

	Ciclo de cocción 4		Ciclo de coo	eción 5	Ciclo de cocción 6		
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	
	Ta – 700	63	Ta - 700	63	Ta - 700	63	
Calentamiento	700 -700	10	700 -700	10	700 -700	10	
	700 – 780	17	700 – 760	12	700 – 750	10	
Maduración	780 –780	7	760 – 760	7	750 – 750	7	
Enfriamiento	780 – 650	7,5	760 – 650	6,5	750 – 650	6	
	650 – Ta	600	650 – Ta	600	650 – Ta	600	

Ta: Temperatura ambiental

Los resultados se reportan en las Tablas 46, 49 y 52 de la sección 3.6.

2.4.4.4 Estudio del tiempo de maduración

Para el estudio del tiempo de maduración las placas recubiertas con los esmaltes E-A12, E-A14 y E-A17, se sometieron a los ciclos 3, 4, 5, y 6 de las Tablas 16 y 17, y los ciclos 7 al 14 de las Tabla 18.

Los resultados se reportan en las Tablas 47, 48, 50, 51, 53 y 54 de la sección 3.6.

Tabla 18. Ciclos de cocción con variación del tiempo de maduración aplicados a los esmaltes E-A12, E-A14, y E-A17.

	Ciclo de cocción 7		Ciclo de cocción 8		Ciclo de cocción 9		Ciclo de cocción 10	
Etapa	Temp. (°C)	tiempo (min)	Temp. (°C)	tiempo (min)	Temp. (°C)	tiempo (min)	Temp. (°C)	tiempo (min)
	Ta - 700	63	Ta - 700	63	Ta - 700	63	Ta - 700	63
Calentamiento	700 -700	10	700 -700	10	700 -700	10	700 -700	10
	700 – 780	17	700 – 770	15	700 – 760	12	700 - 750	10
Maduración	780 –780	5	770 – 770	5	760 –760	5	750 – 750	5
Enfriamiento	780 – 650	7,5	770 – 650	7	760 – 650	6,5	750 – 650	6
	650 – Ta	600	650 – Ta	600	650 – Ta	600	650 – Ta	600

Ta: Temperatura ambiental

Tabla 18. Ciclos de cocción con variación del tiempo de maduración aplicados a los esmaltes E-A12, E-A14, y E-A17. (Continuación)

Etono	Ciclo de cocción 11		Ciclo de cocción 12		Ciclo de cocción 13		Ciclo de cocción 14	
Etapa	Temp. (°C)	tiempo (min)						
	Ta - 700	63						
Calentamiento	700 -700	10	700 -700	10	700 -700	10	700 -700	10
	700 – 780	17	700 – 770	15	700 – 760	12	700 – 750	10
Maduración	780 –780	10	770 – 770	10	760 –760	10	750 – 750	10
Enfriamiento	780 – 650	7,5	770 – 650	7	760 – 650	6,5	750 – 650	6
	650 – Ta	600						

Ta: Temperatura ambiental

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DETERMINACIÓN DEL CICLO DE COCCIÓN PARA EL ESMALTE DE PRIMERA CAPA

3.1.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE MADURACIÓN

Los resultados del estudio sobre la determinación de la temperatura de maduración del esmalte E-CB se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Placas esmaltadas con E-CB a diferentes temperaturas de maduración

Ciclo de Cocción	Placa	Características del esmaltado
		Cobertura: 100% de la superficie de la placa
		Color: verde oscuro
A		Superficie: no es lisa, de espesor y brillo no uniformes.
		Defectos: los filos de la placa quemados, presencia de áreas quemadas y elevadas.
		Cobertura: 100% de la superficie de la placa
		Color: verde oscuro
В		Superficie: no es lisa y brillo uniforme.
		Defectos filos quemados, presencia de pequeñas áreas quemadas y superficie del esmalte con pequeñas burbujas.

Tabla 19. Placas esmaltadas con E-CB a diferentes temperaturas de maduración (Continuación)

Ciclo de cocción	Placa	Características del esmaltado
		Cobertura: 100% de la superficie de la placa.
		Color: verde oscuro
С		Superficie: lisa, de espesor y brillo uniformes.
		Defectos: filos de la placa ligeramente quemados.

3.1.1.1 Discusión de resultados

La mejor temperatura de cocción para el esmalte de primera capa E-CB correspondió a 830°C (ciclo de cocción C), porque no presentó áreas quemadas en la superficie del esmalte, ni elevaciones y los filos de la placa se quemaron poco en varios sectores, especialmente en las esquinas. Se tomó como referencia esta temperatura para el estudio del mejor tiempo de cocción.

3.1.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN

En la Figura 19 se muestra la placa recubierta con el esmalte E-CB cocido bajo el ciclo de cocción D.

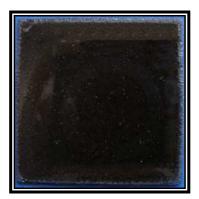


Figura 19. Placa cubierta con esmalte E-CB cocida con el ciclo D.

Resultados

El esmalte E-CB bajo el ciclo D presentó las siguientes características:

- ♣ El porcentaje de esmalte en la superficie de la placa fue de 100%
- ♣ Superficie del esmalte lisa, de espesor uniforme y su brillo es uniforme.
- * Fallas: los filos presentan quemaduras leves.

3.1.2.1 Discusión de resultados

Se define que para la cocción del esmalte de primera capa E-CB, el ciclo D presentado en la Tabla 8 permite obtener superficies apropiadas para la aplicación del esmalte de segunda capa.

3.2 ESMALTADO DE PIEZAS DE ACERO CON ESMALTE DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

3.2.1 DOSIFICACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS PARA ESMALTES PORCELÁNICOS DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

Los resultados de los cálculos para la dosificación de las materias primas para 40 gramos de mezcla de los esmaltes E-A0, E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4 se muestran en las Tablas 20 y 21.

Tabla 20. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A0, E-A1 y E-A2

		E-A0		E-A1	E-A2		
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	
Vidrio	60,33	24,133	60,60	24,240	59,93	23,970	
Bórax	5,58	2,230	5,60	2,240	5,54	2,215	
Ácido bórico	18,03	7,212	18,11	7,244	17,91	7,163	
Óxido de Circonio	7,70	3,081	9,29	3,714	11,22	4,489	
Nitrato de potasio	3,89	1,555	3,91	1,562	3,86	1,545	
Cuarzo	1,47	0,590	1,48	0,592	0,08	0,586	
Carbonato de calcio	2,92	1,167	0,94	0,376	0,00	0,000	
Óxido de magnesio	0,08	0,032	0,08	0,032	1,46	0,032	

Tabla 21. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A3 y E-A4

		E-A3	E-A4		
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)		Peso para 40g de esmalte (g)	
Vidrio	54,26	21,704	43,96	17,584	
Bórax	10,27	4,109	19,28	7,711	
Ácido bórico	14,55	5,821	7,97	3,187	
Óxido de Circonio	12,14	4,857	13,71	5,484	
Nitrato de potasio	3,90	1,561	4,02	1,607	
Cuarzo	4,58	1,832	10,43	4,171	
Óxido de aluminio	0,19	0,076	0,50	0,201	
Óxido de magnesio	0,10	0,039	0,14	0,054	

En las Tablas A.12 a la A.16 del Anexo V se muestran las fórmulas moleculares de estos esmaltes.

3.2.2 RESULTADOS DE LAS COCCIONES DE PLACAS RECUBIERTAS CON ESMALTES DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

El óxido de circonio se empleó como agente opacificante para los esmaltes E-A0, E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4, y los resultados de las pruebas de cocción se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-A0, E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
			Opacidad: Muy baja Cobertura: 88% de la superficie de la placa.
E-A0		1	Color: Algo de color blanco no uniforme.
		•	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Defectos: Cuarteo, filos y dos esquinas quemadas, filos sin esmalte, puntillado.
			Opacidad: Ninguna.
		1	Cobertura: 95% de la superficie de la placa.
E-A1			Color: Algo de color blanco no uniforme.
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Defectos: Filos quemados y con poco esmalte. Pinchado
			Opacidad: Baja
			Cobertura: 86% de la superficie de la placa.
F 42		2	Color: Leve color blanco no uniforme.
E-A2		2	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Defectos: Pinchado, filos con poco esmalte y quemados, rajaduras.

Tabla 22. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-A0, E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4 (Continuación)

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
	A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH		Opacidad: Muy baja.
			Cobertura: 80% de la superficie de la placa.
E-A3		2	Color: Poco color blanco no uniforme.
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Defectos: Cuarteo, pinchado, filos con poco esmalte.
	Commence of the last of the la		Opacidad: Ninguna
			Cobertura: 85% de la superficie de la placa.
E-A4		2	Color: Poco de color blanco no uniforme
E-A4		2	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Defectos: Cuarteo, filos quemados y con poco esmalte, pinchado.

3.2.2.1 Discusión de resultados

Al agregar el óxido de circonio (ZrO₂) aumentó la temperatura de cocción del esmalte, por lo que los esmaltes E-A0 al E-A4 contienen mayor cantidad de óxidos fundentes (Na₂O, K₂O y CaO) para lograr una temperatura de maduración menor que la de primera capa.

El esmalte E-A0 contiene 0,15 moles de óxido de circonio, la cual demostró no ser suficiente para generar opacidad del esmalte de segunda capa, por tal razón se formularon los esmaltes E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4, cuyas concentraciones de óxido de circonio se incrementaron de acuerdo con la Tabla 10. Con el fin de no

exceder el total de los óxidos básicos en la fórmula molecular, se disminuyó la cantidad del óxido de calcio.

La temperatura de maduración del ciclo 1 (810°C) resulta alta, ya que reblandece la primera capa por lo que los esmaltes E-A2, E-A3 y E-A4, se cocieron bajo el ciclo 2 (790°C).

Los resultados de los esmaltes de la Tabla 22 permitieron determinar que la cantidad de óxido de circonio necesaria para generar opacidad en un esmalte debe ser mayor a 0,28 moles, y requieren de algún componente que baje la viscosidad, la elasticidad y el coeficiente de expansión térmica, que permita eliminar los defectos como el cuarteo y el retiro.

3.3 ESMALTADO DE PIEZAS DE ACERO CON UN ESMALTE DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO Y DE ZINC

3.3.1 FORMULACIÓN DE LOS ESMALTES

Las fórmulas moleculares para los esmaltes E-A5 hasta el E-A22 se muestran en las Tablas 23 a la 40.

Tabla 23. Fórmula molecular del esmalte E-A5

Óxidos	Óxidos básicos		nfóteros	Óxidos Ácidos		
Na ₂ O	0,400	Al_2O_3	0,044	SiO ₂	1,70	
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,42	
CaO	0,200					
MgO	0,020					
PbO	0,000					
ZrO_2	0,280					
ZnO	0,040					

Tabla 24. Fórmula molecular del esmalte E-A6

Óxidos básicos		Óxidos A	nfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0,400	Al_2O_3	0,046	SiO ₂	1,70
K_2O	0,063			B_2O_3	0,50
CaO	0,200				
MgO	0,019				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,280				
ZnO	0,040				

Tabla 25. Fórmula molecular del esmalte E-A7

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,400	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,70
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,180				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,280				
ZnO	0,060				

Tabla 26. Fórmula molecular del esmalte E-A8

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,380	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,190				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,290				
ZnO	0,060				

Tabla 27. Fórmula molecular del esmalte E-A9

Óxidos básicos		Óxidos A	nfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0.355	Al_2O_3	0,044	SiO ₂	1,70
K_2O	0.060			B_2O_3	0,50
CaO	0.175				
MgO	0.020				
PbO	0.000				
ZrO_2	0.330				
ZnO	0.060				

Tabla 28. Fórmula molecular del esmalte E-A10

Óxidos básicos		Óxidos A	nfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0,342	Al_2O_3	0,047	SiO ₂	1,73
K_2O	0,061			B_2O_3	0,50
CaO	0,177				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,340				
ZnO	0,060				

Tabla 29. Fórmula molecular del esmalte E-A11

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,330	Al_2O_3	0,050	SiO ₂	1,73
K ₂ O	0,062			B_2O_3	0,50
CaO	0,178				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,360				
ZnO	0,060				

Tabla 30. Fórmula molecular del esmalte E-A12

Óxidos básicos		Óxidos A	nfóteros	Óxidos	Ácidos
Na ₂ O	0,320	Al_2O_3	0,046	SiO ₂	1,72
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,170				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,340				
ZnO	0,090				

Tabla 31. Fórmula molecular del esmalte E-A13

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,360	Al_2O_3	0,047	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,057			B_2O_3	0,50
CaO	0,159				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,330				
ZnO	0,080				

Tabla 32. Fórmula molecular del esmalte E-A14

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,368	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,160				
MgO	0,022				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,320				
ZnO	0,070				

Tabla 33. Fórmula molecular del esmalte E-A15

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,322	Al_2O_3	0,047	SiO ₂	1,70
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,170				
MgO	0,023				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,360				
ZnO	0,065				

Tabla 34. Fórmula molecular del esmalte E-A16

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,354	Al_2O_3	0,055	SiO ₂	1,72
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,171				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,335				
ZnO	0,060				

Tabla 35. Fórmula molecular del esmalte E-A17

Óxidos	Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Ácidos
Na ₂ O	0,350	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,75
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,180				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,350				
ZnO	0,040				

Tabla 36. Fórmula molecular del esmalte E-A18

Óxidos básicos		Óxidos A	nfóteros	Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,360	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,70
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,170				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,330				
ZnO	0,060				

Tabla 37. Fórmula molecular del esmalte E-A19

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,360	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,70
K_2O	0,055			B_2O_3	0,50
CaO	0,165				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,330				
ZnO	0,070				

Tabla 38. Fórmula molecular del esmalte E-A20

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,362	Al_2O_3	0,048	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,058			B_2O_3	0,50
CaO	0,160				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,330				
ZnO	0,070				

Tabla 39. Fórmula molecular del esmalte E-A21

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,365	Al_2O_3	0,045	SiO ₂	1,70
K_2O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,155				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,330				
ZnO	0,070				

Tabla 40. Fórmula molecular del esmalte E-A22

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,384	Al_2O_3	0,046	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,061			B_2O_3	0,50
CaO	0,135				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,330				
ZnO	0,070				

3.3.2 DOSIFICACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

Los resultados de los cálculos para la dosificación de las materias primas para los esmaltes del Grupo 1 (E-A5, E-A6 y E-A7), se presentan en la Tabla 41, para los esmaltes del Grupo 2 (E-A8, E-A9, E-A10 y E-A11) se muestran en las Tablas 42 y 43.

