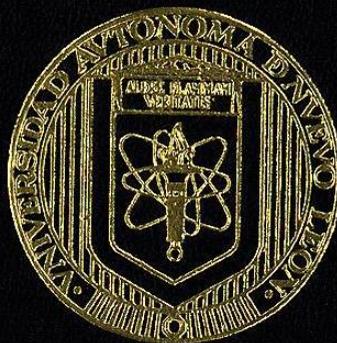


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES:  
GRADO DE MOLIENDA, FORMULACION, ESPESORES  
DE ESMALTE, Y ADITIVOS SOBRE EL DEFECTO  
"CRAWLING" EN UN ESMALTE PARA SANITARIO"

POR  
FRANCISCO VAZQUEZ ACOSTA

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS  
con Especialidad en Ingeniería Cerámica

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1999

TM

Z5521

FCQ

1999

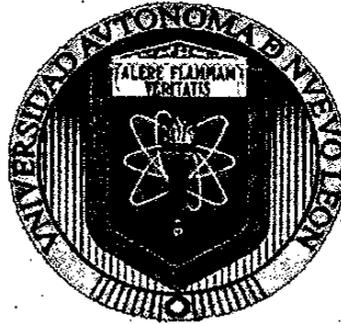
V3



1020126721

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES: GRADO  
DE MOLIENDA, FORMULACION, ESPESORES DE ESMALTE,  
Y ADITIVOS SOBRE EL DEFECTO “CRAWLING” EN UN  
ESMALTE PARA SANITARIO.”.**

**POR**

**FRANCISCO VAZQUEZ ACOSTA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN  
INGENIERÍA CERÁMICA**

**MONTERREY, N.L.**

**SEPTIEMBRE, 1999**

TM  
25521  
FCQ  
1999  
V3

0132 59060



FONDO  
T.E.S.I.S

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES: GRADO  
DE MOLIENDA, FORMULACION, ESPESORES DE ESMALTE,  
Y ADITIVOS SOBRE EL DEFECTO “CRAWLING” EN UN  
ESMALTE PARA SANITARIO.”.**

**APROBACIÓN DE LA TESIS:**

---

**DR. MARIO R. ZAMUDIO C.**  
**ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS**

---

**DR. AZAEL MARTÍNEZ**  
**ASESOR**

---

**DRA. LETICIA M.TORRES**  
**REVISOR**

---

**R. ANTONIO FERNÁNDEZ F.**  
**REVISOR**

---

**M.C. MARTHA ALICIA SUÁREZ HERRERA**  
**COORDINADORA DE LA ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS**

**SEPTIEMBRE, 1999**

**DEDICATORIA**

**A MIS PADRES: RODOLFO Y BEATRIZ**

**A MIS HERMANOS MONY, LUCY, JAVIER Y JESUS**

**A MI FUTURA ESPOSA**

**Y A LOS**

**HIJOS QUE DIOS NOS**

**REGALARA ALGUN DIA.**

**Gracias por su paciencia.**

## **AGRADECIMIENTOS.**

**Antes que a nadie agradezco a la inteligencia que sustenta toda manifestación de vida, por darme la oportunidad de participar en el presente trabajo.**

**Inmediatamente después agradezco a Verónica A. Zapata por su apoyo incondicional y su comprensión.**

**Agradezco también al Dr. Mario R. Zamudio C. por sus valiosos consejos cuya utilidad aplica no solo a esta tesis, sino a la vida misma.**

**Agradezco al Dr. Azael Martínez de la Cruz por hacer un espacio de su tiempo para revisar este trabajo.**

**Agradezco de manera muy especial a Sanitarios Azteca S.A de C.V por todo el apoyo brindado durante esta etapa de mi vida.**

**Agradezco muy respetuosamente al Ing. Paul Reens Hertz por ayudarme en momentos difíciles de mí vida.**

**Agradezco también el apoyo de las siguientes personas: Ing. Francisco J. Meléndez R., Ing. Raúl Vázquez R., Ing. Óscar Hernández Berlanga y Sr. Raúl Camarillo.**

**Agradezco profundamente al Ing. Ricardo García por todas las facilidades otorgadas para el uso de los equipos e instalaciones de KT Clay de México.**

**Muchas gracias al Ing. Octavio Aguilera y Darío González por su disposición.**

**También agradezco al Ing. Adalberto Peña Rodríguez por su valiosa aportación.**

## Contenido:

<b>Resumen.....</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
Breve historia de la Cerámica.....	4
Antecedentes.....	8
Objetivos.....	12
<b>Capítulo 2. Conceptos básicos.</b>	
<b>2.1 Vidrio.....</b>	<b>14</b>
2.1.1 Tensión superficial.....	15
2.1.2 Viscosidad.....	17
<b>2.2 Reología de suspensiones.</b>	
2.2.1 Viscosidad.....	20
2.2.2 Densidad.....	22
<b>2.3 Molienda.....</b>	<b>22</b>
<b>Capítulo 3. Materias primas.</b>	
<b>3.1 Sílice.....</b>	<b>25</b>
3.1.1 Composición química.....	25
3.1.2 Estructura cristalina.....	25
<b>3.2 Minerales Feldespáticos.....</b>	<b>27</b>
3.2.1 Composición química.....	27
3.2.2 Estructura cristalina.....	27
<b>3.3 Carbonato de calcio.....</b>	<b>30</b>
3.3.1 Composición química.....	32
3.3.2 Estructura cristalina.....	32
<b>3.4 Opacificantes.....</b>	<b>33</b>
3.4.1 Composición química.....	34
3.4.2 Estructura cristalina.....	34
<b>3.5 Caolines y arcillas.....</b>	<b>35</b>
3.5.1 Composición química.....	36
3.5.2 Estructura cristalina.....	37
<b>3.6 Wollastonita.....</b>	<b>38</b>
3.6.1 Composición química.....	38
3.6.2 Estructura cristalina.....	39

<b>3.7</b>	<b>Alúmina.....</b>	<b>40</b>
3.7.1	Composición química y estructura cristalina.....	40
<b>3.8</b>	<b>Oxido de Zinc .....</b>	<b>41</b>
3.8.1	Composición química.....	41
3.8.2	Estructura cristalina .....	41
<b>3.9</b>	<b>Aditivos.....</b>	<b>42</b>

#### **Capítulo 4. Esmaltes cerámicos.**

<b>4.1</b>	<b>Definición de esmalte.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2</b>	<b>Clasificación de esmaltes.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>Preparación de esmaltes.....</b>	<b>47</b>

#### **Capítulo 5. Experimentación.**

	a) Metodología general.....	51
	b) Metodología específica.....	58
<b>5.0</b>	<b>Caracterización de las materias primas y el esmalte ERV.....</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>Formulación de esmaltes con diferentes relaciones de CaCO<sub>3</sub> precipitado - CaCO<sub>3</sub> natural.....</b>	<b>60</b>
<b>5.2</b>	<b>Influencia del grado de molienda de un esmalte, en la aparición de “crawling”, mediante la medición de su residuo, distribución de tamaño de partícula y el área superficial específica.....</b>	<b>61</b>
<b>5.3</b>	<b>Determinación del efecto del espesor del esmalte aplicado en la generación del defecto “crawling” .....</b>	<b>61</b>
<b>5.4</b>	<b>Formulación de esmaltes con diferente contenido de ZnO y su efecto sobre el “crowling”.....</b>	<b>62</b>
<b>5.5</b>	<b>Efecto de la variación de la relación de goma CMC y peptapon sobre un esmalte, para un contenido total constante de gomas.....</b>	<b>62</b>
<b>5.6</b>	<b>Determinación de la influencia conjunta de: cantidad total de gomas en el esmalte, grado de molienda y espesor de aplicación del esmalte.....</b>	<b>63</b>

## **Capítulo 6. Resultados.**

<b>6.0</b>	<b>Caracterización de las materias primas y el esmalte ERV.....</b>	<b>66</b>
<b>6.1</b>	<b>Comportamiento de los diferentes esmaltes generados Al variar la relación de CaCO<sub>3</sub> precipitado - CaCO<sub>3</sub> natural.....</b>	<b>71</b>
<b>6.2</b>	<b>Efecto del grado de molienda de un esmalte sobre la aparición del "crawling".....</b>	<b>80</b>
<b>6.3</b>	<b>Efecto del espesor sobre el "crawling" de un esmalte.....</b>	<b>83</b>
<b>6.4</b>	<b>Influencia del ZnO en el "crawling".....</b>	<b>86</b>
<b>6.5</b>	<b>Resultados de variar la proporción de CMC y Peptapon, manteniendo un contenido de goma constante.....</b>	<b>87</b>
<b>6.6</b>	<b>Influencia de la cantidad de goma, grado de molienda y espesor del esmalte aplicado, sobre la aparición de "crawling".....</b>	<b>88</b>

## **Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones .....95**

## **Referencias.....98**

### **APENDICES.**

Apéndice 1.....	102
Apéndice 2.....	103
Apéndice 3.....	105
Apéndice 4.....	108

## LISTA DE SÍMBOLOS

AS	Área superficial específica
Din	Dina
DTA	Análisis térmico diferencial
DTP	Distribución de tamaño de partícula
ERV	Esmalte base utilizado durante el estudio
N	Newton
RCB	Residuo en Cono Bayer
R <sub>325</sub>	Residuo en Malla 325
TG	Análisis Termogravimétrico
∅	Diámetro
ρ	Densidad
η	Viscosidad
μ	Micras
γ	Tensión superficial
τ	Esfuerzo de corte

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Análisis químico de un cuarzo.....	25
Tabla 2	Soluciones entre la albita y la anortita.....	28
Tabla 3	Composición del feldespato.....	28
Tabla 4	Análisis químico típico de un $\text{CaCO}_3$ .....	32
Tabla 5	Composición típica de una caolinita.....	36
Tabla 6	Análisis típico de una arcilla y un caolín.....	36
Tabla 7	Análisis típico de la wollastonita.....	39
Tabla 8	Distribución del medio de molienda en el molino.....	56
Tabla 9	Materias primas del esmalte ERV.....	57
Tabla 10	Formulaciones de los esmaltes de la etapa I .....	59
Tabla 11	Variación de la relación de gomas.....	63
Tabla 12	Análisis granulométrico de las materias primas.....	66
Tabla 13	Densidad de las materias primas.....	67
Tabla 14	Análisis químicos de las materias primas.....	67
Tabla 15	Esmalte ERV.....	69
Tabla 16	Composición del esmalte ERV.....	69
Tabla 17	Datos granulométricos de los esmaltes obtenidos.....	71
Tabla 18	Condiciones reológicas de los esmaltes de la Etapa I ....	73
Tabla 19	Residuo y Tiempo de molienda.....	73
Tabla 20	Distancia escurrida por los esmaltes durante la cocción..	75
Tabla 21	Tensión superficial de los esmaltes de la Etapa I.....	75
Tabla 22	Ángulos de contacto y áreas de expansión del botón de esmalte.....	76
Tabla 23	Molienda del esmalte ERV.....	80
Tabla 24	Área superficial específica del ERV.....	81
Tabla 25	Residuos en Cono Bayer.....	81
Tabla 26	Espesores y peso de esmalte aplicado.....	83
Tabla 27	Características del esmalte de la Etapa 4.....	86
Tabla 28	Parámetros de molienda .....	87
Tabla 29	Reología de los esmalte con diferente cantidad de goma.....	87
Tabla 30	Diámetro promedio de partícula y área superficial específica .....	88
Tabla 31	Residuo en cono bayer y en malla 325.....	89
Tabla 32	Datos para calcular la densidad del esmalte ERV.....	103