Las Tablas 44, 45 y 46 reportan las cantidades de materias primas para los esmaltes E-A12, E-A13, E-A14, E-A15, E-A16 y E-A17, y las Tablas 47 y 48 para los esmaltes del E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22.

Tabla 41. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A5, E-A6 y E-A7

		E-A5		E-A6		E-A7	
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	
Vidrio	44.58	17,832	42.61	17,045	36,96	14,783	
Bórax	13.51	5,404	12.88	5,154	18,43	7,373	
Ácido bórico	11.56	4,625	15.25	6,100	11,50	4,600	
Óxido de Circonio	13.89	5,556	13.22	5,288	13,36	5,344	
Nitrato de potasio	4.02	1,609	4.05	1,619	3,89	1,557	
Cuarzo	10.55	4,220	10.13	4,053	13,57	5,429	
Óxido de zinc	1.33	0,532	1.27	0,506	1,39	0,557	
Óxido de aluminio	0.41	0,165	0.47	0,187	0,74	0,295	
Óxido de magnesio	0.14	0,056	0.12	0,048	0,16	0,062	

Tabla 42. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A8 y E-A9

15 / 1 D 1		E-A8	E-A9		
Materia Prima	% w/w Peso para 40g de esmalte(g)		% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)	
Vidrio	40.48	16,193	36,95	14,778	
Bórax	12.27	4,908	11,89	4,754	
Ácido bórico	15.70	6,281	15,76	6,303	
Óxido de Circonio	13.68	5,470	15,40	6,160	
Nitrato de potasio	3.86	1,544	3,89	1,558	
Cuarzo	11.51	4,605	13,54	5,418	
Óxido de zinc	1.87	0,747	1,86	0,744	
Óxido de aluminio	0.49	0,196	0,56	0,224	
Óxido de magnesio	0.14	0,055	0,16	0,062	

Tabla 43. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A10 y E-A11

		E-A10	E-A11		
Materia Prima	% w/w Peso para 40g de esmalte(g)		% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)	
Vidrio	37,28	14,913	37,35	14,939	
Bórax	9,11	3,644	6,93	2,770	
Ácido bórico	17,74	7,098	19,13	7,653	
Óxido de Circonio	15,57	6,228	16,08	6,431	
Nitrato de potasio	3,94	1,576	3,96	1,583	
Cuarzo	13,70	5,478	13,65	5,461	
Óxido de zinc	1,89	0,757	1,98	0,791	
Óxido de aluminio	0,62	0,247	0,74	0,297	
Óxido de magnesio	0,15	0,061	0,19	0,075	

Tabla 44. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A12 y E-A13

		E-A12	E-A13		
Materia Prima	% w/w Peso para 40g de esmalte(g)		% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)	
Vidrio	36,13	14,450	33.88	13,552	
Bórax	7,93	3,172	16.22	6,486	
Ácido bórico	18,51	7,403	13.00	5,199	
Óxido de Circonio	15,57	6,230	15.47	6,188	
Nitrato de potasio	3,88	1,551	3.74	1,495	
Cuarzo	14,42	5,769	14.40	5,758	
Óxido de zinc	2,77	1,106	2.37	0,950	
Óxido de aluminio	0,64	0,257	0.76	0,306	
Óxido de magnesio	0,15	0,061	0.17	0,067	

Tabla 45. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A14 y E-A15

		E-A14		E-A15
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)
Vidrio	33,38	13,352	33.45	13,379
Bórax	15,85	6,338	8.81	3,524
Ácido bórico	12,96	5,182	18.27	7,306
Óxido de Circonio	15,15	6,060	15.68	6,272
Nitrato de potasio	3,914	1,565	4.24	1,696
Cuarzo	15,65	6,262	16.76	6,704
Óxido de zinc	2,23	0,890	1.92	0,766
Óxido de aluminio	0,68	0,272	0.70	0,279
Óxido de magnesio	0,19	0,077	0.19	0,075

Tabla 46. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A16 y E-A17

	E-A16			E-A17
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)
Vidrio	35.79	14,318	37,35	14,940
Bórax	12.28	4,913	10,59	4,237
Ácido bórico	15.41	6,164	16,84	6,735
Óxido de Circonio	15.38	6,151	15,59	6,236
Nitrato de potasio	3.90	1,561	3,93	1,574
Cuarzo	14.25	5,699	13,72	5,487
Óxido de zinc	1.85	0,740	1,26	0,506
Óxido de aluminio	0.98	0,392	0,56	0,223
Óxido de magnesio	0.15	0,062	0,15	0,061

Tabla 47. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A18 y E-A19

	E-A18			E-A19
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte(g)
Vidrio	35.75	14,301	35.03	14,010
Bórax	13.14	5,256	15.27	6,106
Ácido bórico	14.83	5,932	13.84	5,535
Óxido de Circonio	15.45	6,181	15.60	6,239
Nitrato de potasio	3.89	1,556	3.66	1,466
Cuarzo	14.24	5,695	13.60	5,438
Óxido de zinc	1.91	0,762	2.19	0,874
Óxido de aluminio	0.64	0,254	0.67	0,266
Óxido de magnesio	0.15	0,061	0.16	0,065

Tabla 48. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A20, E-A21 y E-A22

		E-A20	E-A21		E-A22	
Materia Prima	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)	% w/w	Peso para 40g de esmalte (g)
Vidrio	33.32	13,3291	32.03	12,813	27.10	10,840
Bórax	17.03	6,8134	18.54	7,417	24.52	9,809
Ácido bórico	12.37	4,9487	11.07	4,430	6.89	2,757
Óxido de Circonio	15.50	6,1996	15.19	6,078	15.00	5,999
Nitrato de potasio	3.73	1,4925	3.68	1,470	3.98	1,592
Cuarzo	14.86	5,9455	16.35	6,538	19.21	7,684
Óxido de zinc	2.16	0,8645	2.13	0,852	2.10	0,841
Óxido de aluminio	0.85	0,3409	0.83	0,334	0.89	0,357
Óxido de magnesio	0.16	0,0658	0.17	0,068	0.30	0,120

3.3.3 RESULTADOS DE LA COCCIÓN DE PLACAS RECUBIERTAS CON ESMALTES DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO Y DE ZINC

3.3.3.1 De los esmaltes del Grupo 1

En la Tabla 49 se presenta el resultado y una foto de la placa revestida con el esmalte de segunda capa E-A5.

Tabla 49. Resultados del esmalte E-A5

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A5		2	Opacidad: Muy baja Color: leve color blanco no uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 90% de la superficie de la placa. Defectos: Cuarteo, filos con poco esmalte, pinchado.

Como se puede observar en la Tabla 49, aunque se ha introducido óxido de zinc en el esmalte éste no tiene buena opacidad, y tampoco ha corregido el defecto de cuarteo y pinchado, motivo por el cual se decidió incrementar el óxido de boro.

El esmalte E-A6 se formuló con 0,50 moles de óxido bórico en su composición y su temperatura de cocción fue reducida a 770°C.

El óxido bórico se añadió al esmalte como ácido bórico y su selección se debió a que produce vidriados con buena fluidez y aporta brillo, incrementa su elasticidad, baja su tensión superficial y la viscosidad, y reduce el coeficiente de dilatación térmica (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002). También actúa como fundente, por lo que se redujo la temperatura de maduración.

El resultado de una placa revestida con el esmalte de segunda capa E-A6, se presenta en la Tabla 50, donde se describen las características alcanzadas

Tabla 50. Resultados del esmalte E-A6

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
	The state of the s		Opacidad: Ninguna.
	All constructions of A		Color: leve color blanco uniforme.
E-A6			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
		3	Cobertura: 95% de la superficie de la placa. Superficie lisa.
			Defectos: filos quemados, cuarteo, y recubrimiento no uniforme en la superficie.

El esmalte E-A6 presenta mejores características superficiales que el esmalte E-A5. El incremento del óxido bórico mejoró la tensión superficial así como su coeficiente de expansión térmica, consiguiendo la disminución en la intensidad del cuarteo, y permitió eliminar el pinchado, mejorando el mojado del esmalte de segunda capa.

Por los resultados obtenidos se decidió que la cantidad de óxido de boro a emplearse sea de 0,5 moles y que la cocción se realizará con el ciclo 3 (770°C),

En cuanto a la opacidad, para el siguiente esmalte (E-A7) se incrementó el óxido de zinc con el objetivo de conseguir mejoría en esta propiedad.

Los resultados de la placa revestida con el esmalte de segunda capa E-A7, se observan en la Tabla 51.

Tabla 51. Resultados del esmalte E-A7

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A7		3	Opacidad: Media Color: Leve color blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 97% de la superficie de la placa, es uniforme y lisa. Defectos: Rajaduras y retiro leve cercano a los filos (falta de esmalte).

Conforme se puede observar en el esmalte E-A7, el incremento de óxido de zinc a 0,06 moles, ayudó a la opacidad dada por el óxido de circonio. Esto puede ser causado por la presencia de los iones de zinc, los cuales aumentan la formación de núcleos del opacificante, pudiendo formar un gran número de pequeñas partículas dando un elevado poder de dispersión (Singer, 1976).

3.3.3.1.1 Discusión de resultados de las placas esmaltadas con los esmaltes del Grupo 1

Según los ensayos anteriormente realizados, se evidenció la necesidad de seguir estudiando la concentración de óxido de circonio para que mejore la opacidad generada con 0,06 moles de óxido de zinc. Por lo tanto, en los siguientes esmaltes se incrementó la cantidad del agente opacificante ZrO₂, mientras se disminuyó la cantidad de los óxidos de sodio y calcio, con el objetivo adicional de optimizar la compatibilidad entre la primera y segunda capa, y mejorar las características superficiales del esmalte de segunda capa.

3.3.3.2 De los esmaltes del Grupo 2

Los esmaltes E-A8, E-A9, E-A10 y E-A11 corresponden al Grupo 2, y en la Tabla 52, se muestra los resultados logrados al esmaltar una placa de acero con el esmalte E-A8.

Tabla 52. Resultados del esmalte E-A8

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
			Opacidad: Muy baja. Color: leve color blanco uniforme. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A8		3	Cobertura: 95% de la superficie de la placa. Superficie lisa. Defectos: filos quemados, cuarteo alrededor de los cráteres, esmalte no uniforme en la superficie, pinchado y puntos negros.

El esmalte E-A8 que tiene más ZrO₂ que el E-A7, no presentó mejores características de opacidad, además persisten las fallas de rajaduras y pinchado, aunque en menor medida que los esmaltes E-A0 al E-A4.

En el siguiente ensayo se incrementó la cantidad de óxido de circonio a 0,33 moles, y no se aumentó las concentraciones de óxidos fundentes, más bien se disminuyó la cantidad de óxidos de calcio y sodio.

Los resultados de la placa esmaltada con E-A9 se presentan en la Tabla 53.

Tabla 53. Resultados del esmalte E-A9

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
			Opacidad: Baja.
			Color: blanco uniforme.
E-A9		3	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Cobertura: 94% de la superficie de la placa.
			Defectos: Rajaduras, puntos negros, filos con poco esmalte. Recubrimiento no uniforme en la superficie (retiro).

El revestimiento E-A9 reportado en la Tabla 53, presentó baja opacidad y además, la capa de esmalte no es uniforme en la superficie de la placa, lo que permitió observar levemente el color de la primera capa de esmalte. Esta falla se conoce como retiro y es causada por la tensión superficial, la viscosidad que posee el esmalte y por excesiva molienda.