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.	Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del vidrio.....	18
Fig. 2	Viscosímetro cerámico.....	20
Fig. 3	Molino de bolas.....	23
Fig. 4	Estructura del cuarzo.....	26
Fig. 5	Estructura del feldespato.....	30
Fig. 6	Estructura del $\text{CaCO}_3$ .....	32
Fig. 7	Estructura del silicato de zirconio .....	34
Fig. 8	Estructura de la caolinita.....	38
Fig. 9	Estructura de la wollastonita .....	40
Fig. 10	Estructura del corindón .....	40
Fig. 11	Estructura del óxido de zinc.....	42
Fig. 12	Cono Bayer.....	48
Fig. 13	Cono de fusión.....	53
Fig. 14	Botón de yeso.....	54
Fig. 15	Angulo de contacto entre el esmalte y el cuerpo.....	54
Fig. 16	Área de expansión del esmalte fundido.....	55
Fig. 17	Efecto del espesor y la molienda del esmalte.....	62
Fig. 18	Termogramas de esmalte y cuerpo.....	70
Fig. 19	Microfotografías de $\text{CaCO}_3$ precipitado.....	78
Fig. 20	Microfotografías $\text{CaCO}_3$ natural.....	79
Fig. 21	Placas con esmaltes de diferentes grados de molienda...82	
Fig. 22	Influencia conjunta de molienda y espesor del esmalte...84	
Fig. 23	Efecto conjunto del espesor y la molienda sobre el "crawling" .....	84
Fig. 24	Clasificación del grado de "crawling".....	85
Fig. 25	·Esmalte con diferente cantidad de goma, molienda y espesor .....	90- 91
Fig. 26	Clasificación del grado de "crawling".....	92
Fig. 27	Curva de quemado del Horno.....	102

# RESUMEN

## **Resumen:**

**El presente trabajo define el efecto de los factores: grado de molienda, espesor de esmalte aplicado, cantidad y tipo de goma. También se considera el efecto de formulación sobre la generación del defecto “crawling” para un esmalte cerámico utilizado en sanitarios, además describe parámetros para su prevención.**

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCION**

## **BREVE HISTORIA DE LA CERAMICA.**

La cerámica puede definirse, de una manera muy general, como el arte o técnica de producir materiales esencialmente inorgánicos, no metálicos, los cuales se hacen permanentes y adecuados para propósitos utilitarios o decorativos mediante un procesamiento térmico a temperaturas lo suficientemente elevadas como para producir sinterizado, reacciones en estado sólido, liga entre las partículas, o bien conversión parcial o total al estado vitreo<sup>1</sup>.

De acuerdo a la Asociación Brasileira de Cerámica, las cerámicas o los materiales cerámicos comprenden todos los materiales de empleo en ingeniería o productos químicos inorgánicos (exceptuando los metales y sus aleaciones), que son utilizables generalmente en base a tratamientos a temperaturas elevadas.

Ambas definiciones involucran la generación de productos a partir de materiales inorgánicos que primeramente son moldeados y posteriormente se endurecen por la acción del calor.

Para fines de estudio, la cerámica puede clasificarse dentro de dos categorías: cerámica tradicional y cerámica avanzada.

La cerámica avanzada hace referencia a materiales generados partiendo de materias primas muy puras y con características granulométricas bien definidas.

Los productos así generados poseen elevada resistencia a esfuerzos mecánicos, a altas temperaturas, a la corrosión, entre otras propiedades. Estos productos tienen aplicaciones muy específicas en la tecnología de punta, como la electrónica, (capacitores, varistores, sensores, aislantes, etc.), biomédicas (anclajes de prótesis, reparaciones óseas, etc.), térmicas (resistencias, materiales aislantes, refractarios especiales, etc.), magnéticas, abrasivos, herramientas de corte, vehículos de transporte de alta velocidad, vehículos espaciales, nuevos sistemas de producción de energía y la industria nuclear.

La cerámica tradicional, no requiere de tanto refinamiento en materiales y control de proceso como la cerámica avanzada, sin embargo es creciente la necesidad de encontrar soluciones científicas a los problemas que la aquejan.

La fabricación de sanitarios, recubrimientos, ladrillos y vajillas entran en el área de la cerámica tradicional.

La cerámica tradicional a evolucionado más como arte que como ciencia. En los últimos 50 años gracias al impulso de la cerámica avanzada y a la necesidad de tener mas conocimiento y control sobre los procesos cerámicos tradicionales, la ciencia se ha ido integrando cada vez más a la industria de la cerámica.

La cerámica tradicional tiene su origen en la alfarería. Los antecedentes de la fabricación de cerámica se pierden en la prehistoria. Al parecer nació con el hallazgo de que la arcilla se endurecía por la acción del fuego.

La alfarería se desarrollo de manera independiente en varias civilizaciones, así se encuentran rastros lo mismo en Egipto, Asia Menor, Grecia como en el Nuevo Mundo.

La elaboración de piezas sin cocción se conocía aproximadamente 7000 años A.C. y se ha encontrado la modalidad vidriada que data de 5000 años A.C.<sup>14</sup>

Antiguamente las arcillas usadas para conformar el cuerpo se trabajaban en estado plástico, es decir en forma de masa. Su procesamiento era empleando las manos o bien pisando el material como los egipcios. Algunos pueblos, como el chino, usaban medios mecánicos, ellos usaban molinos de agua. Posteriormente se usaron molinos movidos por caballos. Actualmente se hace con equipo mecánico normalmente automatizado.

Inicialmente la formación de piezas se hacia presionando la masa plástica en moldes, como los chinos, posteriormente hacia 1550 los italianos comenzaron a usar el vaciado de pastas líquidas por gravedad en moldes de yeso, actualmente la tecnología de punta marca el uso de moldes de resina microporosa para vaciado a alta presión.

La tecnología de esmaltado también a cambiado, desde la inmersión usada por los chinos y los egipcios, hasta los modernos robots de esmaltado.

Hoy como hace cientos de años, una pieza cerámica consta de dos partes: un soporte cerámico llamado cuerpo y un recubrimiento vítreo llamado esmalte.

Como se observa, la cerámica ha acompañado al hombre a través del tiempo, desde tiempos remotos hasta la época actual, satisfaciendo tanto necesidades ancestrales como los requerimientos tecnológicos más recientes. Esto hace que constantemente afronte múltiples retos a resolver.

Dentro de las áreas de oportunidad se encuentra el denominado "crawling", también llamado "cortado" o "retirado" de esmalte. Este defecto se manifiesta como áreas del cuerpo no cubiertas por esmalte.

El "crawling" ocasiona regularmente retrabajos en los productos, o degradación de los mismos hasta segunda calidad ó desperdicio, afectando de esta manera la economía de las compañías fabricantes de productos cerámicos.

Buscando contribuir a la eliminación de este defecto, se orientan los esfuerzos en el presente trabajo.

## **ANTECEDENTES:**

El "crawling" es el resultado de la falta de mojado o ausencia de unión del esmalte al cuerpo durante la cocción, cuando el esmalte se encuentra fundido<sup>2,3,4</sup>.

La viscosidad y la tensión superficial del vidrio fundido, son dos de los factores a los que tradicionalmente se les atribuye alta responsabilidad en el fenómeno.

Ambas propiedades deben considerarse en conjunto, su combinación determina la capacidad para cubrir y reparar defectos superficiales del esmalte, afectan también al brillo y a la textura final<sup>2</sup>. También influye en la capacidad para mojar el cuerpo por parte del esmalte, es decir afecta en el poder cubriente de éste último. A mayor tensión superficial menor capacidad para mojar el cuerpo, por lo tanto mayor tendencia al "crawling".

Entre otros factores, estas dos propiedades son función del ciclo de quemado y la composición del esmalte.

Algunas referencias<sup>3</sup> sugieren un valor de 300 din/cm como un valor adecuado de tensión superficial para un buen esmalte.

Mukherji<sup>4</sup>, a su vez recomienda tensiones superficiales de entre 290 y 300 din/cm, en tanto Villa, Dinger y Funk<sup>3,6</sup>, catalogan como adecuadas tensiones superficiales de esmaltes de hasta 330 din/cm, además consideran que por sí sola la tensión superficial y la viscosidad no son causa definitiva para la aparición de este defecto.

Por otra parte la viscosidad recomendada para el esmalte fundido es de alrededor de 2400 poises.

Otro de los factores que tienen gran influencia en la aparición del "crawling" es el grado de molienda del esmalte.

Aunque una molienda más fina genera mayor brillo y textura, también afectan al empaquetamiento de los granos del esmalte y la resistencia mecánica de la película del esmalte seco.

Mukherji<sup>7</sup> argumenta que el esmalte sobremolido llega a ser polvoso y disminuye la fuerza de cohesión entre partículas.

Al aplicar un esmalte muy fino, no se logra una buena adhesión al cuerpo, por lo que al momento de fundir, éste posee una tensión superficial mayor a la fuerza requerida para mantenerlo unido al cuerpo, por lo tanto se produce "crawling".<sup>8,9,12</sup>

Vidriados excesivamente molidos reaccionan con el cuerpo debido a su gran superficie y pueden disolver la sílice y la alúmina del cuerpo, volviéndose más viscosos incrementándose su factibilidad de cortar.

Esmaltes más molidos, tienen mayor área superficial por lo que tienden a absorber más agua sobre la superficie de los granos, y al momento de secar se generaran altas contracciones, por lo que se producirá separación esmalte-cuerpo, lo que no es aconsejable si se desea evitar el "crawling"<sup>9,11</sup>.

El ZnO puede desempeñar un papel importante en la explicación del origen del "crawling".

Estudios de Reising<sup>13</sup>, demostraron que suspensiones acuosas de ZnO muy fino, presentan valores de viscosidad mayores, con respecto a otras suspensiones con granos de ZnO más gruesos. Posteriormente al preparar esmaltes usando la suspensión con ZnO fino se generó "crawling".

Lo anterior fue comprendido al descubrir que el ZnO al contacto con el agua reacciona formando un hidróxido, el cual se manifestaba como una película gelatinosa que cubre los granos. De tal manera que entre más fino este el material, se tiene mayor área de contacto con el agua, y por lo tanto la formación del gel es mayor, como consecuencia se tienen grandes contracciones del esmalte durante el secado lo que origina la pérdida de la liga esmalte-cuerpo.

Mukherji<sup>7</sup> encontró que esmaltes con cantidades superiores al 15% de ZnO en su formulación resultan en "crawling".

El espesor de la capa de esmalte también debe ser considerado. Norton<sup>9</sup> recomienda espesores de esmalte entre 0.2 a 0.4 mm.

Es recomendable mantener una buena unión entre el esmalte y el cuerpo, con la finalidad de evitar el "crawling". Para ello se usan diferentes gomas como la CMC (carboximetilcelulosa de sodio)<sup>4,15,16</sup> y el peptapon. La concentración usada en los esmaltes de estos dos últimos determinan también la presencia de "crawling".

Otros factores han sido considerados por diferentes autores, Rodrigo<sup>10</sup>, le da importancia a la deformación de las piezas, el efecto de la humedad del esmalte<sup>8</sup> también es citado, y se establece que la rápida salida de la humedad de la pieza esmaltada durante el precalentamiento en el horno, es fuente de "crawling", otros atribuyen importancia a la presencia de sales sobre la superficie de la pieza ya que puede originar una mala unión cuerpo-esmalte<sup>12</sup>, y todos coinciden en que polvo y aceite sobre la superficie de la pieza terminarán inevitablemente en "crawling".

Tomando en cuenta lo anterior, los factores considerados para este trabajo son:

- **Formulación.**- se considera el uso de diferentes tipos y relaciones de carbonatos de calcio (natural y precipitado), y se usa ZnO en proporciones de hasta 8%.

- **Grado de molienda del esmalte.**- se generar esmaltes con diferentes distribuciones de tamaño de partícula y diferentes áreas superficiales.

- **Aditivos,** en particular se estudian diferentes tipos de gomas, así como su uso en diferentes proporciones.

- **Espesor de aplicación.**- se busca definir un espesor donde no haya riesgo de la aparición del defecto.

- **Análisis simultáneo de la influencia del espesor, molienda y aditivos.**

## **OBJETIVOS:**

- Determinar la influencia de los carbonatos de calcio natural y precipitado, de manera individual y en diferentes proporciones de los mismos, sobre el "crawling" de un esmalte.
- Definir el efecto de diferentes cantidades del ZnO sobre el "crawling".
- Establecer la influencia del grado de molienda de un esmalte sobre la aparición de "crawling", así como el efecto del espesor del mismo.
- Determinar el efecto de las gomas CMC y Peptapon sobre el "crawling".
- Establecer el efecto conjunto de cantidad de gomas, grado de molienda y espesor de esmalte aplicado sobre la aparición de "crawling".

## **META:**

Establecer parámetros para la reducción del defecto "crawling" en piezas cerámicas de sanitarios.

## **CAPITULO 2**

### **CONCEPTOS BASICOS**

## **Capítulo 2. Conceptos básicos.**

### **2.1 Vidrio.**

El vidrio puede definirse como un líquido subenfriado de elevada viscosidad. En consecuencia no tiene un punto de fusión definido como el de un cristal, sino que tiene un largo intervalo de ablandamiento. Esta propiedad es la que permite la formación de vidrio en el intervalo de temperaturas de trabajo y unos márgenes de maduración bastante largos para el vidriado. Cualquier vidrio si se mantiene durante largos periodos a la temperatura adecuada, se desvitrifica en una masa de pequeños cristales. A este respecto algunos vidrios son más estables que otros.

Mientras que en un cristal los átomos se ordenan en módulos repetidos, el vidrio presenta una estructura reticular al azar, es decir fuera del tetraedro silicio-oxígeno, que casi siempre es el bloque fundamental, no existe ningún orden. De manera que si los cristales dan modelos de difracción completamente nítidos, en los vidrios se obtienen solamente unas cuantas bandas difusas.

Todos los vidrios de interés para el ceramista son combinaciones de óxidos.

Los óxidos capaces de generar un vidrio por sí mismo se les llama formadores de red y dentro de ellos se encuentra el  $\text{SiO}_2$ , el  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y el  $\text{P}_2\text{O}_3$ .

A los óxidos que rellenan la red y debilitan los enlaces se les llama modificadores de red. Tales óxidos pueden ser:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{PbO}$ . Por lo general cuanto más modificadores se añaden, menos viscosidad tiene el vidrio y menos resistencia al ataque químico.

Su adición debe ser limitada, porque si entran más de los que pueden caber en la red, toda la estructura se derrumba al estado cristalino.

Algunos óxidos no forman vidrios por sí mismos, pero pueden entrar a la red hasta cierto punto y sustituir al  $\text{Si}^{+4}$  o al  $\text{B}^{+3}$ , a dichos óxidos se les clasifica como generadores de vidrio intermedios. Los intermedios comunes son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CdO}$ .

## **2.1 Tensión superficial del vidrio fundido y viscosidad.**

### **2.1.1 Tensión superficial.**

La tensión superficial puede definirse como la fuerza de cohesión de las moléculas superficiales de un fluido dirigidas hacia el interior de sí mismo. Esta tiene unidades de fuerza/longitud:  $\text{N/m}$ ;  $\text{Din/cm}$ .

La tensión superficial de un líquido se opone al aumento de la superficie de éste.

La tensión superficial depende de:

- a) Composición química,
- b) Temperatura del esmalte fundido
- c) Atmósfera del horno,
- d) Distribución granulométrica del esmalte

a) Composición química:

La tensión superficial se ve afectada de acuerdo al tipo de óxidos que forman el esmalte, así existen óxidos que la aumentan como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , entre otros.

También existen otros óxidos que pueden disminuirla como el  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y otros que la disminuyen como  $\text{V}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrO}_2$ .

Los alcalinos disminuyen la tensión superficial en el siguiente orden:



Los óxidos de fórmula general RO presentan una tendencia a disminuir el efecto sobre la tensión superficial a medida que aumenta el radio iónico.

La tensión superficial se ve reducida en el siguiente orden:



Dentro de los que disminuyen extraordinariamente la tensión superficial se encuentran los óxidos de plomo y bario, en cambio el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  infiere una tensión superficial muy elevada.

b) Temperatura:

La tensión superficial es función de la temperatura, de modo que disminuye aproximadamente 4 din/cm cada 100 °C.

c) Atmósfera del horno.

Con respecto al efecto de la atmósfera del horno, se tiene que la tensión superficial se ve incrementada en atmósferas reductoras.

e) Distribución granulométrica del esmalte.

La tensión superficial se incrementa a mayor grado de molienda de los polvos que conforman al esmalte.

En la práctica la determinación experimental de la tensión superficial es difícil, por lo cual se recurre a determinarla teóricamente mediante la ley de aditividades <sup>6</sup>.

La tensión superficial al estar muy ligada a la viscosidad, y al ser ésta última "de más fácil determinación", se prefiere determinar viscosidad en lugar de tensión superficial.

### **2.1.1 Viscosidad del vidrio fundido.**

La viscosidad ( $\mu$ ), de cualquier fluido, puede definirse como la fuerza necesaria para desplazar dos superficies paralelas a una distancia dada y a una velocidad determinada.

$$F = \mu A (\Delta V/\Delta X) \quad (1)$$

Donde:

F = fuerza (Din)

$\mu$  = viscosidad (poise, din seg/cm<sup>2</sup>)

A = superficie de las dos placas ideales paralelas.

$\Delta V$  = velocidad relativa entre las dos capas.

$\Delta X$  = distancia entre las dos capas.

La viscosidad del fundido influye en el grado de reacción entre el silicato y el soporte. A menor viscosidad el fluido se extiende más fácilmente sobre el sustrato, por lo que se tiene mayor área de reacción, lo que permite que se disuelva mayor cantidad de sílica y alúmina del sustrato, originando un posterior incremento en la viscosidad del vidrio.

La viscosidad del fundido se ve afectada por la composición del vidrio y por la temperatura.

En cuanto a la composición, la viscosidad resulta afectada dependiendo del tipo de óxidos que conformen el vidrio.

Por ejemplo BaO y PbO disminuyen la viscosidad, CaO aumenta la viscosidad a temperaturas inferiores a 1000 °C, y a temperaturas mayores la disminuyen, MgO aumenta la viscosidad a cualquier temperatura.

Para los alcalinos y los de fórmula general RO, el orden de disminución de la viscosidad es como sigue:

Óxidos alcalinos:  $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$

Óxidos de fórmula general RO:  $\text{PbO} > \text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$

En forma general, la viscosidad se ve afectada por la temperatura de la manera en la que se muestra en la figura 1.

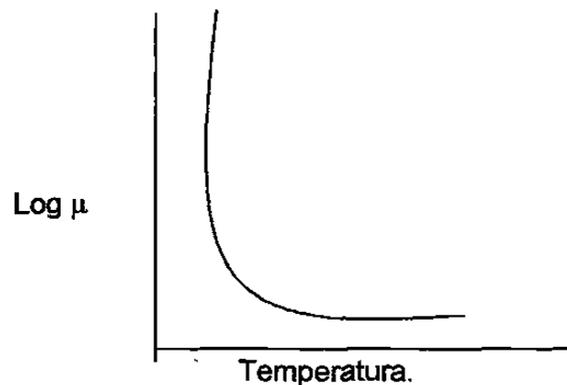


Figura 1.

Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del vidrio.

Como se observa a medida que la temperatura aumenta, la viscosidad disminuye.

La viscosidad puede ser determinada experimentalmente y también puede ser determinada de una manera indirecta, mediante el método de los tres puntos.

Estos tres puntos son:

- Temperatura de transformación. ( $T_1$ )  $\mu = 10^{13}$  ps
- Temperatura de reblandecimiento ( $T_2$ )  $\mu = 10^{10.25}$  ps
- Temperatura de semiesfera ( $T_3$ )  $\mu = 10^{4.55}$  ps

La ecuación utilizada para obtener la curva  $\log \mu$  en función de la temperatura es la siguiente:

$$\text{Log } \mu = A + B / (T - T_0) \quad (2)$$

Donde:

Los parámetros A, B y  $T_0$  pueden ser calculados a partir de  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$ .

Las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  se obtienen a partir de una dilatometría, en tanto  $T_3$  se obtiene con la ayuda de un microscopio de platina caliente.

El método indirecto usando la técnica de los tres puntos requiere de una dilatometría, la cual es relativamente sencilla de hacer, sin embargo también requiere de un ensayo en un microscopio de platina caliente, el cual al igual que el viscosímetro para medición de la viscosidad de vidrio fundido, resulta un equipo poco accesible.

Para fines prácticos, en la industria cerámica se utiliza un dispositivo provisto de una pared con inclinación, normalmente a  $45^\circ$ , en cuya parte superior se coloca una cantidad dada de esmalte. Durante la cocción, el esmalte fluirá una cierta distancia, dicha distancia se considera como una medida indirecta de la viscosidad y se mide en centímetros de escurrimiento. Figura 2.

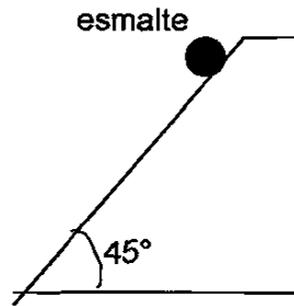


Figura 2. Viscosímetro cerámico.

## 2.2 Reología de suspensiones.

### 2.2.1 Viscosidad.

Al igual que para el vidrio fundido, la viscosidad es importante para el esmalte en suspensión, previo a ser aplicado sobre la pieza.

El concepto de viscosidad introducido en la sección anterior aplica también para suspensiones de esmalte, solo que ahora se utiliza el esfuerzo de corte y la velocidad de corte para definir la viscosidad.

La fuerza necesaria para desplazar las dos superficies divididas por el área de la placa en cuestión se le denomina esfuerzo de corte ( $\tau$ ), y a la velocidad de desplazamiento de la capa superior dividida por la distancia de la profundidad del líquido se le denomina velocidad de corte ( $\gamma$ ).