En los siguientes ensayos se puso mayor precaución en la molienda del esmalte para evitar el retiro o recogido, además se procuró que la superficie de la primera capa esté libre de polvo y grasa.

Para incrementar la opacidad, en el siguiente esmalte se aumentó a 0,34 moles de ZrO₂ y se disminuyó el óxido de sodio.

En la Tabla 54, se muestra las características de una placa revestida con el esmalte E-A10.

Tabla 54. Resultados del esmalte E-A10

Esmalte	Placa	Ciclo de Cocción	Características del esmaltado
			Opacidad: Media. Color: blanco uniforme.
		3	
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A10			Cobertura: 93% de la placa.
			Defectos: Rajaduras en el área de las esquinas y falta esmalte en los filos. Esmaltado no uniforme en el centro de la superficie (retiro).

La opacidad en el esmalte E-A10 es algo similar a la que presentó el esmalte E-A9, el recubrimiento fue irregular en la parte central y en los filos, dejando ver algo de la primera capa (defecto conocido como retiro). El cuarteo disminuyó y sólo se presentó en las esquinas.

En el siguiente ensayo se incrementó la cantidad de ZrO₂, empleándose 0,36 moles mientras que se redujo la concentración óxido de sodio y se mantuvo la del óxido de calcio.

Los resultados de una placa revestida con el esmalte E-A11 se muestran la Tabla 55.

Tabla 55. Resultados del esmalte E-A11

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A11		3	Opacidad: Buena. Color: blanco uniforme. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 94% de la superficie de la placa. Defectos: Pinchado, falta de esmalte en filos. Esmaltado no uniforme en la superficie (retiro) y puntos negros.

El esmalte E-A11 presenta buena opacidad, pero el efecto causado por el incremento del ZrO₂ se vio reflejado en la uniformidad del esmalte en la superficie de la placa, el cual siguió presentando irregularidades que permiten observar algo del color de la primera capa y principalmente en los filos.

El problema del cuarteo no se presentó en este esmalte, por tanto el coeficiente de dilatación térmica fue regulado por la adición del agente de enturbiamiento (ZrO₂) y la disminución de la cantidad de óxido de sodio, el cual fue el que más incrementa el valor del coeficiente.

3.3.3.2.1 Discusión de resultados de las placas recubiertas con los esmaltes del Grupo 2

Al observar los resultados obtenidos al recubrir con los esmaltes del Grupo 2 presentados en las Tablas 52 a la 55, se puede determinar que la cantidad de ZrO₂ que permitió generar opacidad en un esmalte de segunda capa debe ser elevado, y su rango óptimo está entre 0,32 y sobre los 0,36 moles. Además, se pudo notar que mientras mayor es el incremento de este óxido mayor es la presencia de defecto conocido como retiro. Se presume que esta irregularidad en

la mojabilidad del esmalte es consecuencia de las cantidades de óxido de zinc y de circonio.

Durante las pruebas realizadas con los esmaltes de los grupos 1 y 2, se notó que mientras más alta es la cantidad de óxido de calcio menor es la opacidad que genera el óxido de circonio, por lo que se presume que el óxido de calcio influye en la opacidad que desarrolla este agente de enturbiamiento.

3.3.4 OPTIMIZACIÓN DE LA COMPATIBILIDAD ENTRE LOS ESMALTE DE PRIMERA Y SEGUNDA CAPA

Los resultados obtenidos con los esmaltes E-A12, E-A13, E-A14, E-A15, E-A16 y E-A17 se presentan a continuación:

En la Tabla 56, se muestra el resultado de una placa revestida con el esmalte E-A12, que posee una relación de óxidos de circonio y de zinc igual a 3,8.

Tabla 56. Resultados del esmalte E-A12

Ciclo de C

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
	E-A12	3	Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la
E-A12			superficie vítrea. Cobertura: 95% de la superficie de la placa
		Defectos: Filos de placa quemados por retiro del esmalte, leves partes del esmaltado no uniforme en la superficie también causado por el recogido.	

En cuanto a la compatibilidad entre la primera y segunda capa, el esmalte E-A12, no presenta el defecto de pinchado y puntos negros, pero persiste la contracción

o recogido principalmente en los filos, por lo que el esmalte no recubrió la placa por completo como se aprecia en la Tabla 56. En el interior de la placa el esmalte fue más uniforme y cubrió al esmalte de fondo, por lo que se considera que es la mejor compatibilidad entre capas hasta ahora lograda.

El resto de características estéticas como el color, el brillo y el espesor de la capa de esmalte fueron excelentes. Además, el esmalte E-A12 presentó excelente opacidad por lo que la cantidad de óxido de zinc tiende a ser óptima.

En la siguiente prueba se disminuyó la cantidad de óxido de circonio y de zinc para evitar la presencia de las fallas anteriormente mencionadas, obteniéndose un esmalte con un cociente de óxidos igual a 4,1.

En la Tabla 57, se reportan los resultados de la placa revestida con el esmalte E-A13.

Tabla 57. Resultados del esmalte E-A13

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A13	E-A13	3	Opacidad: Baja. Color: algo de color blanco no uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 97% de la superficie de la placa
			Defectos: Varias rajaduras en el centro de la placa, filos con poco esmalte por causa de la contracción.

En el esmalte E-A13 casi no se presentó opacidad, por lo que se cree que pudo haber error en al pesar las materias primas o alguna perdida del agente opacificante en la fusión. Parece ser un caso aparte por lo que no se tomó en cuenta para el resto de análisis.

En cuanto a la compatibilidad entre la primera y segunda capas, no se presentaron excesivas fallas exceptuando el problema del cuarteo en la parte interna de la placa, contracción en los filos y como consecuencia la superficie de la placa esmaltado no se encontró totalmente recubierta. Al igual que en E-A12, el resto de características estéticas fueron excelentes.

Para el siguiente esmalte, E-A14, se continuó con la tendencia de disminuir la cantidad de óxido de circonio y de zinc para analizar su consecuencia en las fallas presentada en los esmaltes E-A12 y E-A13, así se formuló el esmalte con una relación de óxidos de 4,6.

En la Tabla 58, se presentan los resultados de una placa esmaltada con E-A14.

Ciclo de Esmalte Características del esmaltado Placa cocción **Opacidad:** Muy buena Color: blanco uniforme **Brillo:** Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 96% de la superficie de E-A14 3 la placa **Defectos:** Falta de esmalte en los filos y leves partes del esmaltado no uniforme en la superficie ambos causados por contracción, pinchado, leves rajaduras.

Tabla 58. Resultados del esmalte E-A14

El esmalte E-A14 presenta pinchado causado por impurezas y leves imperfecciones de la capa de fondo, el cuarteo al parecer es causado por enfriamiento rápido de la pieza. El retiro fue menor comparado con el vidriado E-A12, principalmente en filos. En general, la compatibilidad de este esmalte es similar a la obtenida con el esmalte E-A12.

Adicionalmente, el esmalte E-A14 presentó mejor opacidad que el esmalte E-A12, por tanto el cociente de concentración entre ambos óxidos es lo que ayuda a mejorar esta propiedad.

Para el siguiente esmalte se decidió cambiar la concentración del óxido de circonio a 0,36 y del de zinc a 0,065, para ver el efecto del ZrO₂ en la falla de la contracción o retiro, con un cociente de 5,5.

En la Tabla 59, se presentan los resultados para una placa esmaltada con E-A15.

Tabla 59. Resultados del esmalte E-A15

Esmalte	Placa	Ciclo de Cocción	Características del esmaltado
			Opacidad: Excelente.
			Color: blanco uniforme.
		3	Brillo: Es menor que en los otros esmaltes, pero sigue siendo bueno.
E-A15			Cobertura: 93% de la superficie de la placa.
			Defectos: retiro en los filos y en el resto de la superficie piel de naranja, rajaduras en las esquinas de mayor espesor de esmalte.

El esmalte E-A15 presenta la mejor opacidad de todos los esmaltes anteriormente ensayados, su concentración de óxido de circonio fue la máxima del rango óptimo y la cantidad de zinc fue intermedia, por lo que se cree que es muy importante la relación entre estos dos óxidos.

Este esmalte contiene menor concentración de óxidos fundentes principalmente del de sodio, por lo que probablemente incrementó la viscosidad, la tensión superficial y por ende bajó su fluidez. Quizá ésta es la causa del incremento en la falla del recogido y por consiguiente de la presencia de piel de naranja y la falta de cobertura de la placa. Las rajaduras se encontraron en áreas donde el

espesor del esmalte es mayor, por lo tanto probablemente esa es la causa de su presencia. Entonces la compatibilidad entre capas no mejoró.

En la siguiente prueba se mantuvo la concentración de óxido de sodio del esmalte E-A14, y se redujo la cantidad de óxido de circonio a 0,335 y la del zinc a 0,06 moles, dando un cociente de 6.

En la Tabla 60, se muestran las características de una placa revestida con esmalte E-A16.

Tabla 60. Resultados del esmalte E-A16

Esmalte	Placa	Ciclo de Cocción	Características del esmaltado
			Opacidad: Excelente.
		3	Color: blanco uniforme
			Brillo: Menor que el esmalte E-A 12, pero si es bueno en toda la superficie
E-A16			Cobertura: 95% de la superficie de la placa.
			Defectos: Retiro en los filos y esmaltado no uniforme en la superficie (piel de naranja).

El esmalte E-A16 presentó la mejor opacidad de todos los esmaltes realizados. Este esmalte se diferencia del resto por su concentración de alúmina, ya que posee mayor cantidad y de acuerdo con la bibliografía éste incrementa la viscosidad y reduce la elasticidad del esmalte, genera esmaltes mate y ayuda a la opacidad a ciertos agentes, o mejora la capacidad enturbiadora de los agentes opacificantes (Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002). Por lo tanto es el responsable de la mayor contracción que causa la superficie de piel de naranja, al igual que la leve pérdida de brillo, dando como resultado una buena compatibilidad entre los esmaltes de primera y de segunda capa.

En el siguiente esmalte se mantuvo la concentración de óxido de aluminio igual al ensayo E-A15 para reducir el retiro y piel de naranja, además se disminuyó la cantidad de óxido de zinc a 0,04 con el mismo objetivo; la cantidad de óxido de circonio se incrementó a 0,35, mientras que la del óxido de calcio a 0,18, dando un cociente de 8,8.

En la Tabla 61, se presenta las características de una placa recubierta con esmalte E-A17.

Tabla 61. Resultados del esmalte E-A17

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
	Commence of the last of the last one		Opacidad: Excelente.
	E-A17		Color: blanco uniforme
E-A17		3	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Cobertura: 97% de la superficie de la placa
			Defectos: Filos quemados por falta de esmalte y áreas pequeñas donde se nota algo de la primera capa ambos causados por la falla de recogido. Puntos negros

La compatibilidad entre la primera capa y el esmalte E-A17 es buena, el retiro fue menor que la del E-A16 pero mayor que la del E-A14, y su mojabilidad es aceptable.

El esmalte E-A17 presentó excelente opacidad en la superficie de la placa, su concentración de ZrO₂ de 0,35 moles es media, y la cantidad ZnO de 0,04 moles es la menor cantidad aplicada en los esmaltes con muy buenas propiedades opacificantes. Pero, al parecer, la concentración de óxido de calcio influye en la opacidad, ya que es el único esmalte con gran cantidad de óxido de calcio que presenta dicha propiedad (0,18 moles).

3.3.4.1 Discusión de resultados de la optimización de la compatibilidad entre esmaltes de primera y segunda capa

Se logró obtener tres esmaltes de segunda capa cuya compatibilidad con la primera capa es la mejor de todos los realizados, pero no es excelente, el retiro y la falta de uniformidad del esmaltado persisten y generan filos quemados.

Es importante añadir que la opacidad generada por el óxido de circonio, dentro de su rango óptimo, depende principalmente de la concentración de óxido de zinc, aunque también los óxidos de calcio y de aluminio al parecer ejercen influencia en esta propiedad.

En cuanto a la cantidad de óxido de zinc, se puede determinar que su valor óptimo está entre 0,04 y 0,09 molar, dependiendo de la cantidad de óxido de calcio presente en el esmalte.

Por las razones mencionadas en los párrafos anteriores, se evidencia la necesidad de profundizar el análisis de la influencia de la concentración del óxido de calcio en el esmalte.

3.3.5 INFLUENCIA DE LOS ÓXIDOS DE CALCIO Y ALUMINIO EN ESMALTES AL CIRCONIO, EN PRESENCIA DE ÓXIDO DE ZINC

Aunque no está dentro de los objetivos del presente proyecto, se realizaron estudios experimentales sobre el efecto de la concentración de los óxidos de calcio y de aluminio en la opacidad del esmalte de segunda capa.

En la sección 3.3.4, se determinó que la cantidad de óxido de calcio (CaO) influye en la capacidad del óxido de circonio para cristalizar en el esmalte y generar opacidad, por lo que con se trató de encontrar una cantidad adecuada de dicho óxido para evitar interferencia en el enturbiamiento en los esmaltes de segunda capa. La influencia del óxido de aluminio en la compatibilidad entre capas así

como en la opacidad del esmalte de segunda capa queda demostrada con el esmalte E-A16.