Así, entonces la ecuación de la viscosidad queda:

$$\mu = \tau / \gamma \quad (3)$$

Cuando se gráfica  $\tau$  vs  $\gamma$ , y se obtiene una línea recta a 45°, entonces la viscosidad se mantiene constante con respecto al esfuerzo de corte, y se le denomina fluido Newtoniano.

Esmaltes que presentan tixotropía no son de este tipo, pero aquellos que han sido defloculados se aproximan a líquidos Newtonianos. Los vidrios fundidos libres de inclusiones cristalinas, son considerados Newtonianos.

Muchos esmaltes en suspensión son tixotrópicos, es decir cuando se les aplica un esfuerzo de corte, su viscosidad disminuye pero cuando se retira dicho esfuerzo, la viscosidad se incrementa.

El inverso a la tixotropía es la reopexia, en la cual la viscosidad se incrementa al aplicarle esfuerzo de corte. El grado de movimiento de las partículas en el esmalte, depende del número, tamaño y área superficial de las partículas. Partículas muy finas ofrecen gran resistencia al movimiento. Fuerzas electrostáticas son las responsables de la atracción entre partículas, creando aglomeración de partículas con lo cual se altera la fluidez de las suspensiones.

La adición de ciertos electrolitos denominados defloculantes permiten regular la viscosidad a condiciones adecuadas.

La medición de la viscosidad se hace por medio de viscosímetros tipo Brookfield, o Gallenkamp los cuales son viscosímetros de torsión. También suele usarse un dispositivo llamado tubo Marriot, el cual consiste en un cilindro provisto de un orificio de salida de diámetro definido, la medición consiste en colocar un cierta cantidad de esmalte en el cilindro y posteriormente medir el tiempo en el cual se desaloja todo el fluido.

Los valores óptimos se establecen de acuerdo al equipo y método seguido por cada compañía.

### **2.2.2 Densidad.**

La densidad es otro de los parámetros importantes para el control de suspensiones de esmalte, su valor tiene una relación directa con el contenido de sólidos.

Se mide en picnómetros, tiene unidades de masa por unidad de volumen.

Normalmente se trabaja con suspensiones entre 1.77 gr/ml y 1.79 gr/ml.

## **2.3 Molienda**

La molienda de esmaltes es una operación de reducción de tamaño de las materias primas, por impacto y abrasión, que permite la homogeneización y dispersión de todos los componentes.

La molienda de esmaltes es comúnmente llevada a cabo mediante molino de bolas. Los molinos de bolas son tambores cilíndricos, dispuestos horizontalmente que rotan sobre su eje central.

El molino es metálico y tiene una cubierta interna de un material que evite la contaminación del esmalte con el metal, generalmente las recubiertas son de porcelana. El medio de molienda puede ser esferas o cilindros.

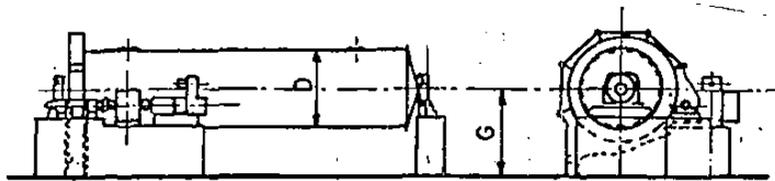
Para reducir al mínimo la energía consumida y el desgaste del medio de molienda se controlan ciertos factores:

- La velocidad del molino
- Carga del medio de molienda
- La carga del material

La velocidad del molino también debe ser regulada, ésta debe ser tal que produzca una rotación en cascada del medio de molienda.

La velocidad adecuada es aquella en la cual el ángulo de cascada es de alrededor de  $45^\circ$ . El ángulo de cascada es aquél hasta el cual se eleva el medio de molienda.

Figura 3.  
Molino de bolas.



El movimiento de los cuerpos de molienda resulta de una caída en cascada y una rotación recíproca, lo que genera la acción de molienda.

La distribución del medio de molienda será elegida en función de la granulometría inicial y final. Estas generalmente son de tres tamaños. Por ejemplo, la proporción utilizada para un molino de 1000 kg de capacidad es: 25% de bolas chicas (20-30 mm), 50 % de bolas de tamaño medio (40-50mm), y 25% de bolas grandes(50-60 mm).

La carga de las bolas debe llegar hasta la mitad del molino o sobrepasarla un poco (50-55%) del volumen, es decir de 50-54% de su diámetro.

La carga del producto debe ser al menos tal que llene los vacíos entre las bolas (20-22% del volumen del molino) y si es necesario añadir más material, solo debe hacerse hasta un máximo de un 25 % con respecto al volumen del molino.

## **CAPITULO 3**

### **MATERIAS PRIMAS**

## Capítulo 3. Materias primas para esmaltes.

### 3.1 Sílice.

#### 3.1.1 Composición química.

El  $\text{SiO}_2$  puede formar vidrio por si solo, sin embargo debido a su elevado punto de fusión ( $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ), éste resultaría un vidrio muy impráctico. En esmaltes, el  $\text{SiO}_2$  se utiliza en diferentes cantidades que varían entre 45.5 y 80%.

A continuación en la tabla 1 se presenta el análisis químico típico de un cuarzo:

Tabla 1.  
Análisis químico de un cuarzo.

Componente	%
$\text{SiO}_2$	98.91
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.51
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.2
MgO	0.05
$\text{Na}_2\text{O}$	0.05
$\text{K}_2\text{O}$	0.14
Pérdidas por calcinación	0.24

#### 3.1.2 Estructura cristalina.

La estructura base de la sílica está formada de un tetraedro que tiene en los vértices los aniones de oxígenos y en el centro el átomo de silicio.

La sílice se presenta bajo tres formas cristalinas: cuarzo, tridimita, y cristobalita.

Cada especie fundamental presenta la variedad que resulta estable entre determinados intervalos de temperatura.

La temperatura a la cual se producen las transformaciones más importantes son las siguientes:

- Cuarzo → tridimita 870 °C
- Cuarzo  $\alpha$  → cuarzo  $\beta$  573 °C
- Tridimita → cristobalita 1470 °C
- Tridimita  $\beta_1 + \beta_2$  → tridimita  $\alpha_1 + \alpha_2$  117 °C / 163 °C

En la figura 4 se muestra la estructura del cuarzo.

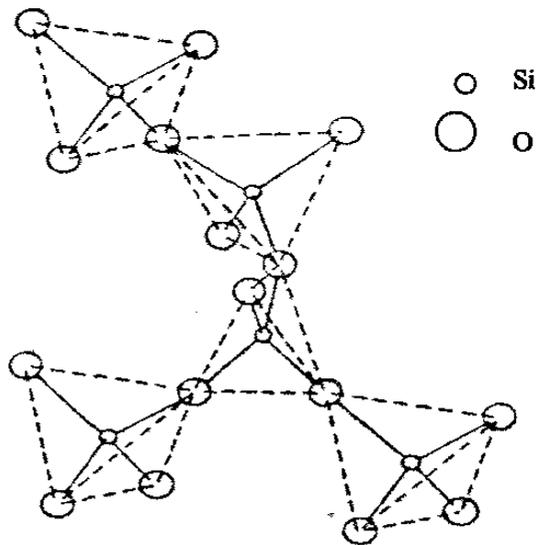


Figura 4. Estructura del cuarzo.

### 3.2 Minerales Feldespáticos.

Los feldespatos constituyen aproximadamente el 50% de las rocas ígneas. Técnicamente los feldespatos se pueden definir como aluminosilicatos de sodio, potasio y calcio.

El feldespato sódico se conoce como albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), el feldespato potásico se conoce como ortoclasa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y el cálcico como anorita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ).

Raramente se tiene un feldespato puro, normalmente se trata de mezclas de soluciones sólidas o cristales en diferentes proporciones de feldespato de sodio, potasio y calcio como soluciones sólidas o cristales mezclados.

Los feldespatos se emplean en la industria de la cerámica como fundentes para la formación de fase vítrea en las pastas, y también aportan álcalis y alúmina a los esmaltes.

#### 3.2.1 Composición.

Los feldespatos poseen una composición química muy uniforme. Los feldespatos con mayor proporción de sodio, generalmente se emplean en esmaltes, en tanto los más ricos en potasio se utilizan en las pastas cerámicas.

La fórmula general de los feldespatos es la siguiente:



Donde:

X es generalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

Y es casi siempre  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , aunque a veces esta parcialmente sustituido por  $\text{Fe}^{3+}$ .

Además de los principales feldespatos (ortoclasa, albita y anorita), comúnmente se tienen soluciones sólidas entre estos tres feldespatos, las cuales son obtenidas a altas temperaturas y se mantienen después del enfriamiento. Las soluciones sólidas se generan en especial entre la albita y la anorita. Ejemplos de esto se muestran en la tabla 2.

Tabla 2.  
Soluciones sólidas entre la albita y la anorita.

Solución cristalina	Relación albita/anorita
Oligoclase	7/1
Andesita	2/1
Labradorita	1/2
Bytownita	1/7

Teóricamente los feldespatos de sodio y potasio están constituidos como se indica en la tabla 3.

Tabla 3.  
Composición de feldespatos.

	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O
Feldespato Na	68.7	19.5	11.8	--
Feldespato K	64.8	18.3	--	16.9

La nefelina se encuentra junto a los feldespatos alcalinos en las rocas llamadas sienitanefelinicas, caracterizadas por un déficit en su contenido de sílice.

La nefelina tiene la siguiente fórmula:



Donde:

X esta constituido fundamentalmente por  $Na^+$  con presencia de  $K^+$  que no supera la relación de 1/3.

### 3.2.2 Estructura cristalina.

La estructura base del feldespato es un anillo formado por cuatro grupos tetraédricos; en el caso del potásico y del sódico son tres tetraedros de silicio y uno de aluminio, mientras que en el feldespato cálcico los cuatro grupos tetraédricos son la mitad de silicio y la otra mitad de aluminio. El feldespato potásico puede presentarse en dos formas cristalinas; ortoclásico (monoclínico), y microclino (triclínico).

La nefelina cristaliza en el sistema hexagonal y posee una estructura similar en todo a la de la tridimita (forma alotrópica de la sílice estable entre  $870^\circ C$  y  $1470^\circ C$ ) de la cual se distingue solo por la sustitución de un  $Si^{4+}$ , con un  $Al^{3+}$  al cual le acompaña la introducción de  $Na^+$  y, en medida mucho menor, de  $K^+$  que asegura la neutralidad eléctrica de la estructura.

Los cristales se presentan como prismas hexagonales muy aglomerados y son estables a baja temperatura.

En la figura 5 se muestra la estructura de un feldespato.

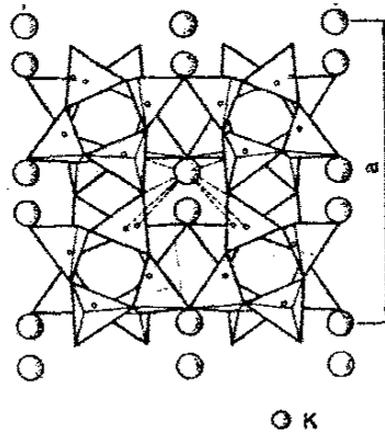


Figura 5. Estructura del feldespato.

### 3.3 Carbonato de Calcio.

Esta materia prima es uno de los fundentes más importantes para esmaltes de media y alta temperatura.