3.3.5.1 Esmaltes de segunda capa con variación de óxido de calcio

El óxido de calcio influye en la capacidad del óxido de circonio para cristalizar en el esmalte y generar opacidad, por lo que se prepararon los esmaltes E-A18 al E-A22, en los que se varió la concentración del óxido de calcio entre 0,135 y 0,18 moles. Los resultados reportados en la Tabla 62, se evalúan comparativamente con los resultados obtenidos con los esmaltes E-A9, E-A10 y E-A17.

Todos los esmaltes realizados en este estudio fueron cocidos bajo el ciclo 3.

Tabla 62. Resultados y placas esmaltadas con E-A9, E-A10, E-A17, E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22, bajo el ciclo de cocción 3

Esmalte	Placa	Concentración en moles	Características del esmaltado
E-A17		CaO = 0.18 $ZrO_2 = 0.35$ ZnO = 0.04	Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 96% de la superficie de la placa Defectos: Filos quemados por falta de esmalte y áreas pequeñas donde se nota algo de la primera capa ambos causados por la falla de recogido. Puntos negros.

Tabla 62. Resultados y placas esmaltadas con E-A9, E-A10, E-A17, E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22, bajo el ciclo de cocción 3 (Continuación)

Esmalte	Placa	Concentración en moles	Características del esmaltado
E-A10		$CaO = 0.177$ $ZrO_2 = 0.34$ $ZnO = 0.06$	Opacidad: Media Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie Cobertura: 93% de la placa Defectos: Rajaduras en el área de las esquinas y falta esmalte en los filos. Esmaltado no uniforme en el centro de la superficie (retiro).
E-A9		$CaO = 0.175$ $ZrO_2 = 0.33$ $ZnO = 0.06$	Opacidad: Baja Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie Cobertura: 94% de la superficie de la placa Defectos: Rajaduras, puntos negros, filos con poco esmalte. Recubrimiento no uniforme en la superficie (retiro)
E-A18		CaO = 0,170 $ZrO_2 = 0,33$ ZnO = 0,06	Opacidad: Baja. Color: leve color blanco no uniforme. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 95% de la superficie de la placa Defectos: Rajaduras, falta esmalte en los filos y esmaltado no uniforme en la superficie por retiro y pinchado.

Tabla 62. Resultados y placas esmaltadas con E-A9, E-A10, E-A17, E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22, bajo el ciclo de cocción 3 (Continuación)

Esmalte	Placa	Concentración en moles	Características del esmaltado
E-A19		CaO = 0.165 $ZrO_2 = 0.33$ ZnO = 0.07	Opacidad: Media Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie Cobertura: 95% de la superficie de la placa Defectos: Rajadura en la mitad de la superficie y pinchado. Filos sin suficiente esmalte por recogido y esmaltado no uniforme en la superficie causando piel de naranja leve.
E-A20		CaO = 0.160 $ZrO_2 = 0.33$ ZnO = 0.07	Opacidad: Buena Color: Blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie Cobertura: 96% de la superficie de la placa Defectos: Filos con falta de esmalte, y esmaltado no uniforme en el centro de la superficie de la placa (piel de naranja).
E-A21		CaO = 0.155 $ZrO_2 = 0.33$ ZnO = 0.07	Opacidad: Baja. Color: leve blanco no uniforme. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 90% de la superficie de la placa. Defectos: Pinchado, rajaduras en la esquina de mayor espesor y filos con poco esmalte ambos causados por retiro, además esmaltado no uniforme en la superficie (piel de naranja).

Tabla 62. Resultados y placas esmaltadas con E-A9, E-A10, E-A17, E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22, bajo el ciclo de cocción 3 (Continuación)

Esmalte	Placa	Concentraciones en moles	Características del esmaltado
	and the second s		Opacidad: Media
		CaO = 0.135 $ZrO_2 = 0.33$ ZnO = 0.07	Color: leve color blanco uniforme
E-A22			Brillo: Excelente en toda la superficie.
			Cobertura: 90% de la superficie de la placa.
			Defectos: Pinchado, falta de esmalte en los filos y esmaltado no uniforme en la superficie por retiro.

3.3.5.1.1 Discusión de resultados

Como se observó en los esmaltes E-A0 al E-A4, el óxido de calcio aunque se encuentre en grandes cantidades, por si solo no es capaz de mejorar la opacidad de los esmaltes al circonio, como es el caso del óxido de zinc que a concentraciones mínimas genera buena opacidad.

Al observar los resultados con los esmaltes E-A9, E-A10, E-A17, E-A18, E-A19, E-A20, E-A21 y E-A22, se comprobó que mientras menor sea la cantidad del CaO, menor será la cantidad de ZrO₂ necesaria para lograr una aceptable opacidad del esmalte. Cuando el ZnO se encontró en cantidades alrededor de la mitad de su valor óptimo (0,06 y/o 0,07), se determinó que con 0,16 moles de CaO se logra generar opacidad.

Con los esmaltes de la Tabla 44 E-A12 y E-A13, también se determina que el óxido calcio está condicionado a la cantidad de óxido de zinc en el esmalte, siendo la concentración de CaO que proporcionó mejor opacidad en esos esmaltes entre 0,16 y 0,17 moles.

En cuanto a la compatibilidad entre la primera y segunda capa, el óxido de calcio no influye en las propiedades de la superficie. Las placas esmaltadas con E-A9, E-A10, E-A18, E-A19 y E-A21 presentan cuarteo, mientras que la falta de uniformidad del revestimiento está presente en todos los esmaltes, pero ninguna de estas fallas son consecuencia del óxido de calcio, ya que este no tiene influencia en la viscosidad ni en la tensión superficial.

3.3.5.2 Influencia del óxido de aluminio en los esmaltes de segunda capa

Del análisis de los resultados de la cocción de los esmaltes E-A12 a E-A17, se observa que la cantidad de óxido de aluminio ejerció cierto efecto en la opacidad generada por el óxido de circonio. Esto concuerda con las referencias bibliografías consultadas (Taylor, 1986; Durán y Hevia, 2002; Vielhaber, 2002) según las cuales éste óxido también eleva la viscosidad y actúa desfavorablemente sobre la elasticidad, por lo que se realizó un breve análisis del efecto de este óxido en los esmaltes de acuerdo con la Tabla 63.

Tabla 63. Resultados de placas esmaltadas con E-A16, E-A11, E-A20, E-A10, E-A18, E-A19 y E-A9, bajo el ciclo de cocción 3

Esmalte	Placa	Concentraciones en moles	Características del esmaltado
E-A16		$Al_2O_3 = 0.055$ $CaO = 0.171$ $ZrO_2 = 0.335$ $ZnO = 0.06$	Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme Brillo: Menor que del esmalte E-A 12. Bueno en toda la superficie vítrea. Cobertura: 95% de la superficie de la placa Defectos: Retiro en los filos y esmaltado no uniforme en la superficie (piel de naranja).

Tabla 63. Resultados de placas esmaltadas con E-A16, E-A11, E-A20, E-A10, E-A18, E-A19 y E-A9, bajo el ciclo de cocción 3 (Continuación)

Esmalte	Placa	Concentraciones en moles	Características del esmaltado
E-A11		en moles $Al_2O_3 = 0,050$ $CaO = 0,178$ $ZrO_2 = 0,36$ $ZnO = 0,06$	Opacidad: Buena Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 94% de la superficie de la placa Defectos: Pinchado, falta de esmalte en filos. Esmaltado no uniforme en la superficie
E-A20		$Al_2O_3 = 0.048$ $CaO = 0.160$ $ZrO_2 = 0.33$ $ZnO = 0.07$	Color: Blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 96% de la superficie de la placa Defectos: Filos con falta de esmalte, y esmaltado no uniforme en el centro de la superficie de la placa (piel de naranja).
E-A10		$Al_2O_3 = 0.047$ $CaO = 0.177$ $ZrO_2 = 0.34$ $ZnO = 0.06$	Opacidad: Media Color: blanco uniforme Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea. Cobertura: 93% de la placa Defectos: Rajaduras en el área de las esquinas y falta esmalte en los filos. Esmaltado no uniforme en el centro de la superficie (retiro).

Tabla 63. Resultados de placas esmaltadas con E-A16, E-A11, E-A20, E-A10, E-A18, E-A19 y E-A9, bajo el ciclo de cocción 3 (Continuación)

Esmalte	Placa	Concentraciones en Moles	Características del esmaltado
			Opacidad: Baja
			Color: leve color blanco no uniforme
		$Al_2O_3 = 0.045$ CaO = 0.170	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A18		$ZrO_2 = 0.33$ ZnO = 0.07	Cobertura: 95% de la superficie de la placa.
			Defectos: Rajaduras, falta esmalte en los filos y esmaltado no uniforme en la superficie por retiro y pinchado.
			Opacidad: Media
		$Al_2O_3 = 0.045$ $CaO = 0.165$ $ZrO_2 = 0.33$ $ZnO = 0.07$	Color: blanco uniforme
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
F-A19			Cobertura: 95% de la superficie de la placa.
E-A19			Defectos: Rajadura en la mitad de la superficie y pinchado. Filos sin suficiente esmalte por recogido y esmaltado no uniforme en la superficie causando piel de naranja leve.
	Company of the Control of the Contro		Opacidad: Baja
			Color: blanco uniforme
E-A9		$Al_2O_3 = 0.044$ CaO = 0.175 $ZrO_2 = 0.33$	Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
			Cobertura: 94% de la superficie de la placa
		ZnO = 0.06	Defectos: Rajaduras, puntos negros, filos con poco esmalte. Recubrimiento no uniforme en la superficie (retiro)

3.3.5.2.1 Discusión de Resultados

Al observar los resultados de la Tabla 63, se comprobó que a mayor cantidad de alúmina más enturbiamiento genera el agente opacificante, pero se incrementan los defectos de retiro o contracción provocando la falla de "piel de naranja" en la superficie y filos quemados, lo que disminuye la compatibilidad entre esmaltes. Otra propiedad que se vio afectada es el brillo, el cual tuvo una leve disminución.

3.4 DETERMINACIÓN DEL MEJOR CICLO DE COCCIÓN PARA LOS ESMALTES E-A12, E-A14 Y E-A17

Se optimizó el ciclo de cocción de cada uno de los esmaltes de segunda capa que mejor acabado proporcionaron. A continuación se muestran los resultados para cada esmalte.

3.4.1 CICLO DE COCCIÓN PARA EL ESMALTE E-A12

3.4.1.1 Determinación de la temperatura de maduración

En la Tabla 64, se reportan los resultados de la cocción de las placas recubiertas con el esmalte E-A12 bajo los ciclos de cocción 3, 5 y 6.

Tabla 64. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A12 a diferentes ciclos de cocción

Esmalte	Placa	Ciclo de Cocción	Características del esmaltado
			Cobertura: 97,6% de la superficie de la placa, y esmalte uniforme en el centro.
	A STATE OF THE PARTY OF THE PAR		Opacidad: Excelente
E 412		Ciclo 6	Color: blanco uniforme
E-A12		$(Tm = 750^{\circ}C)$	Defectos: filos con poco esmalte causado por retiro, pinchado. Puntos negros.
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
		Ciclo 5 (Tm = 760°C)	Cobertura: 95,5% de la superficie de la placa, y esmalte uniforme en el centro.
			Opacidad: Excelente
			Color: blanco uniforme
E-A12			Defectos: Puntos negros, filos quemados, y leves partes del esmaltado no muy uniforme en el centro de la placa por causa del retiro.
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea
			Cobertura: 96% de la superficie de la placa
			Opacidad: Excelente
			Color: blanco uniforme
E-A12		Ciclo 3 (Tm = 770°C)	Defectos: Filos de placa quemados y leves partes del esmaltado no uniforme en la superficie causado por recogido.
			Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

Tm: Temperatura de maduración

3.4.1.1.1 Discusión de resultados

Al analizar las placas recubiertas con E-A12 y cocidas a 750°C, 760°C y 770°C y por un tiempo de maduración de 7 minutos, se puede ver que con las tres temperaturas se presentaron las mismas características y muy poca diferencia entre cada temperatura. Por lo tanto, se prosiguió con el estudio del tiempo de maduración adecuado empleando las tres temperaturas.

3.4.1.2 Determinación del tiempo de maduración

En las Tablas 65 y 66, se muestran los resultados de la cocción de las placas recubiertas con E-A12 y cocidas con los ciclos 8 al 10 y del 12 al 14 de la Tabla 18.

Tabla 65. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-12 con 5 minutos como tiempo de maduración

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A12		Ciclo 10 (Tm = 750°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa. Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme. Defectos: Filos de placa quemados, el retiro del esmalte provoca leves áreas del esmaltado no uniformes que dejan notar el fondo. Puntos negros en la esquina. Brillo: Excelente.