El carbonato de calcio, durante las primeras etapas de la cocción reacciona con otros componentes de los esmaltes. Posteriormente a temperaturas mayores toma un papel de fundente y reduce marcadamente la viscosidad del vidrio fundido. Si se requiere un esmalte con una alta viscosidad, entonces se utiliza en pequeñas cantidades.

Durante la calcinación tiene lugar la siguiente reacción:



La calcinación de un cristal tiene lugar desde la superficie hacia el interior. El óxido recién formado es muy poroso y permite el desprendimiento del  $\text{CO}_2$ .

Poco después de la pérdida del  $\text{CO}_2$  hay una reorganización de los átomos para formar núcleos del óxido. Al prolongar el calentamiento dichos núcleos crecen.

El óxido de calcio incrementa la resistencia mecánica del esmalte, así como mejora su durabilidad ante los ácidos y el agua. En un esmalte un incremento de óxido de calcio puede reducir el coeficiente de expansión térmica, sin embargo un exceso de óxido de calcio incrementa la tendencia a devitrificar.

El  $\text{CaCO}_3$  ayuda a la adherencia del esmalte al cuerpo, ya que reacciona con el cuerpo.

Los efectos que produce el carbonato de calcio en un esmalte son los siguientes:

- Controla la devitrificación
- Permite fabricar esmaltes mates.
- Aumenta la durabilidad y la dureza.
- Aumenta la resistencia a la tensión.
- Baja el coeficiente de expansión térmica.
- En bajas proporciones aumenta el brillo.

Existe otra variedad dentro del carbonato de calcio que es el carbonato de calcio precipitado. Este compuesto es obtenido químicamente a partir un tratamiento de la cal hidratada con  $\text{CO}_2$  en una torre de adsorción, y se caracteriza porque esta formado de partículas de menor tamaño, con respecto al carbonato de calcio natural.

### 3.3.1 Composición química.

El mineral esta constituido básicamente de  $\text{CaCO}_3$ . Un carbonato de calcio típico esta conformado como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Análisis químico típico de un  $\text{CaCO}_3$ .

Componentes	Composición (%)
CaO	55.43
MgO	0.48
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.02
$\text{TiO}_2$	0.01
$\text{SiO}_2$	0.01
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.01
$\text{K}_2\text{O}$	0.01
Pérdidas por ignición	43.92

### 3.3.2 Estructura cristalina.

Mientras que la estructura del carbonato de calcio natural es de forma romboédrica, la estructura del carbonato de calcio precipitado es en forma de agujas.

En la figura 6 se muestra la estructura del  $\text{CaCO}_3$  natural.

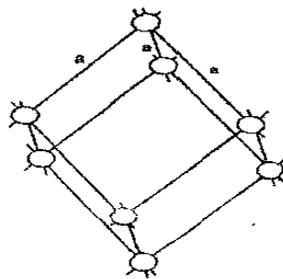


Figura 6.  
Estructura del  $\text{CaCO}_3$   
natural.

### **3.4 Opacificantes.**

Los opacificantes se usan para dar poder cubriente a los esmaltes y evitar que sean visibles las manchas o defectos de color existentes en la pasta cerámica, también atenúan las diferencias de color generados por diferencias en el espesor de la capa de esmalte.

La opacidad proviene de las partículas distribuidas en el vidriado cuyo tamaño e índice de refracción, dispersan la luz. La eficacia es mayor con tamaños de la mitad de la longitud de onda de la luz visible (0.2 micras) y con la máxima diferencia entre los índices de refracción de las partículas y el vidrio.

Como opacificante se puede usar: silicato de zirconio, el óxido de estaño y el óxido de titanio.

Hasta antes de la Primera Guerra Mundial el óxido de estaño fue el opacificante más utilizado, hoy en día el agente de opacidad común es el silicato de zirconio.

Funciones del óxido de estaño en el vidriado:

- Opacificante.
- Disminuye la fundencia del vidriado.
- Disminuye el coeficiente el coeficiente de dilatación.
- Aumenta la resistencia química.

Funciones del óxido de zirconio en el vidriado:

- Opacificante
- Aumenta la temperatura de maduración del vidriado.
- Reduce el coeficiente de dilatación del vidriado.
- Aumenta la viscosidad del fundido
- Aumenta la resistencia mecánica
- Aumenta la resistencia al ataque químico y a la abrasión

Funciones del óxido de titanio en el vidriado:

- Opacificante
- Disminuye la fundencia del vidriado
- Reduce la solubilidad del plomo.
- Aumenta la viscosidad del fundido.
- Aumenta la resistencia química y mecánica.
- Aumenta el coeficiente de dilatación.

### 3.4.1 Composición química.

El opacificante de zirconio consta principalmente de: óxido de zirconio (62%),  $\text{SiO}_2$  (32.5 %) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2.8 %).

### 3.4.2 Estructura cristalina.

El silicato de zirconio pertenece al grupo del zircón, en el cual los cationes presentes en los poliedros de unión presentan un índice de coordinación de 8. En la figura 7 se muestra su estructura.

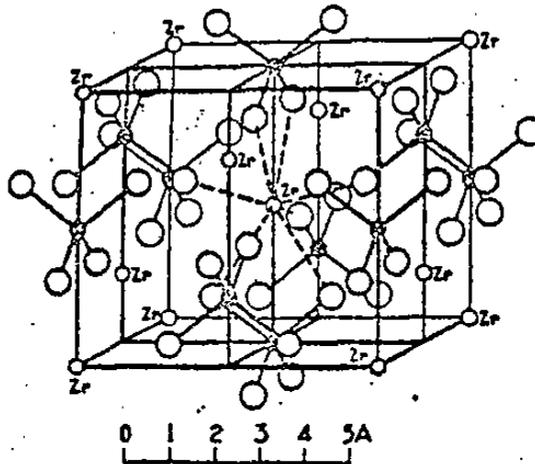


Figura 7. Estructura del silicato de zirconio.

### **3.5 Arcillas y Caolines.**

De acuerdo a su origen, los caolines pueden ser de dos tipos:

- Caolín primario o “caolín”, y
- Caolín secundario o “arcilla”.

Ambos son materiales caoliníticos, sin embargo tienen algunas diferencias.

El “caolín” permanece en los depósitos donde se formó, es decir no ha sufrido transporte, por lo que recibe el nombre de caolín primario. Lo anterior permite explicar porque éstos son de color claro (blanco-lechoso).

Por otra parte, los caolines secundarios han sido transportados y redepositados, mezclándose con materiales de origen vegetal, por lo que dichos materiales presentan partículas muy finas, que se han generado por fricción durante su transporte.

Las arcillas o caolines secundarios se caracterizan por una gran plasticidad, lo cual resulta de la relación granulométrica natural y de la aportación de material plastificante, es decir de la parte vegetal y carbonosa que colorea de negro al material. Dicho color desaparece durante la cocción, cuando la materia orgánica se ha oxidado.

La función primordial de esta materia prima en un esmalte, es suspender la mezcla de materiales que lo constituyen.

### 3.5.1 Composición Química.

La fórmula general es la siguiente:



Donde:

X es un elemento en posición tetraédrica ( $\text{Si}^{4+}$  y como variante  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  que llevan a una deficiencia de una carga en la estructura).

La composición teórica de la caolinita aparece en la tabla 5.

Tabla 5. Composición típica de una caolinita.

Oxido	Contenido (%)
$\text{SiO}_2$	46.54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	39.5
$\text{H}_2\text{O}$	13.96

El análisis químico típico de un caolín y de una arcilla se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Análisis típico de una arcilla y un caolín.

óxido	Arcilla	Caolín
$\text{SiO}_2$	66 %	46.9 %
$\text{TiO}_2$	1.5 %	0.1 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22 %	37. %4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.9 %	0.8 %
$\text{CaO}$	0.2 %	0.1 %
$\text{MgO}$	0.4 %	0.2 %
$\text{K}_2\text{O}$	2.1 %	1.6 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0.4 %	0.1 %
Pérdidas por ignición	6.2 %	12.8 %

Como se puede observar el contenido de  $\text{SiO}_2$  es mayor en la arcilla que en el caolín, mientras que en cuanto al contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocurre lo contrario. Por otra parte la pérdida por ignición es mayor en el caolín, esto debido a la pérdida de agua de constitución durante su deshidroxilación.

### **3.5.2 Estructura cristalina.**

El elemento base esta constituido en la asociación de una capa tetraédrica formada por cuatro átomos de oxígeno ( cada uno con dos cargas negativas) situados en los vértices de los ángulos y un átomo de silicio (con cuatro cargas positivas) ubicado en el centro, y una capa octaédrica, formada por seis grupos  $\text{OH}^-$  (cada uno llevando una carga negativa) que ocupan todos los vértices de la estructura y un catión (generalmente trivalente aunque también puede ser bivalente) en posición central.

La unidad tetraédrica presenta así cuatro cargas negativas no saturadas; aunque la octaédrica es negativa con tres (si el catión es trivalente) o cuatro ( si es bivalente) cargas no saturadas.

En el elemento base caolinítico las dos capas se ligan procediendo a la sustitución de un hidroxilo  $\text{OH}^-$  de cada octaedro con la compartición del átomo de oxígeno, situado al vértice del tetraedro, que disponía de una carga libre. Este anión viene así compartido entre un tetraedro y dos octaedros en cuanto cada grupo oxidrilo  $\text{OH}^-$  es enlazado por los cationes de aluminio de dos octaedros contiguos. Con este acoplamiento, la estructura de la caolinita resulta eléctricamente neutra. Esta configuración puede repetirse un elevado número de veces.

En esta rigidez estructural reside la explicación de la no expandibilidad del retículo a pesar de que las fuerzas que mantienen la estructura sean débiles (Van der Waals y puentes de hidrógeno).

En la figura 8 se muestra la estructura de la caolinita.

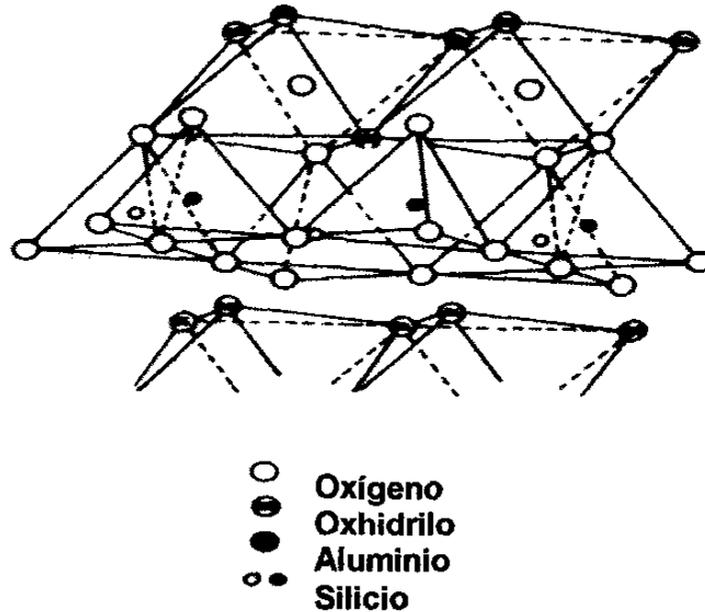


Figura 8. Estructura de la caolinita.

### 3.6 Wollastonita.

La wollastonita básicamente se desempeña como una fuente de calcio.