Tabla 65. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-12 con 5 minutos como tiempo de maduración (Continuación)

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A12		Ciclo 9 (Tm = 760°C)	Cobertura: 97% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Filos de placa con poco esmalte y partes del esmaltado cercanas a los filos que no son uniformes en la superficie ambas causadas por recogido, leves rajaduras y puntos negros. Brillo: Excelente.
E-A12		Ciclo 8 (Tm= 770 °C)	Cobertura: 97% de la superficie de la placa. Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme. Defectos: Partes del esmaltado no uniforme causadas por recogido que dejan ver algo del fondo y forman piel de naranja, existe puntos negros, rajaduras y pinchado. Brillo: Excelente.

Tm: Temperatura de maduración

Tabla 66. Resultados de la cocción de placas esmaltadas con E-12 con 10 minutos como tiempo de maduración

Esmalte	Placa	Condiciones de cocción	Características del esmaltado
E-A12		Ciclo 14 (Tm = 750 °C)	Cobertura: 90% de la superficie de la placa. Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme. Defectos: Filos de placa quemados, leves partes del esmaltado no son uniformes causadas por el recogido. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A12		Ciclo 13 (Tm = 760 °C)	Cobertura: 91% de la superficie de la placa. Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme. Defectos: Filos de placa quemados y partes del esmaltado cercanas a los filos que no son uniformes en la superficie causadas por recogido. Puntos negros. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A12		Ciclo 12 (Tm = 770 °C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa. Opacidad: Excelente. Color: blanco uniforme. Defectos: Filos con escases de esmalte y esmalte no uniforme en la superficie que forma elevaciones (piel de naranja), existe puntos negros. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

Tm: Temperatura de maduración

3.4.1.2.1 Discusión de resultados

A la temperatura de 770°C, el esmalte E-A12 no presentó filos quemados con excepción de la placa cuyo tiempo de maduración fue igual a 7 minutos. A 5 y 10 minutos el esmaltado careció de uniformidad y se presentan olas o elevaciones que dejan notar algo del color del esmalte de primera capa. A siete minutos la placa presenta la superficie más uniforme.

A la temperatura de 760°C el esmalte se presentó menos recogido y por ende mayor uniformidad que recubre de mejor manera el esmalte de fondo; todavía existieron leves partes irregulares pero las olas o elevaciones no fueron tan notorias. A esta temperatura, hay mayor probabilidad de que el esmalte no recubra los filos, y consecuentemente se quemen, excepto la placa realizada con 5 minutos, pero en este caso es mayor la falta de uniformidad del esmalte cercano a los filos de todos los esmaltes realizados a 760°C.

A 750°C, la superficie fue uniforme, las elevaciones mínimas y menos notorias que a las otras dos temperaturas; a 5 y 7 minutos los filos estuvieron más recubiertos, sólo ciertos espacios se quemaron, pero a 10 minutos los filos se quemaron más haciéndose más notorio el recogido.

En cuanto a las propiedades de color, brillo y opacidad, éstas fueron constantes a todas las temperaturas ensayadas.

Los resultados reportados en la Tablas 64, 65 y 66 permiten ver claramente que al aumentar el tiempo de maduración de 5 hasta 10 minutos, se incrementó la falta de mojabilidad del esmaltado (recogido). Cabe añadir que los filos, al tiempo de 5 minutos, se encuentran más recubiertos por el esmalte pero el resto de fallas superficiales no compensan la mayor cobertura de esta área. Con 7 minutos como tiempo de maduración, es la condición donde las placas muestran buenas propiedades de cubrimiento sin presentar elevaciones, solo escasos sectores donde se aprecia algo del color de la capa de fondo, y aunque se aumente la

temperatura de maduración desde 750°C a 770°C, existe la misma tendencia irregular de distribución del esmalte en los filos, los mismos que se encuentran quemados.

Entonces, se consiguieron las mejores condiciones de cocción del esmalte EA-12 y con mejor capacidad de recubrimiento a todas las temperaturas ensayadas (750°C, 760°C y 770°C) con un tiempo de maduración igual a 7 minutos, es decir, con los ciclos de cocción 3, 5 y 6. La única diferencia radica en la cantidad de esmalte en los filos.

3.4.2 CICLO DE COCCIÓN PARA EL ESMALTE E-A14

3.4.2.1 Determinación de la temperatura de maduración

Los resultados de la cocción del esmalte E-A14 bajo los ciclos 3, 4 y 5, se muestran en la Tabla 67. El tiempo de maduración para todas las temperaturas corresponde a 7 minutos.

Tabla 67. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A14 a diferentes ciclos de cocción

Esmalte	Placa	Ciclo de Cocción	Características del esmaltado
E-A14		Ciclo 5 (Tm = 760°C)	Cobertura: 88% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Esmalte no uniforme en la superficie causado por recogido, existe puntos negros, pinchado y cráteres. Brillo: excelente en toda la superficie vítrea.

Tabla 67. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A14 a diferentes ciclos de cocción (Continuación)

Esmalte	Placa	Ciclo de Cocción	Características del esmaltado
E-A14		Ciclo 3 (Tm = 770°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Falta de esmalte en los filos y leves partes del esmaltado no uniforme en la superficie causados por contracción, pinchado, leves rajaduras. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A14		Ciclo 4 (Tm = 780°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Filos con escases de esmalte y el esmaltado presenta olas o elevaciones ambos formados por recogido y existe rajaduras. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

Tm: Temperatura de maduración.

3.4.2.1.1 Discusión de resultados

Al estudiar las placas esmaltadas con E-A14 y cocidas bajo las temperaturas de 770°C y 780°C, por un tiempo de maduración de 7 minutos, se puede ver que en los dos casos fueron similares las características presentadas y muy poca diferencia entre cada temperatura por tanto se prosiguió con el estudio del tiempo de maduración adecuado empleando estas dos temperaturas.

No se empleó el ciclo de cocción 6 (750°C x 7min) puesto que con la prueba del ciclo 5 (760°C x 7min) se observa que los gases tratan de escapar y si se disminuye la temperatura, ésta no sería suficiente para eliminar dichos gases.

3.4.2.2 Determinación del tiempo de maduración

El estudio del tiempo de maduración se realizó bajo los ciclos 7, 8, 11, 12 y 13. Los resultados de la cocción de las placas recubiertas con el esmalte E-A14 se muestran en la Tabla 68 y 69.

Tabla 68. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-14 con 5 minutos como tiempo de maduración

Esmalte	Placa	Condiciones de cocción	Características del esmaltado
E-A14		Ciclo 8 (Tm = 770°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Filos de placa quemados, el retiro del esmalte provoca áreas del esmaltado no uniformes que dejan notar la primera capa. Brillo: Excelente
E-A14		Ciclo 7 (Tm = 780°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Filos de placa con poco esmalte y partes del esmaltado que no son uniformes formando olas por causa del retiro, rajaduras y pinchado. Brillo: Excelente.

Tabla 69. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-14 con 10 minutos como tiempo de maduración

Esmalte	Placa	Condiciones de cocción	Características del esmaltado
E-A14		Ciclo 13 (Tm = 760°C)	Cobertura: 95% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Esmaltado no uniforme formando olas por el recogido, rajaduras en toda la placa, pinchado y burbuja. Existencia de leve de piel de naranja Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A14		Ciclo 12 (Tm = 770°C)	Cobertura: 95% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Ligeras quemaduras en los filos de placa por retiro del esmalte, partes del esmaltado no uniforme en la superficie, también causado por el recogido. Existencia de leve de piel de naranja Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A14		Ciclo 11 (Tm = 780°C)	Cobertura: 93% de la superficie de la placa Opacidad: Muy buena Color: blanco uniforme Defectos: Filos con escases de esmalte y quemados. Esmalte no fue uniforme en la superficie causado por recogido. Cuarteo cercano a los filos y burbuja. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

3.4.2.2.1 Discusión de resultados

Al revisar los resultados presentados en las Tablas 67, 68 y 69, se notan las mismas propiedades de opacidad, brillo y color en todos los ciclos de cocción aplicados.

Para todos los tiempos las características de uniformidad fueron las mismas, aunque a 5 minutos fue mejor en la zona cercana a los filos, mientras que en el resto de tiempos se desplazó a la parte interna de la placa.

A la temperatura de 770°C con 5, 7 y 10 minutos de tiempos de maduración, se observaron buenas características en cuanto a la uniformidad del esmaltado, pero existió el retiro principalmente en los filos, lo que permitió que el esmalte de fondo se observe levemente.

A la temperatura de 780°C, los problemas del retiro se mantuvieron, mostrando elevaciones que permiten notar la primera capa de esmalte. Existen sectores donde el espesor del esmalte es ligeramente mayor y presenta rajaduras, pero los filos fueron recubiertos exceptuando a 10 minutos, donde estos se queman.

Las mejores propiedades del esmalte E-A14 y con mejor capacidad de recubrimiento se consiguieron con el ciclo de cocción 3, correspondiente a las condiciones de maduración de 770°C y 7 minutos.

3.4.3 CICLO DE COCCIÓN PARA EL ESMALTE E-A17

3.4.3.1 Determinación de la temperatura de maduración

Los resultados mostrados en la Tabla 70, corresponden a la cocción de placas recubiertas con E-A17 cocidas con los ciclos de cocción 3, 4 y 5.

Tabla 70. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-A17 a diferentes ciclos de cocción

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A17		Ciclo 5 (Tm = 760°C)	Cobertura: 96,5% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Esmalte no uniforme en el centro y filos con poco esmalte ambos causados por recogido, existe puntos negros, y pinchado. Brillo: excelente en toda la superficie vítrea.
E-A17		Ciclo 3 (Tm = 770°C)	Cobertura: 97% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Filos quemados y presencia de áreas pequeñas donde se nota algo de la primera capa causadas por la falla de recogido. Puntos negros Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A17		Ciclo 4 (Tm = 780°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Filos con escases de esmalte y quemados. Puntos negros. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

3.4.3.1.1 Discusión de resultados

Observando las placas revestidas con E-A17, cocidas a 760°C, 770°C y 780°C, por 7 minutos, se puede ver que en los tres casos son similares las características presentadas, siendo las diferencias mínimas, por lo cual se continuó con el estudio del tiempo de maduración empleando las tres temperaturas para este esmalte.

3.4.3.2 Determinación del tiempo de maduración

Los resultados de las placas recubiertas con E-A17 y cocidas bajo los ciclos 7 al 9 y 11 al 13, se reportan en la Tabla 71 y 72.

Tabla 71. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-17 a 5 minutos como tiempo de maduración

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A17		Ciclo 9 (Tm = 760°C)	Cobertura: 94% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Esmaltado no uniforme cerca de los filos los cuales están quemados ambos son producto del recogido. Puntos negros. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

Tabla 71. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-17 con 5 minutos como tiempo de maduración (Continuación)

Esmalte	Placa	Ciclo de cocción	Características del esmaltado
E-A17		Ciclo 8 (Tm = 770°C)	Cobertura: 96% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: leves partes de los filos de placa quemados, partes del esmaltado no uniforme en la que permiten ver el color de la primera capa causados por el recogido. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A17		Ciclo 7 (Tm = 780°C)	Cobertura: 85% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Filos con escases de esmalte y quemados causado por recogido. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

Tabla 72. Resultados de la cocción de placas con esmalte E-17 con 10 minutos como tiempo de maduración.

Esmalte	Placa	Condiciones de cocción	Características del esmaltado
E-A17		Ciclo 13 (Tm = 760°C)	Cobertura: 95% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Esmaltado no uniforme formando olas por el recogido, y pinchado. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A17		Ciclo 12 (Tm = 770°C)	Cobertura: 82% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Filos de placa quemados por retiro del esmalte, provocando mayor grosor en el centro y generando cuarteo. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.
E-A17		Ciclo 11 (Tm = 780°C)	Cobertura: 84% de la superficie de la placa Opacidad: Excelente Color: blanco uniforme Defectos: Filos con escases de esmalte y quemados. Puntos negros. Brillo: Excelente en toda la superficie vítrea.

3.4.3.2.1 Discusión de resultados

Se determinó que las propiedades de opacidad, brillo y color del esmalte en todos los ciclos de cocción aplicados, según los resultados presentados en las Tablas 70, 71 y 72, son las mismas para cualquier condición de cocción que se aplique al esmalte E-A17.

Cuando se cuecen las placas bajo los ciclos 5, 9 y 13, correspondientes a 760°C y a 7, 5 y 10 minutos de tiempo de maduración respectivamente, presentan el mejor cubrimiento en los filos, pero en mayor medida olas o falta de uniformidad en el resto de la superficie. Se notó algo de la primera capa, exceptuando el ciclo 9 (760°C a 5 minutos) donde los filos se queman y la falta de uniformidad es ligera y cercana o los filos.

En cuanto a las placas cocidas bajo los ciclos de cocción 3, 8 y 12, a la temperatura de 770°C y a 7, 5 y 10 minutos de tiempo de maduración, respectivamente, se observó mejor uniformidad. Pero existe el retiro principalmente en los filos, y pequeñas áreas donde el esmaltado permite que la capa de fondo se observe levemente, pero con el ciclo 3 es mínimo este problema.

Para las placas cocidas con los ciclos 4, 7 y 11, a la temperatura de 780°C y a 7, 5 y 10 minutos de tiempo de maduración, respectivamente, los problemas del retiro en los filos se incrementan en comparación a los 770°C, dejando que se quemen los filos de la placa. El espesor es ligeramente mayor sin presentar rajaduras, pero la mejor característica es la capacidad de cobertura, la cual es excelente porque el esmaltado es más uniforme en el resto de la pieza y no permite ver el esmalte de fondo.

Las mejores propiedades del esmalte E-A17 para placas de acero que además cubren casi totalmente el esmalte de primera capa, se presentan con los ciclos de cocción 3, 4 y 8.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- ♣ El presente Proyecto de Titulación permitió verificar la reproducibilidad de las propiedades y calidad del esmalte de primera capa realizado en el proyecto "Determinación de la resistencia al impacto de esmaltes porcelánicos con diferentes concentraciones de óxido de silicio y óxido de boro aplicado a las placas de acero", (Mora, 2008), siendo el ciclo de cocción óptimo encontrado para este esmalte a 830°C y 7 minutos. Estas condiciones permitieron obtener una excelente capa adherente entre el metal y el esmalte porcelánico de segunda capa.
- ♣ Se formularon tres esmaltes de segunda capa opacos E-A12, E-A14 y E-A17 que, al ser aplicados a placas de acero, permitieron lograr superficies opacas, blancas, brillantes y con mínimos defectos. Además, con todas las temperaturas ensayadas se obtuvieron iguales resultados de color, brillo y opacidad, concluyendo que la cantidad de óxido de circonio empleada en estos ensayos fue la necesaria para mantener la opacidad en la estructura del esmalte. Mientras que la concentración de óxido de zinc utilizada permitió mantener el color y el brillo del esmalte.
- ♣ De acuerdo con los resultados reportados en las Tablas 64 a la 66, las mejores propiedades del esmalte EA-12 y con mejor capacidad de recubrimiento se consiguieron a las temperaturas de maduración de 750°C, 760°C y 770°C, con un tiempo de 7 minutos.
- ♣ De acuerdo con los resultados reportados en las Tablas 67 a la 69, el esmalte E-A14 presentó las mejores propiedades y adicionalmente alta capacidad de recubrimiento con el proceso de maduración a temperatura de 770°C y 7 minutos.

- ♣ De acuerdo con los resultados reportados en las Tablas 70 a la 72, las mejores propiedades del esmalte E-A17 para placas de acero que cubrió casi totalmente el esmalte de primera capa, se presentaron con las condiciones de maduración de 770°C y 780°C con un tiempo de 7 minutos.
- A pesar de la gran capacidad opacificante del óxido de circonio, para la elaboración de esmaltes opacos de esta investigación, se requirieron grandes cantidades del mismo porque su acción de enturbiamiento es escasa a causa de la considerable solubilidad del óxido de circonio en silicatos fundidos. Pero, conjuntamente con el óxido de zinc, permitió obtener un esmalte opaco a cantidades menores. Además, fue necesario añadir óxidos de sodio, de calcio y de aluminio que ayudaron a regular la viscosidad.
- ♣ La opacidad desarrollada por el ZrO₂ es mejorada en presencia de Al₂O₃, ZnO y CaO, siendo el óxido de zinc el que más ayuda a la opacidad del esmalte. Concluyéndose así que los esmaltes de segunda capa con óxido de circonio y de zinc dependen de varios factores entre los que están: la cantidad de óxido de calcio y de aluminio, la viscosidad y elasticidad del esmalte, y el atronado del esmalte.
- ♣ La relación entre el ZrO₂ y ZnO, a concentraciones adecuadas de CaO y Al₂O₃ generó excelentes características de opacidad y un exceso de cualquiera de estos componentes incrementó la falla de la contracción, causando que la capacidad de cubrimiento de los esmaltes realizados en esta investigación no sea de 100%.
- ♣ Al investigar la composición química necesaria para originar opacidad en un esmalte de segunda capa, se pudo concluir que la cantidad de óxido de circonio óptima varía entre 0,32 a 0,36 moles, mientras que para el óxido de zinc se encuentra entre 0,04 y 0,09 moles, valores que dependieron de la cantidad de óxido de calcio presente en el esmalte.

- ♣ En la mayoría de los esmaltes realizados se observó que en la formulación del esmalte con buenas características de opacidad, la cantidad del óxido de calcio es dependiente de la cantidad de óxido de circonio, pero al añadir el óxido de zinc fue necesario reducir el de calcio para conseguir buenas propiedades de opacidad. De los ensayos realizados para el óxido de calcio se concluye que una cantidad cercana a 0,16 moles puede ser adecuada para evitar su interferencia con el enturbiamiento del óxido de circonio.
- ♣ En cuanto a la compatibilidad de los esmaltes de primera y segunda capa obtenidos, los de acabado presentaron puntos negros y pinchado causados probablemente por impurezas, cuyo origen se debe al proceso de atronado de los esmaltes ya que el horno tiene residuos en su interior. Sin embargo, la mayor parte de los defectos presentados en el sistema de esmaltado de dos capas fueron retiro, cuarteo, pinchado, falta de cobertura del esmalte de fondo y filos quemados.
- ♣ El defecto que con mayor frecuencia presentó el esmalte de segunda capa fue el retiro, lo que puede deberse a la cantidad de óxido de circonio y de zinc porque afectan a la viscosidad y elasticidad del esmalte.
- ♣ La presencia del vidrio de desecho en porcentajes comprendidos entre 27% hasta el 37% w/w del total de las materias primas empleadas, permite aportar con otra opción en el uso de los desechos comunes de vidrio generados en el Distrito Metropolitano de Quito, al mismo tiempo que abarata los costo de producción de este tipo de productos.

4.2 RECOMENDACIONES

- * Si bien la cantidad de óxido de calcio apropiada para los esmaltes de segunda capa elaborados en el presente Proyecto de Titulación fue determinada, se recomienda que se amplíe la investigación a la influencia del óxido de calcio en los esmaltes opacificados con óxido de circonio.
- ♣ Se cree que la relación entre el ZrO₂ y ZnO, a concentraciones adecuadas de CaO y Al₂O₃, genera excelentes características de opacidad en un esmalte porcelánico de segunda capa que presente gran compatibilidad con el de primera capa. Por lo que se recomienda se realice un estudio cuyo alcance permita regular la viscosidad del esmalte al manipular estos óxidos.
- ♣ Se recomienda emplear el dilatómetro que permite determinar el coeficiente de dilatación térmica, para facilitar la determinación de la compatibilidad entre primera y segunda capa, y ayuda a determinar de la temperatura de maduración del esmalte.
- ♣ Se recomienda ampliar la presente investigación reemplazando el vidrio de botellas de envase de sustancias líquidas por vidrio de desecho de mejor calidad como es el caso del vidrio empleado para la elaboración de parabrisas, pero sin la lámina de polímero.

BIBLIOGRAFÍA

- 1. Almeida, E., 1998, "Pinturas Anticorrosivas. Guía práctica de la corrosión", Ricorr, Río de Janeiro, Brasil, pp.140 -145.
- Andrews, A. y Gates, R., 1940, "Solubility of a zirconium oxide opacifier in enamel glasses", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 23 (No 10), 288
- 3. Ashby, M. y Jones, D., 2005, "Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design", 3rd. Edition, Butterworth Heinemann, Oxford, Great Britain, pp. 17, 219, 232-235.
- ASM International (The materials Information Society), 2003, "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM Handbook, Vol. 13A", ASM International, United States of America, pp. 660, 661, 664, 712, 720, 736, 751-761, 772, 778-782, 850-853, 1014, 1015.
- ASTM D 16, 1984, "Standard Definitions of Terms Relating to Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products", American Society for Testing and Materials.
- 6. Baldwin, C. y Poplar, T., 2007, "Metallic looks that last", Materials Engineering, September, 106.
- 7. Belyaev, G. y Barinov, D., 1963, "The influence of composition on the whiteness and water resistance of zircon enamels", The F. É. Dzerzhinskii Dnepropetrov Institute of Chemical Technology, Vol. 20 (No 3), pp. 20-23.
- 8. Berndt, M. y Berndt, C., 2003, "Thermal Spray Coatings", en ASM International (The materials Information Society), "Corrosion:

- Fundamentals, Testing and Protection, ASM Handbook, Vol. 13A", ASM International, United States of America, pp. 803-807.
- 9. Booth, F. y Peel, G., 1959, "The principles of glaze opacification with zirconium silicate", Transcript Britain Ceramic Society, Vol. 58 (No 9), pp. 532-564.
- 10.British Glass Manufactures' Confederation, 2007, "Glass Sustainability Report 2007", http://www.britglass.org.uk//Files/GlassSustainabilityReportlores, (10, Junio, 2009).
- 11.British Glass Manufactures' Confederation, 2007, "Glass recycling counts", http://www.britglass.org.uk/Files/Recycling/GlassRecCounts.pdf, (10, Junio, 2009).
- 12.British Glass Manufactures' Confederation, 2008, "Glass recycling-Life cycle analysis", www.britglass.org.uk, http://www.britglass.org.uk/Files/Recycling/Life_cycle_analysis.finalpdf.pdf, (10, Junio, 2009).
- 13. Burnham, W. y Andrew, I., 1941, "Development of opacity in zirconia enamels", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 24 (No 11), 360.
- 14. Callister, W., 2007, "Materials Science and Engineering an Introduction", 6th. Edition, John Wiley, United States of America, pp. 118, 128, 382, 555, 622, 640-649, 651-660, 815.
- 15. Cattaneo, J., 2008, "The Ultimate in Sustainable Packaging", Ceramic Industry, October 2008, 158 (10), 25.
- 16. Centritto, N., 2002, "Aplicación de los esmaltes", en Durán, A. y Hevia, R., "Introducción a los esmaltes cerámicos", CYTED (Red Iberoamericana

- sobre ciencia y tecnología) y Faenza Editrice Ibérica S.L, Faenza, Italia, pp. 57, 58, 64 67.
- 17. Centritto, N., 2002, "Fritas", en Durán, A. y Hevia, R., "Introducción a los esmaltes cerámicos", CYTED (Red Iberoamericana sobre ciencia y tecnología) y Faenza Editrice Ibérica S.L, Faenza, Italia, pp. 135 139.
- 18. Colegio de Bachilleres de Tabasco (COBATAB), 2001, "Antología de ecología y el medio ambiente", Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco, México, pp. 75-83.
- 19. Committee of Coatings for High-Temperature Structural, 1996, "Coatings for High-Temperature Structural Materials: Trends and Opportunities", the National Academy Press, Washington D.C., United States of America, pp. 20-23, 78.
- 20.Cubberly, W., Bakerjian, R. y Society of Manufacturing Engineers, 1985, "Porcelain Enameling, Materials, Finishing, and Coatings", en Society of Manufacturing Engineers, "Tool and Manufacturing Engineers Handbook Vol 3", 4th. ed., Society of Manufacturing Engineers, Michigan, United States of America, pp. 23-1 23-10.
- 21.Dallin, G. y Lynch, R., 2006, "Comité A05 de los Productos de Hierro y Acero con Revestimiento Metálico", http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/Q206/q206aprdallyn.html, (15, Junio, 2009).
- 22. Dallin, G. y Lynch, R., 2006, "Cómo protegen los revestimientos metálicos al acero", http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/Q206/q206aprdallynside.html, (15, Junio, 2009).

- 23. Departamento de planificación, 2008, "Estadísticas 2008", Empresa Metropolitana de Aseo (EMASEO), Quito, Ecuador.
- 24. Durán, A. y Hevia, R., 2002, "Introducción a los esmaltes cerámicos", CYTED (Red Iberoamericana sobre ciencia y tecnología) y Faenza Editrice Ibérica S.L, Faenza, Italia, pp. 21-27, 31, 32, 33, 94, 177 201.
- 25.ECOVIDRIO (SOCIEDAD ECOLÓGICA PARA EL RECICLADO DE LOS ENVASES DE VIDRIO), 2001, "ECOVIDRIO y la prevención, informe de prevención de envases y embalajes", www.reciclavidrio.com, www.ecovidrio.com, (15, Mayo, 2009).
- 26.EUROCORR'96, 1996, "Organic and Inorganic Coatings for Corrosion Prevention: research and experiences: papers from EUROCORR'96", The Institute of Materials for the European Federation of Corrosion, London, Great Britain, pp. 320-336.
- 27. Ferrer, C. y Amigó, V., 2005, "Tecnología de Materiales", Alfa-Omega Grupo Editor y Universidad Politécnica de Valencia, México D. F., México, pp. 475-476, 501, 502, 510-512, 523- 526, 533-536, 544-550.
- 28. Fetterolf, L., 1933, "Effect of zinc oxide on sheet-iron cover-enamel properties", Journal of the American Ceramic Society, Vol 16 (No 1-12), pp. 319-324.
- 29.Flinn, R. y Trojan, P., 1991, "Materiales de ingeniería y sus aplicaciones", 3era. Ed., McGraw-Hill/Interamericana de México S.A., Naucalpan de Juárez, México, pp. 705-708, 717.
- 30. Genescá, J. y Ávila, J., 1995, "Más allá de la herrumbre. Corrosión y Medio Ambiente",http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia 2/09/htm/masallla.htm, (15, junio, 2009).