#### 3.6.1 Composición Química.

La wollastonita es un metasilicato de calcio, cuya fórmula es  $\text{CaSiO}_3$  y esta constituida teóricamente con un 48 % de  $\text{CaO}$  y 51.7 % de  $\text{SiO}_2$ .

Un análisis típico de una wollastonita se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Análisis típico de la wollastonita.

Óxido	Composición (%)
SiO <sub>2</sub>	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13
TiO <sub>2</sub>	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1
CaO	42.47
MgO	0.10
K <sub>2</sub> O	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.04
MnO	0.01
Pérdidas por ignición	0.5

### 3.6.2 Estructura cristalina.

La estructura de la wollastonita es la de los sorosilicatos, en donde dos tetraedros de silicio se unen formando una capa con un oxígeno en la columna.

Existen dos formas estructurales para la Wollastonita, la forma beta es estable a temperatura ambiente, pero a 1125°C pasa a alfa (pseudowollastonita).

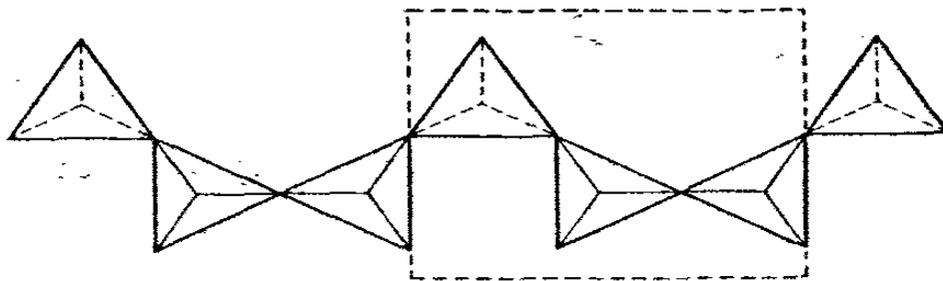
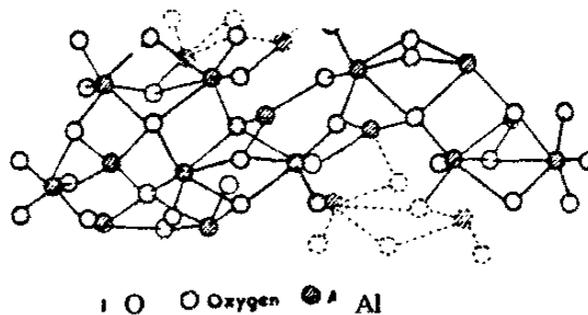


Figura 9. Estructura de la wollastonita.

### 3.7 Alúmina. Composición Química y cristalina.

La alúmina tiene dos variedades cristalinas (alfa y beta). La alfa alúmina es la forma de alta temperatura, denominada corindón, pero no se transforma en beta alúmina al enfriar calentando prolongadamente a más de 1000 °C la beta alúmina o cualquiera de los óxidos hidratados se obtiene la alfa alúmina o corindón, que es una reacción irreversible. La alúmina es un estabilizador de red. La alúmina puede ser introducida como alúmina calcinada, corindón o hidróxido de aluminio. O bien puede estar incluida en materiales que además de introducir alúmina introducen otros óxidos, por ejemplo: caolín y feldespato.

Figura 10. Estructura del corindón.



### **3.8 Oxido de Zinc.**

El óxido de zinc es un valioso auxiliar para la fundencia de los esmaltes a temperaturas próximas a 1050 °C. A temperaturas muy altas reduce la viscosidad de los esmaltes. Extiende el rango de maduración de los esmaltes de alta temperatura. Ayuda a la opacidad y permite que los esmaltes brillantes tengan un buen extendido.

El ZnO reduce el coeficiente de expansión y mejora la resistencia química de algunos esmaltes, además evita el cuarteado de los mismos.

En la maduración de ciertos esmaltes, el óxido de zinc se disuelve rápidamente aún si se encuentra en cantidades excesivas. Si se efectúa un enfriamiento lento, se formará silicato de zinc ( $Zn_2SiO_4$ ). Cuando se precalcina con caolín, el óxido de zinc forma un agente mas controlable para generar esmaltes mate, ya que se forma una masa de pequeños cristales con una textura más fina que con el óxido de zinc solo.

La presencia de zinc puede resultar antagónica para algunos colores, ya que reacciona con ciertos elementos colorantes tales como el fierro y el cromo.

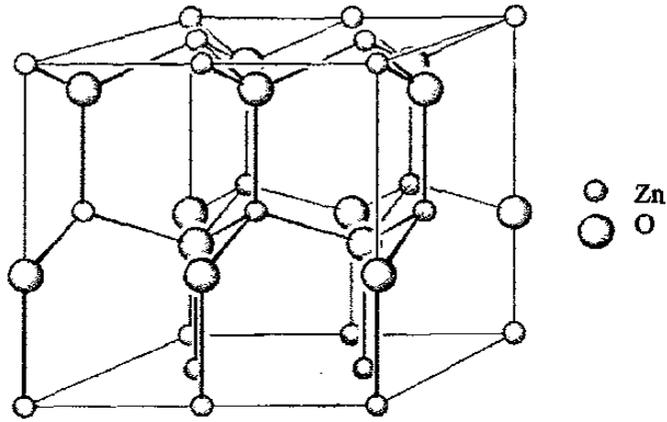
La obtención de este material es por oxidación directa del zinc metálico o aleaciones con alto contenido de zinc.

#### **3.8.1 Composición química.**

Esta compuesto con 99.5 % de ZnO.

#### **3.8.2 Estructura cristalina.**

En la figura 11 se muestra la estructura del óxido de zinc.



**Figura 11. ZnO**

### **3.8 Aditivos.**

Los principales aditivos usados en los esmaltes cerámicos son: defloculantes y ligantes.

La función de los defloculantes es permitir la suspensión de los componentes que constituyen al esmalte. Los más utilizados son: silicato de sodio, tripolifosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio y polímeros orgánicos.

Los ligantes desempeñan el papel de permitir la unión del esmalte al cuerpo cerámico. Dentro de estos aditivos se encuentran la goma CMC y el peptapón. La cantidad de ligante usada normalmente es alrededor 0.1 a 0.4 %.

La principal propiedad de la CMC es la habilidad para generar soluciones de diferentes grados de viscosidad. El grado de viscosidad esta relacionado con el grado de polimerización de la CMC. A mayor polimerización, mayor viscosidad y también mayor poder ligante.

Las propiedades de las soluciones de celulosa son afectadas por la temperatura, el pH y la presencia de electrolitos y preservativos. Una agitación vigorosa asegura una rápida solución en agua fría. Es usual la preparación de soluciones de 5 a 10%.

## **CAPITULO 4**

# **ESMALTES CERAMICOS**

## **Capítulo 4. Esmaltes cerámicos.**

### **4.1 Definición de esmalte.**

El esmalte es una delgada capa vítrea, formada sobre la superficie de un producto cerámico mediante un tratamiento térmico dado. el esmalte cerámico puede considerarse como un vidrio, en el más amplio sentido de la palabra.

La película vítrea puede tener funciones estéticas o funcionales.

Un esmalte cerámico es obtenido de la mezcla de una serie de materiales, los cuales son molidos y aplicados sobre las piezas ya sea en forma de polvo o bien en forma de suspensión.

Después de la cocción el esmalte vitrifica y desarrolla propiedades específicas apropiadas de acuerdo al uso de la pieza cerámica. La composición del esmalte es determinada para asegurar ciertas propiedades bien definidas, tales como adhesión al substrato, correspondencia de la expansión térmica, transparencia u opacidad, textura superficial y resistencia al ataque químico.

### **4.2 Clasificación de esmaltes.**

Existen varios tipos de esmaltes cerámicos, de manera general se pueden clasificar de la siguiente manera:

- De acuerdo a la presencia de ciertos elementos, por ejemplo el plomo. Existen los esmaltes con plomo y los esmaltes sin plomo.

- De acuerdo al grado de transparencia, pueden ser transparentes u opacos.

- Presencia o ausencia de fritada. Los esmaltes en general deben ser insolubles en agua, si las materias primas a usar son insolubles en agua, entonces se puede preparar el esmalte directamente con éstas, sin embargo si dentro de las materias primas se encuentran materiales solubles, entonces éstos deben hacerse insolubles mediante un proceso de fritado. El fritado consiste en fundir la mezcla de materias primas y posteriormente enfriar súbitamente la masa fundida dejándola caer en agua fría.

- De acuerdo al proceso de cocción que se utilice, los esmaltes pueden ser de un fuego o de dos fuegos. En el primero caso el esmalte se aplica a la pieza cuando ésta aun esta cruda, en el segundo caso se aplica el esmalte cuando el soporte ya ha sido previamente cocido y posteriormente se somete la pieza a un segundo tratamiento térmico.

- Otro de los parámetros usados para su clasificación es la temperatura de cocción. Acorde a lo anterior se establece lo siguiente:

- Esmaltes de baja temperatura (600 – 900°C). Los cuales son aplicados en el campo de los electrocerámicos.

- Esmaltes para “mayólica”, cuya temperatura de maduración es entre 900-1050°C.

- “Earthenware” se usan en el rango de 1000-1150°C.

- Esmaltes para “Fireclay” y esmaltes para sanitarios, cuyo rango de trabajo es entre 1180 °C y 1250 °C. Los cuales son invariablemente libres de plomo.

- Esmalte para porcelana. Su temperatura de maduración es mayor a 1300 °C.

### **4.3 Preparación de esmalte.**

El proceso de preparación de esmalte consta de las siguientes etapas:

1. Pesaje de las materias primas de la formulación.
2. Molienda
3. Ajuste de las condiciones reológicas.

#### **1) Pesaje de la formulación.**

Esta etapa consiste en pesar cada uno de los componentes que constituyen al esmalte. Lo anterior puede ser efectuado manualmente o con equipo automatizado.

#### **2) Molienda.**

La molienda se lleva a cabo en molinos de tambor en medio húmedo, y se usan bolas de alúmina como medio de molienda.

Otra alternativa es usar molinos de microesferas, los cuales usan perlas de zirconio y titanio como medio de molienda.

El control del grado de molienda se hace mediante el registro de residuos en cono Bayer. El cono Bayer está provisto de una malla 325, por lo que se determina indirectamente el residuo en malla 325. Las unidades de medición son las rayas, y teóricamente una raya de residuo equivale a un residuo de 1% en malla 325.

En la figura 12 se muestra el cono Bayer.

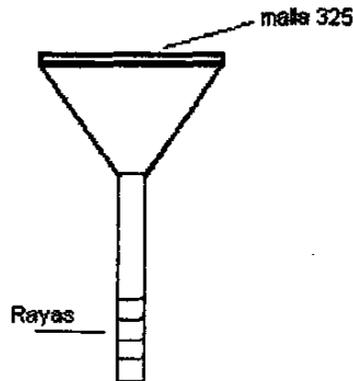


Figura 12. Cono Bayer.

Para hacer la determinación del residuo de una molienda también se puede usar directamente una malla 325 .

Otra manera de saber el grado de molienda es mediante una distribución de tamaño de partícula, en la cual se determina el tamaño de partículas presentes en el esmalte, así como su porcentaje.