- 31. Groover, M., 2007, "Fundamentos de Manufactura Moderna. Materiales, Procesos y Sistemas", Prentice Hall Hispanoamericana, Naucalpan de Juárez, México, pp. 669-686.
- 32. Henry, G y Heinke, G., 1999, "Ingeniería Ambiental", 2da. edición, Prentice Hall Hispanoamericana, México, pp. 578-580.
- 33. Hiscox, G. y Hopkins, A., 1994, "El Recetario Industrial", Ediciones G. Gili, Naucalpan, México, pp. 1255-1262.
- 34. Jacobs, C., 1954, "Opacifying crystalline phases present in zirconium-type glazes", Journal of American Ceramic Society, Vol. 17 (No 3), 216.
- 35.Kirk, R. y Othmer, D., 1962, "Enciclopedia de Tecnología Química- Vol 4", Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México D.F., México, pp. 252, 257.
- 36.Lacosta, J., 1996, "Acerca de las Pinturas, sus Funciones y su Control de Calidad (I)", Revista de Plásticos Modernos, (No 485), p.41.
- 37.Martin, J., 2006, "Materials for engineering", 3rd. edition, CRC Press and Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, pp.102, 127, 128, 145.
- 38.Martínez Gualdrón, J., 2007, "El reciclaje. La forma más fácil de mantener nuestro planeta vivo", http://www.gestiopolis.com/administracion-estrategia/reciclaje-fundamental-para-la-sostenibilidad-ambiental.htm, (1,Junio, 2009).
- 39.Martínez, L., 2000, "El reciclaje del vidrio", http://www.internatura.org/estudios/reciclar/r_vidrio.html, (1, Junio, 2009).

- 40. Mayagoitia, J., 2004, "Tecnología e Ingeniería de Materiales", McGraw-Hill-Interamericana Editores, México D.F., México, pp.170, 171,173, 174, 225-229.
- 41. Mejía, P., 2003, "Preparación de un esmalte opaco a partir de vidrio reciclado para recubrir cerámica roja", Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, p. 120.
- 42. Mora, M., 2008, "Determinación de la resistencia al impacto de esmaltes porcelánicos con diferentes concentraciones de óxido de silicio y óxido de boro", Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Ingeniera Química, EPN, Quito, Ecuador, pp. 29, 30, 93 y 95.
- 43. Natishan, P., 2003, "Introduction to Methods of Corrosion Protection", en ASM International (The materials Information Society), "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM Handbook, Vol. 13A", ASM International, United States of America, pp. 684-686.
- 44. Orozco, R., Galván, R., Ramírez, J. y Fernández, I., 2007, "Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico", Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad de Veracruzana, Mayo- Agosto 2007, Vol. XX, No 2, http://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol20num2/articulos/corrosion/ind ex.html, (10, Junio, 2009)
- 45.Peña, G. y PRO AMBIENTAL PERU SAC, 2008, "El Reciclaje" http://www.proambientalperu.com/reciclaje.doc/, (1, Junio, 2009).
- 46. Porcelain Enamel Institute, 2003, "Porcelain Enamel", en ASM International (The materials Information Society), "Surface Engineering, ASM Handbook, Vol. 5", ASM International, United States of America, pp.454-468, 877-882.

- 47. Porcelain Enamel Institute, 2008, "Bulletin PEI- 501: Electrostatic Porcelain Enamel Powder Application", http://www.porcelainenamel.com, (1, Julio, 2009).
- 48. Revicol, 2009, "Defectos de las piezas terminadas y posibles soluciones", http://www.revicol.com.co/ferrodefectos.pdf, (1, Julio, 2009).
- 49. Salvi, F., 1996, "La corrosión de los metales y su protección, fundamentos de la protección por pinturas y recubrimientos", Cros Pinturas, España, pp. 142-149.
- 50. Samiee, L., Sarpoolaky, H. y Mirhabibi, A., 2008, "Influence of bubble structure on adherence and chemical durability of porcelain enamel", Advances in Applied Ceramics, 107 (No 1), 27.
- 51. Schwartz, M., 2002, "The Encyclopedia of Smart Materials-Vol 1", John Wiley & Sons, Inc., New York, United States of America, p. 147.
- 52. Seoánez, M., 2001, "Tratado de gestión del medio ambiente urbano", Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España, pp. 147-150, 175-177, 180-181, 230-232.
- 53. Singer, F. y Singer, S., 1973, "Cerámica Industrial Volumen I, Enciclopedia de la Química Industrial, Tomo 9", Ediciones Urmo S.A., Bilbao, España, pp. 160, 203, 249, 250, 654, 683, 687.
- 54.Tator, K., 2003, "Paint Systems", en ASM International (The materials Information Society), "Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM Handbook, Vol. 13A", ASM International, United States of America completer, pp. 837-845.
- 55. Taylor, J., 1986, "Ceramics glaze technology", Pergamon Press, Oxford, Great Britain, pp. 81-85, 129-134, 142, 143, 145.

- 56.Tchobanoglous, G., Theisen, H. y Vigil, S., 1994, "Gestión Integral de Residuos Sólidos. Vol. 2", McGraw-Hill/Interamericana, San Lorenzo, México, pp. 809-810, 828-831.
- 57.Textos Científicos, 2008, "Corrosión y medidas de corrosión" http://www.textoscientificos.com/quimica/corrosion/materiales-proteccion, (10, junio, 2009).
- 58.Textos científicos, 2006, "Recubrimientos para mejorar la resistencia a la corrosión",http://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicasavanzadas/re cubrimientos-corrosion, (15, Junio, 2006).
- 59.U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2008, "Glass", http://www.epa.gov/osw/conserve/materials/glass.htm, (15, Mayo, 2009).
- 60. Vielhaber, L., 2002, "Tecnología de los esmaltes", Editorial Reverté S. A., Barcelona, España, pp. 1-3, 7, 11-13, 20-24, 28-36, 39-41, 53, 54, 59, 60, 77, 113-117, 136, 137.
- 61.Wessel, J., 2004, "Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs", John Wiley & Sons, Incorporated, United States of America, pp. 490-493, 521-530.
- 62.Zeller, Tom, 2008, "High Tech Trash Recycling: The Big Picture", National Geographic Magazine, http://ngm.nationalgeographic.com/2008/01/high-tech-trash/recycling-text, (1, Junio, 2009).

ANEXOS

ANEXO I

DATOS DE TEMPERATURA Y TIEMPO, Y LA CURVA DE VELOCIDAD PARA EL HORNO MUFLA BLUE M ELECTRIC COMPANY USA

Tabla A.1. Datos de temperatura y tiempo para el horno mufla Blue M Electric Company USA

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
20	0,46
30	1,03
40	1,42
50	1,79
60	2,12
70	2,47
80	2,75
90	3,10
100	3,42
130	4,47
160	5,56
190	6,81
200	7,27
225	8,57
250	9,74
275	11,25
300	12,67
325	14,36
350	15,17
375	18,02
400	19,93
425	22,12
450	24,37

Tabla A.1. Datos de temperatura y tiempo para el horno mufla Blue M Electric Company USA (Continuación)

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
475	26,93
500	29,73
525	32,51
550	36,14
575	39,37
600	43,18
625	47,25
650	51,85
675	57,29
700	63,07
725	69,23
750	73,07
760	75,07
770	77,55
780	80,07
790	83,17
800	85,07
810	90,31
820	93,74
830	98,50
850	107,97
850 – 650	137
650 – Temp. Ambiente	>437

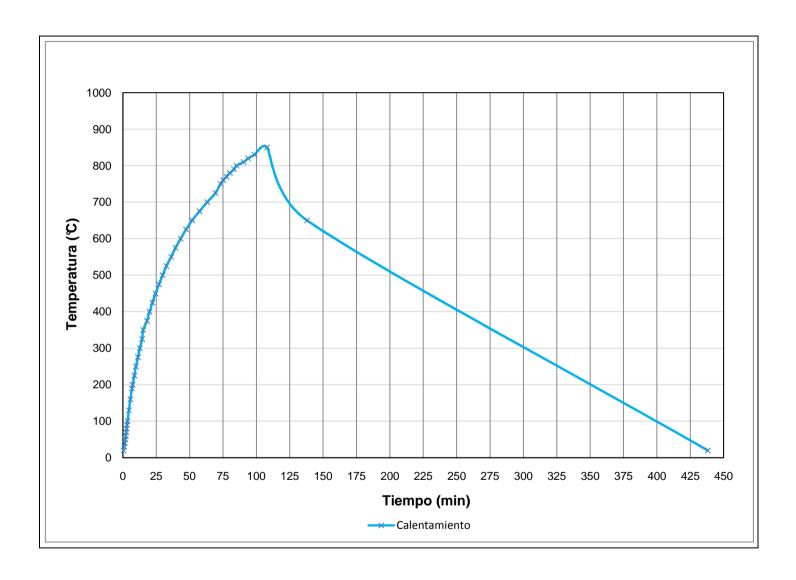


Figura 20. Curva de calentamiento para el horno mufla Blue M Electric Company USA.

ANEXO II

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y FÓRMULA MOLECULAR DEL VIDRIO DE DESECHO

Tabla A.2. Composición química del vidrio de desecho

Compuesto	Peso molecular [g/gmol]	Porcentaje en peso
SiO_2	60,084	68,10
Al_2O_3	101,960	3,12
Na ₂ O	61,977	17,35
K ₂ O	94,203	0,92
CaO	56,079	10,07
MgO	40,311	0,42
PbO	223,199	0,02

Fuente: Mejía, 2003.

Tabla A.3. Fórmula molecular del vidrio de desecho

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,584	Al_2O_3	0,064	SiO_2	2,367
K ₂ O	0,020				
CaO	0,375				
MgO	0,022				

Fuente: Mejía, 2003.

ANEXO III

CÁLCULO DE LA DOSIFICACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS PARA ESMALTES PORCELÁNICOS

Para dosificar las materias primas para los esmaltes porcelánicos se realizan los siguientes cálculos, se muestra como ejemplo de cálculo los realizados para el Esmalte E-A12.

♣ Se partió de la fórmula molecular de cada esmalte. A continuación, en la Tabla A. 4 se presenta la fórmula molecular del esmalte E-A12.

Tabla A.4. Fórmula molecular del esmalte E-A12

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,320	Al_2O_3	0,046	SiO ₂	1,72
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,170				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,340				
ZnO	0,090				

En relación a la fórmula molecular del vidrio de desecho, el esmalte presenta menor cantidad de CaO, por lo que se calculó cuántas moles de vidrio se requieren. La cantidad de vidrio necesaria es:

Vidrio necesario = 0,17 moles
$$CaO \times \frac{1 \text{ mol de vidrio}}{0,375 \text{ moles CaO}}$$

Vidrio necesario = 0.453 moles

Al encontrar la cantidad de vidrio a emplearse se calculó las moles de cada uno de los componentes del vidrio que se aportan el vidrio.

♣ Las moles de Na₂O que aporta el vidrio son :

$$Na_2O$$
 aportado por el vidrio = 0,453 moles vidrio $\times \frac{0,584 \text{ mol Na}_2O}{1 \text{ mol vidrio}}$
 Na_2O aportado por el vidrio = 0,265 moles Na_2O

♣ Las moles de K₂O que aporta el vidrio son:

$$K_2O$$
 aportado por el vidrio = 0,453 moles vidrio $\times \frac{0,020 \text{ mol } K_2O}{1 \text{ mol vidrio}}$
 K_2O aportado por el vidrio = 0,009 moles K_2O

Las moles de MgO que aporta el vidrio son:

MgO aportado por el vidrio = 0,453 moles vidrio
$$\times \frac{0,022 \text{ mol MgO}}{1 \text{ mol vidrio}}$$

MgO aportado por el vidrio = 0,010 moles MgO

♣ Las moles de Al₂O₃ que aporta el vidrio son:

$$Al_2O_3$$
 aportado por el vidrio = 0,453 moles vidrio $\times \frac{0,064 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol vidrio}}$
 Al_2O_3 aportado por el vidrio = 0,029 moles Al_2O_3

♣ Las moles de SiO₂ que aporta el vidrio son:

SiO
$$_2$$
 aportado por el vidrio = 0,453 moles vidrio $\times \frac{2,367 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol vidrio}}$
SiO $_2$ aportado por el vidrio = 1,073 moles SiO $_2$

En la Tabla A.5 se muestra las moles de los óxidos que aporta el vidrio y la cantidad necesaria para completar las moles requeridas para el esmalte E-A12 de cada uno.

Tabla A.5. Moles de cada óxido que aporta el vidrio y su cantidad faltante.