La determinación del tamaño de partícula se puede hacer usando la tecnología de rayos x (sedimentación), por medio de difracción de rayos láser o mediante contadores de partículas.

Aunque estos equipos proporcionan muy buena información sobre la distribución del tamaño de partícula, eventualmente se requiere información de las partículas más finas, mismas que son de difícil medición. Para solucionar este inconveniente se utiliza un equipo para la medición de áreas superficiales. Esta determinación da una idea más completa de todas las partículas presentes en una muestra dada.

### 3) Ajustes en la reología del esmalte.

Una vez que la molienda es adecuada, y antes de que el esmalte sea utilizado en producción, se ajustan su viscosidad, densidad y tiempo de espejo a valores en los cuales se pueda trabajar.

La densidad es importante por el contenido de sólidos presentes en la suspensión, en tanto la viscosidad y el tiempo de espejo son importantes para la aplicación del esmalte sobre la pieza.

La densidad se puede determinar con un picnómetro o con una probeta graduada y una balanza.

La viscosidad se determina con varios equipos, entre ellos, los viscosímetros Brookfield o Gallenkamp y el tubo Marriot. Este último consiste en un cilindro metálico con un orificio de salida de diámetro definido, en el cual se coloca un volumen dado de esmalte. La medición consiste en determinar el tiempo necesario para su desalojo.

El tiempo de espejo consiste en colocar un volumen dado de esmalte sobre una placa de cuerpo sin cocer y determinar el tiempo que se requiere para la adsorción del agua contenida en el esmalte. Este es un parámetro muy importante para el proceso de esmaltado.

Si el tiempo de espejo es muy alto entonces la operación de esmaltado es muy lenta, ya que se requiere esperar un cierto tiempo para evitar que el esmalte escurra sobre la pieza durante su aplicación. Si el tiempo de espejo es muy bajo, entonces el esmalte será muy polvoso y se corre el riesgo de que no se adhiera adecuadamente a la pieza.

## **CAPITULO 5**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

El presente estudio consta de seis etapas, en algunas de ellas se realizan determinaciones comunes, las cuales se incluyen dentro de la Metodología General, otras determinaciones son muy específicas para cada etapa y son descritas dentro de la Metodología Específica.

## **A) METODOLOGIA GENERAL.**

A continuación se mencionan y describen las determinaciones y controles experimentales comunes empleados en las etapas de este trabajo:

### **DETERMINACIONES.**

- a) Distribución de tamaño de partícula (DTP).
- b) Area superficial específica (AS).
- c) Ecurrido del vidrio fundido.
- d) Conos de fusión.

### **PROCESOS EXPERIMENTALES CONTROLADOS:**

- 1) Molienda.
- 2) Esmaltado.
- 3) Cocción.
- 4) Obtención de residuos.
- 5) Tiempo de espejo.

Determinación:

- a) Distribución de tamaño de partícula (DTP).

La DTP se realizó en el analizador de tamaño de partícula Sedigraph 5100, el cual esta provisto de un carrusel donde la muestra a analizar se dispersa en agua y más tarde provee de éstas al analizador.

El proceso consiste en colocar 09 gramos de la muestra seca, en 100 ml de agua, posteriormente éstos son suspendidos y dispersados por agitación mecánica y ultrasonido durante 5 minutos, después la suspensión es enviada al Sedigraph 5100, donde ésta es analizada. Para efectuar el análisis de un material dado es necesario alimentar al equipo la densidad del sólido de interés.

b) El área superficial específica se obtiene por el método BET en un equipo Gemini 2360.

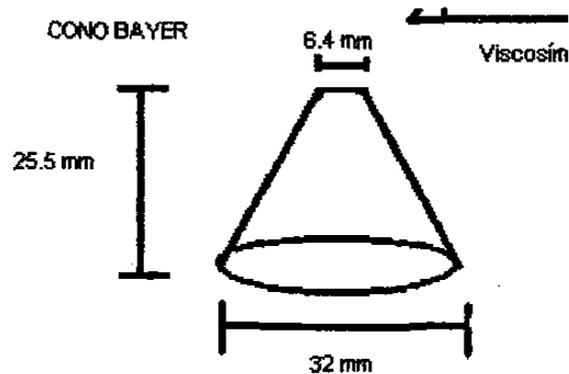
El procedimiento utilizado es el siguiente:

- Se pesa aproximadamente 1 gramo del polvo a analizar.
- Se efectúa una desgasificación de la muestra a 200°C durante 2 horas.
- Se coloca la muestra en el equipo y se realiza la determinación usando nitrógeno líquido.

c) Escurrido del vidrio fundido, se utiliza el viscosímetro de la figura 2. Se colocan 5 gramos del esmalte seco a evaluar. Posteriormente se efectúa la cocción del dispositivo. Al término del proceso térmico, el esmalte escurre una distancia dada. El escurrimiento se reporta en centímetros.

d) Conos de fusión, la prueba consiste en preparar conos del material a analizar. Para ello se utiliza un molde metálico en el cual se coloca 1 gramo de polvo en cuestión y se presiona manualmente para que adquiera la forma cónica. Figura 13.

Figura 13. Cono de fusión.



El cono así generado se coloca sobre una placa de material crudo (pasta) y se somete a cocción. Después de la cocción se mide el área que extendió el esmalte durante su fusión, así como el espesor del botón generado y su ángulo de contacto con el sustrato.

El espesor se mide directamente con un vernier, en tanto para medir el ángulo de contacto y el área de expansión del esmalte se hace lo siguiente:

i) Angulo de contacto.

Se prepara yeso a consistencia de 72 y se vierte sobre el botón de esmalte de interés, para obtener su molde (MB). Después, se llena el molde (MB) aproximadamente hasta la mitad con yeso preparado a una consistencia de 72. Una vez que el yeso ha fraguado, se extrae la pieza generada y se obtiene un objeto como el que se muestra en la figura 14.

Figura 14. Botón de yeso.



El ángulo de contacto se mide con la ayuda de un transportador, a partir de la pieza de la figura 14, como se muestra en la figura 15.

Para obtener superficies planas que permitan mejores mediciones del ángulo de contacto, la pieza de yeso se somete a un proceso de lijado.



Figura 15 Ángulo de contacto entre el esmalte y el cuerpo

ii) Area de expansión. El área de expansión del esmalte se mide partiendo del molde (MB). Dicho molde se coloca con su cavidad dirigida hacia la superficie de copiado de una copiadora Xerox. Se obtiene una fotocopia donde el contorno del botón de esmalte es apreciable y se usa para calcular el área interior del "circulo" resultante.

En la figura 16 se muestra un bosquejo de lo que resulta en la copia fotostática del molde MB.



Figura 16. Area de expansión.

Al calcular las áreas internas de los círculos de cada botón de esmalte, es posible determinar cual esmalte se extendió más sobre el cuerpo.

#### **PROCESOS EXPERIMENTALES CONTROLADOS:**

##### **1) Molienda**

La molienda se efectuó en un molino rápido de laboratorio, fue colocado en la misma máquina de agitación y el mismo recipiente durante todo el estudio, además la carga del medio de molienda fue mantenida lo más constante posible.

El molino utilizado tiene las siguientes características:

Carga del molino: 200gramos de material seco.

Volumen del recipiente: 540 ml

Carga de bolas: 321gramos.

Tipo de bolas: alúmina de alta densidad.

El porcentaje del volumen del molino ocupado por el material y las bolas: fue de aproximadamente el 50%.

La carga del medio de molienda se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Distribución de medio de molienda en el molino.

% Bolas	Diámetro (mm)
25	12-12.2
50	11-12
50	8-11

2) Esmaltado:

El esmaltado de las piezas se hizo con una pistola de aire de la marca Binks, modelo 95. Este proceso se realizó a una presión de aplicación de 3.5 kg/cm<sup>2</sup> y fue efectuado por una persona experimentada durante el estudio. Todos los esmaltes fueron aplicados por la misma persona.

3) Cocción :

La cocción de las piezas se efectuó en un horno túnel de producción. El ciclo de quemado fue de 16 horas y la temperatura de cocción fue de 1200°C. La curva de cocción se anexa en el apéndice 1.

4) Obtención de residuos:

Los residuos se obtuvieron en malla 325 y cono Bayer, los procedimientos empleados se describen a continuación:

▪ Residuo en malla 325 (R<sub>325</sub>).

se pesan 100 ml de esmalte y se vierten en la malla 325, después se aplica agua a presión hasta que ya no pase más sólido.

El sólido resultante se seca y se pesa. El porcentaje de material retenido en malla 325 se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Retenido}_{325} = \text{masa retenido} / \text{masa de sólido en 100ml de esmalte} \times 100$$

- Residuo en cono Bayer (RCB)

Se colocan 50 ml de esmalte en el cono Bayer, se aplica agua a presión hasta obtener el retenido. Posteriormente se coloca el vástago del cono y se permite que el residuo sedimente y se deposite en el vástago del mismo.

La determinación consiste en medir el número de rayas que sedimentó el residuo.

#### 5)Tiempo de espejo.

Consiste en vertir sobre una placa cerámica de cruda 10 ml de esmalte y medir el tiempo necesario para que éste seque.

## B) METODOLOGIA ESPECÍFICA DE CADA ETAPA.

### 5.0 Caracterización de las materias primas y el esmalte ERV.

El esmalte base sobre el cual se realizó el estudio se le denomina ERV, nombre por el cual será citado en lo sucesivo.

Las materias primas que lo forman se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Materias primas del esmalte ERV.

Materia prima	Contenido(%)
Silíce	30.33
Feldespato	27.67
CaCO3 Precipitado	13.41
Caolin	10.63
Opacificante	9.45
Wollastonita	3.35
Oxido de Zinc	2.33
Alúmina Hidratada	1.92
FRITA	0.88
TOTAL	99.97

Los aditivos contenidos en el esmalte ERV son los siguientes:

- 0.16 % de CMC
- 0.05 % de Peptapon
- 0.45 % defloculantes

El objetivo de esta sección es determinar la composición química de las materias primas que conforman el esmalte, así como su área superficial (AS) y su distribución de tamaño de partícula.

La caracterización del esmalte ERV consistió en lo siguiente:

- Determinación de DTP
- Determinación de AS.
- Temperatura de sellado\*
- Establecer su compatibilidad con el cuerpo cerámico mediante un análisis simultáneo de DTA/TG en el cuerpo y en el esmalte.
- Determinar la densidad del sólido.
- Determinar la composición química tomando como base la composición química de las materias primas.

\*La temperatura de sellado es la temperatura a la cual un esmalte ha fundido de tal manera que no permite el paso de agua a través de él, es decir ha formado una película impermeable.

### 5.1 Formulación de esmalte con diferentes relaciones de $\text{CaCO}_3$ precipitado y $\text{CaCO}_3$ natural.

Dentro de esta etapa se estudió la influencia que tiene el usar proporciones diferentes de  $\text{CaCO}_3$  natural y  $\text{CaCO}_3$  precipitado, lo anterior es manteniendo una cantidad total de  $\text{CaCO}_3$  constante. Las formulaciones usadas se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Formulaciones de los esmaltes de la etapa I.

Fórmula	% $\text{CaCO}_3$ Natural	% $\text{CaCO}_3$ Precipitado
I	0	100
VIII	30	70
V	50	50
VII	70	30
VI	90	10
IX	100	0

Todas las formulaciones anteriores contienen una cantidad igual de agentes ligantes y agua, además durante su preparación se molieron el mismo período de tiempo (14 minutos).