Óxidos	Moles Requeridas	Moles que aporta el vidrio	Moles faltantes
Na ₂ O	0,320	0,265	0,055
K ₂ O	0,060	0,009	0,051
CaO	0,170	0,017	0,000
MgO	0,020	0,010	0,010
Al_2O_3	0,046	0,029	0,017
SiO ₂	1,720	1,073	0,647
ZrO ₂	0,340	0,000	0,340
ZnO	0,090	0,000	0,090
B_2O_3	0,500	0,000	0,500

Las moles faltantes de cada uno de los óxidos se aportan mediante el resto de materias primas. A continuación, en la Tabla A.6 se encuentran los óxidos que aportan cada uno de ellos y su respectivo peso molecular.

Tabla A.6. Materias primas empleadas para los esmaltes de segunda capa

Compuesto	Fórmula	Peso molecular (g/gmol)	Óxido que aporta al esmalte
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	61,83	B_2O_3
Bórax	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	381,22	Na_2O , B_2O_3
Cuarzo	SiO ₂	60,084	SiO ₂
Nitrato de potasio	KNO ₃	101,11	K ₂ O
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	101,961	Al_2O_3
Óxido de calcio	CaO	100	CaO
Óxido de circonio	ZrO ₂	123,22	ZrO_2
Óxido de magnesio	MgO	40,32	MgO
Óxido de zinc	ZnO	81,38	ZnO
Vidrio		208, 78	SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO, Al ₂ O ₃

♣ Cálculo de las moles de CaO necesarias: No se necesita óxido de calcio para el esmalte E-A12, ya que se tiene la cantidad del óxido requerido para la formulación del esmalte mediante el vidrio de desecho.

♣ Cálculo de las moles de Na₂O necesarias:

Para determinar la cantidad de bórax que aporte 0,055 moles de Na₂O se considera la siguiente reacción:

$$Na_{2}B_{4}O_{7} \cdot 10 H_{2}O \rightarrow Na_{2}O + 2 B_{2}O_{3} + 10 H_{2}O$$

$$B\acute{o}rax \ requerido = 0,055 \ mol \ Na_{2}O \times \frac{1 \ mol \ Na_{2}O}{1 \ mol \ b\acute{o}rax}$$

$$B\acute{o}rax \ requerido = 0,055 \ mol \ b\acute{o}rax$$

♣ Cálculo de las moles de K₂O necesarias:

Para determinar la cantidad de KNO₃ que aporte 0,051 moles de K₂O se considera la siguiente reacción:

$$2KNO_3 \rightarrow K_2O + NO_2 + NO$$
 [2]
$$KNO_3 \text{ requerido} = 0.051 \text{ mol } K_2O \times \frac{2 \text{ mol } KNO_3}{1 \text{ mol } K_2O}$$

$$KNO_3 \text{ requerido} = 0.102 \text{ moles } KNO_3$$

Cálculo del H₃BO₃ necesario

Para determinar la cantidad de H_3BO_3 que aporte 0,50 moles de B_2O_3 se considera la siguiente reacción y la reacción [1]:

$$2 H_3 BO_3 \rightarrow B_2 O_3 + 3 H_2 O$$
 [3]

$$B_2O_3$$
 del boráx = 0,055 moles de bórax $\times \frac{2 \text{ mol } B_2O_3}{1 \text{ mol bórax}}$
 B_2O_3 del boráx = 0,11 moles de B_2O_3
 B_2O_3 faltante= (0,50-0,11) moles de B_2O_3
 B_2O_3 faltante = 0,39 moles de B_2O_3

$$H_3BO_3$$
 requerido = 0,39 mol $B_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol } H_3BO_3}{1 \text{ mol } B_2O_3}$
 H_3BO_3 requerido = 0,78 moles de H_3BO_3

♣ Moles de MgO necesarias: MgO requerido = 0,010 mol MgO

♣ Moles de Al_2O_3 necesarias: Al_2O_3 requerido = 0,017 mol Al_2O_3

♣ Moles de SiO₂ necesarias: SiO₂ aportado por el cuarzo=0,647 mol SiO₂

Moles de ZrO₂ necesarias: ZrO₂ requerido = 0,340 mol ZrO₂

♣ Moles de ZnO necesarias: ZnO requerido = 0,090 mol ZnO

En la Tabla A.7 se presenta la dosificación de las materias primas para 100 gramos de esmalte E-A12.

Tabla A.7. Dosificación de las materias primas para el esmalte E-A12 en porcentaje

Materia Prima	Moles que aporta	Peso molecular (g/gmol)	Peso de la materia prima (g)	% w/w
Vidrio	0,453	208,78	94,648	35,79
Bórax	0,055	381,22	21,064	7,96
Ácido bórico	0,780	61,83	48,227	18,24
Óxido de Circonio	0,340	123,22	41,895	15,84
Nitrato de potasio	0,102	101,11	10,300	3,89
Cuarzo	0,647	60,084	38,872	14,70
Óxido de zinc	0,090	81,38	7,324	2,77
Óxido de aluminio	0,017	101,961	1,732	0,65
Óxido de magnesio	0,010	40,32	0,404	0,15

En toda la investigación se preparan 40 gramos de mezcla de materias primas por tanto la dosificación para esta cantidad se realizó de la siguiente mantera:

Peso del vidrio =
$$40 \text{ g esmalte} \times \frac{35,79 \text{ g vidrio}}{100 \text{g esmalte}}$$

Peso del vidrio = $14,315 \text{g vidrio}$

El mismo cálculo se realizó para el resto de materias primas, la dosificación de la materia prima se encuentra en la Tabla A.8.

Tabla A.8. Dosificación para 40 gramos de mezcla de materias primas para el esmalte E-A12

Materia Prima	Peso materia prima para 40g de esmalte (g)
Vidrio	14,315
Bórax	3,186
Ácido bórico	7,294
Óxido de Circonio	6,337
Nitrato de potasio	1,558
Cuarzo	5,879
Óxido de zinc	1,108
Óxido de aluminio	0,262
Óxido de magnesio	0,061

ANEXO IV

CÁLCULO DE LA FÓRMULA MOLECULAR DE LOS ESMALTES PORCELÁNICOS DE SEGUNDA CAPA

Para el obtener la fórmula molecular de los esmaltes porcelánicos se realizan los siguientes cálculos, a continuación se presenta como ejemplo de cálculo los realizados para el Esmalte E-A12.

♣ En la distribución de moles de cada óxido componente de un esmalte se parte del porcentaje en peso de las materias primas para el esmalte E-A12. Como el vidrio aporta con varios óxidos, por tanto se calcula la cantidad de moles que aporta el vidrio para cada uno de acuerdo a la composición de la Tabla A.1, como se muestra a continuación:

♣ SiO₂

$$SiO_2$$
 del vidrio = $\frac{68,10g SiO_2}{100g vidrio} \times 35,79g vidrio$
 SiO_2 del vidrio = $24,373g SiO_2 \times \frac{1 mol SiO_2}{60,084g SiO_2}$
 SiO_2 del vidrio = $0,406 mol SiO_2$

♣ Al₂O₃

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ del vidrio} &= 35,79 \text{g vidrio} \times \frac{3,12 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{100 \text{ g vidrio}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{101,96 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ del vidrio} &= 0,011 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

♣ Na₂O

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O del vidrio} &= 35,79\text{g vidrio} \times \frac{17,35\text{ g Na}_2\text{O}}{100\text{ g vidrio}} \times \frac{1\text{ mol Na}_2\text{O}}{61,977\text{ g Na}_2\text{O}} \\ \text{Na}_2\text{O del vidrio} &= 0,100\text{ mol Na}_2\text{O} \end{aligned}$$

♣ K₂O

$$K_2O$$
 del vidrio = 35,79g vidrio $\times \frac{0.92 \text{ g } K_2O}{100 \text{ g vidrio}} \times \frac{1 \text{ mol } K_2O}{94,203 \text{ g } K_2O}$
 K_2O del vidrio = 0,003 mol K_2O

CaO

CaO del vidrio =
$$35,79$$
g vidrio $\times \frac{10,07$ g CaO $\times \frac{1 \text{ mol CaO}}{100$ g vidrio $\times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,079$ g CaO CaO del vidrio = $0,064$ mol CaO

♣ MgO

MgO del vidrio =
$$35,79$$
g vidrio $\times \frac{0,42$ g MgO $\times \frac{1 \text{ mol MgO}}{40,311$ g MgO MgO del vidrio = $0,004$ mol MgO

♣ B₂O₃

B₂O₃ proveniente del bórax

$$\begin{split} &B_2O_3 \text{ del bor\'ax} = 7,96 \text{ g b\'orax} \times \frac{1 \text{ mol b\'orax}}{381,22 \text{ g b\'orax}} * \frac{2 \text{ mol } B_2O_3}{1 \text{ mol b\'orax}} \\ &B_2O_3 \text{ del bor\'ax} = 0,042 \text{ mol } B_2O_3 \end{split}$$

B₂O₃ proveniente del ácido bórico

$$\begin{split} &B_2O_3 \text{ del \'acido b\'orico} = 18,24 \text{ g } H_3BO_3 \times \frac{1 \text{ mol } H_3BO_3}{61,83 \text{ g } H_3BO_3} * \frac{1 \text{ mol } B_2O_3}{2 \text{ mol } H_3BO_3} \\ &B_2O_3 \text{ del \'acido b\'orico} = 0,147 \text{ mol } B_2O_3 \\ &B_2O_3 \text{ total} = \left(0,042+0,147\right) \text{mol } B_2O_3 \\ &B_2O_3 \text{ total} = 0,189 \text{ mol } B_2O_3 \end{split}$$

♣ Na₂O proveniente del bórax

Na
$$_2$$
O del boráx = 7,96 g bórax $\times \frac{1 \text{ mol bórax}}{381,22 \text{ g bórax}} * \frac{1 \text{ mol Na }_2\text{O}}{1 \text{ mol bórax}}$

 Na_2O del boráx = 0,021 mol Na_2O

En la Tabla A.9 se muestra los moles que aportan las diferentes materias primas.

Tabla A.9. Moles que aportan las materias primas al esmalte

COMPONENTES	Moles de las materias primas	Moles aportados por el vidrio	Moles totales
SiO ₂	0,245	0,406	0,651
Al_2O_3	0,006	0,011	0,0175
Na ₂ O	0,021	0,100	0,121
K ₂ O	0,019	0,003	0,022
CaO	0,000	0,064	0,064
MgO	0,004	0,004	0,008
PbO	0,000	0,000	0,000
ZrO ₂	0,129	0,000	0,129
ZnO	0,034	0,000	0,034
B_2O_3	0,189	0,000	0,189

En la Tabla A.10 se presenta la distribución de moles para el esmalte E-A12.

Tabla A.10. Distribución de moles para el esmalte E-A12

Óxidos básicos		Óxidos A	Óxidos Anfóteros		Ácidos
Na2O	0,121	Al_2O_3	0,0175	SiO_2	0,651
K2O	0,022			B_2O_3	0,189
CaO	0,064				
MgO	0,008				
PbO	0,000				
ZrO2	0,129				
ZnO	0,034				
Σ=	0,378				

La fórmula molecular se determina al sumar los óxidos básicos, y a este resultado se divide para todos los óxidos, con el objetivo que la sumatoria final de los óxidos básicos sea igual a uno. Un ejemplo de cálculo se muestra a continuación:

Na
$$_{2}O = \frac{0.121}{0.378} = 0.32$$

$$Al_2O_3 = \frac{0,0175}{0,378} = 0,046$$

$$SiO_2 = \frac{0.651}{0.378} = 1.72$$

La fórmula molecular para el esmalte E-A12 se muestra en la Tabla A.11

Tabla A.11. Fórmula molecular del esmalte E-A12

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,320	Al_2O_3	0,046	SiO_2	1,72
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,50
CaO	0,170				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO ₂	0,340				
ZnO	0,090				

ANEXO V

FÓRMULAS MOLECULARES DE LOS ESMALTES DE SEGUNDA CAPA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDO DE CIRCONIO

Esmaltes E-A0, E-A1, E-A2, E-A3 y E-A4

Tabla A.12. Fórmula molecular del esmalte E-A0

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,440	Al_2O_3	0,044	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,42
CaO	0,330				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,150				

Tabla A.13. Fórmula molecular del esmalte E-A1

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,440	Al_2O_3	0,042	SiO ₂	1,70
K_2O	0,060			B_2O_3	0,42
CaO	0,300				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,180				

Tabla A.14. Fórmula molecular del esmalte E-A2

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,440	Al_2O_3	0,044	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,42
CaO	0,260				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,220				

Tabla A.15. Fórmula molecular del esmalte E-A3

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,440	Al_2O_3	0,044	SiO ₂	1,70
K ₂ O	0,060			B_2O_3	0,42
CaO	0,240				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,240				

Tabla A.16. Fórmula molecular del esmalte E-A4

Óxidos básicos		Óxidos Anfóteros		Óxidos Ácidos	
Na ₂ O	0,440	Al_2O_3	0,046	SiO_2	1,70
K_2O	0,060			B_2O_3	0,42
CaO	0,200				
MgO	0,020				
PbO	0,000				
ZrO_2	0,280				