Los esmaltes una vez preparados se ajustan a una densidad lo más cercana posible a 1.77 g/ml. En el apéndice 3 se detalla el método para ajuste de densidad del esmalte. Una vez ajustados los esmaltes, se aplican sobre las placas y artículos de prueba. Las piezas de prueba se queman y posteriormente se evalúan visualmente.

Para determinar el efecto de la viscosidad y tensión superficial de los esmaltes durante la cocción se determina lo siguiente:

- Distancia de escurrimiento en un plano inclinado.
- Angulo de contacto de un botón de esmalte con el cuerpo.

## **5.2 Influencia del grado de molienda de un esmalte, en la aparición de “crawling” mediante la medición de su Residuo, DTP y AS.**

El tiempo de molienda normal de un esmalte en el molino rápido de laboratorio usado en este trabajo es de 14 minutos. En esta etapa del estudio el esmalte ERV se muele 8, 10, 12, 16 y 18 minutos.

A cada esmalte se le determina su DTP, AS y RCB.

Se aplican 27 gramos de esmalte a placas y 64 gramos a los artículos de prueba y se queman. Finalmente se evalúan las piezas cocidas.

## **5.3 Determinación del efecto del espesor del esmalte aplicado en la generación del defecto “crawling”.**

Esta sección toma como base los esmaltes preparados en la etapa 5.2 y se aplican a diferentes espesores.

La cantidad normal de esmalte aplicado sobre una placa de laboratorio es de 27 gramos.

Para determinar la influencia del espesor de la capa de esmalte se aplican 27, 35, 45 y 50 gramos de esmalte sobre las placas.

Con lo anterior se genera la matriz que aparece en la figura 17.

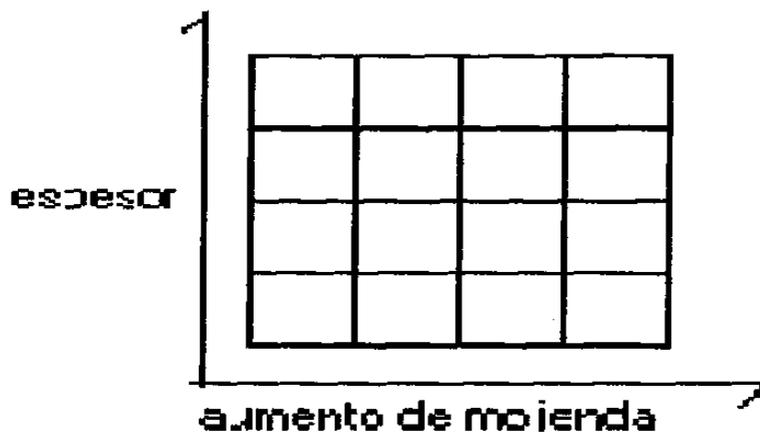


Figura 17. Efecto del espesor y la molienda del esmalte.

#### **5.4 Formulación de esmaltes con diferente contenido de ZnO y su efecto sobre el “crawling”**

El contenido de ZnO en la fórmula del esmalte ERV es de 2.3%. En esta sección se prepararon esmaltes con 1, 3, 4, 6, y 8% de ZnO. El resto de los componentes mantienen la misma relación entre sí.

A los esmaltes elaborados se les determinó su DTP, AS, así como su escurrimiento durante la cocción.

#### **5.5 Efecto de la variación de la relación de gomas CMC y peptapón sobre un esmalte, para un contenido total constante de gomas.**

El esmalte ERV tiene un contenido de ligantes de 0.21%, de los cuales el 0.18% es de goma CMC y el 0.03% es de Peptapón.

El contenido total de goma se mantiene constante. En este punto se varió la proporción de goma CMC- Peptapón como se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Variación de la relación de gomas.

Formulación	%CMC	% Peptapón
XX	0.21	0
XXII	0.16	0.05
XXV	0.10	0.11
XXIV	0.05	0.16
XXI	0	0.21

A los esmaltes preparados se les determinó la viscosidad en el tubo Marriot y en un viscosímetro Brookfield DV-I.

El AS, la DTP fueron determinados para los esmaltes preparados.

Se esmaltaron y cocieron placas de laboratorio.

#### **5.6 Determinación de la influencia conjunta de: Cantidad total de gomas, grado de molienda y espesor de aplicación del esmalte.**

En este punto se efectuó una combinación de factores: la molienda, el espesor de la capa de esmalte aplicado y el contenido de goma CMC.

Se obtuvieron 4 esmaltes molidos a diferentes grados, además a cada uno de ellos se les aplicó 4 cantidades diferentes de goma CMC, y finalmente se aplicaron 4 espesores diferentes de esmalte sobre placas de laboratorio.

El objetivo de lo anterior fue obtener lo que se muestra en la figura 15.

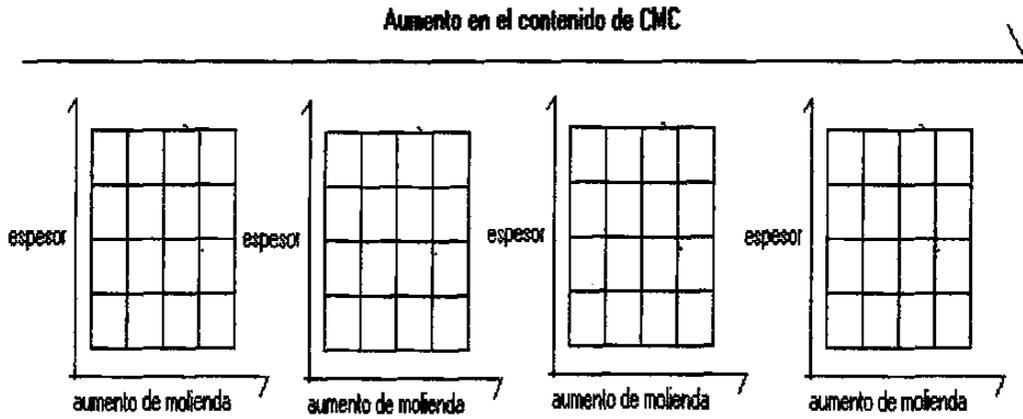


Figura 15. Evaluación conjunta del grado de molienda, espesor y cantidad de goma usada.

## **CAPITULO 6**

## **RESULTADOS**

## CAPITULO 6. RESULTADOS

### 6.0 Caracterización de las materias primas y del esmalte ERV.

#### 6.0.1 Materias Primas.

A continuación en la tabla 12 se muestra el análisis granulométrico y Area Superficial de las materias primas utilizadas:

Tabla 12. Análisis granulométrico de las materias primas.

Componente	Diámetro promedio de partícula ( $\mu$ )	% de Masa menor a 0.5 $\mu$	Area superficial ( $m^2/gr$ )
SiO <sub>2</sub>	24.76	1.9	0.303
Feldespatos	19.31	4.5	0.5082
CaCO <sub>3</sub> precipitado	2.56	---	8.0519
CaCO <sub>3</sub> natural	21.82	---	0.1256
Caolín	4.317	16.2	8.945
Opacificante	1.496	21.1	7.133
Wollastonita	9.473	---	1.2127
ZnO	---	---	4.3391
Alúmina hidratada	51.58	1.1	0.0058

La determinación de DTP requiere de las densidades del sólido para cada material.

En la tabla 13 se muestran las densidades del sólido para la materia prima.

Tabla 13. Densidad de las materias primas.

Componente	Densidad del sólido (gr/ml)
SiO <sub>2</sub>	2.64
Feldespato	2.5
CaCO <sub>3</sub> precipitado	2.71
CaCO <sub>3</sub> natural	2.71
Caolín	2.6
Opacificante	4.5
Wollastonita	2.9
ZnO	5.6
Alúmina hidratada	2.42

La frita se incorpora a la formulación sin moler, por lo que no se reporta su área superficial, ni datos sobre su granulometría.

Como se puede observar en la tabla 12 la alúmina es el material más grueso, el SiO<sub>2</sub> y el Feldespato son relativamente similares.

Los materiales más finos son el Caolín, el CaCO<sub>3</sub> precipitado y el opacificante.

Cabe resaltar la gran diferencia en granulometría entre los carbonatos de calcio natural y el precipitado.

Los análisis químicos fueron realizados en el equipo de Fluorescencia de rayos X Philips x'unique II.

En la tabla 14 se muestran los análisis químicos de las materias primas usadas durante este estudio.

ANALISIS QUIMICOS DE LAS MATERIAS PRIMAS DEL ESMALTE ERV

COMPONENTE	% DE ÓXIDOS														P.F.	TOTAL		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	ZnO	CuO	PbO	Cl			V <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Silice	0.03	0.06	0	0.3	99	0.54	0.01	0.02									0.15	99.95
Feldespató	0.07	0.01	0.8	9.9	68	17.62	0.04	3.59									0.19	99.84
CaCO <sub>3</sub> Natural	0.01	0.01	56	0	0	0.01	0.25										43.77	99.71
CaCO <sub>3</sub> Precipitado	0.06	0.02	54	0	0.1	0.05	0.91										44.16	99.73
Caolin	0.52	1.41	0	0.2	44	40.09	0.01	0.01									13.88	99.98
Opacificante	0.7	0.19	0.2	0	33	2.72	0.01	0.02	61.6	1.21							0.64	99.76
Wollastonita	0.25	0.02	46	0.3	51	0.66	0.5										0.65	99.95
Oxido de Zinc	0.01																0.17	99.84
Alumina Hidratada	0.01				0	64.56		0.2				100	0.01	0	0.01		35.18	99.97

## 6.0.2 Caracterización del esmalte ERV

En la tabla 15 se muestra el AS, DTP, Temperatura de sellado y la densidad del sólido para el esmalte ERV.

Tabla 15 Esmalte ERV.

Análisis	Valor reportado
Diámetro promedio de partícula ( $\mu$ )	3.19
% Masa de partícula < 0.5 $\mu$	---
Area superficial específica ( $m^2/gr$ )	3.9981
Densidad del sólido ( $gr/ml$ ) **	2.6756
Temperatura de sellado ( $^{\circ}C$ )***	1120
Temperatura de quemado ( $^{\circ}C$ )	1200

\*\* La densidad del sólido para el esmalte completo se determinó experimentalmente. En el apéndice 2 se muestra el procedimiento usado y los resultados.

\*\*\* La temperatura de sellado se determinó en un equipo Harrop.

El análisis químico se calcula a partir de la composición de la materia prima y resulta como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Composición del esmalte ERV.

Componente	Porcentaje
$Fe_2O_3$	0.16
$TiO_2$	0.19
$CaO$	9.1
$K_2O$	2.96
$SiO_2$	58.66
$Al_2O_3$	10.86
$MgO$	0.155
$Na_2O$	1
$ZnO$	2.64
$ZrO_2$	5.84
p.f	8.29
Total	99.864

---

En la figuras 18.a y 18.b se muestra los termogramas del cuerpo y el esmalte, en donde se observa que el esmalte y el sustrato cerámico poseen buena compatibilidad.

A temperaturas mayores de 700°C la pasta cerámica ya no sufre desgasificación, por otra parte el esmalte cerámico tiene una temperatura de sellado de 1120°C, por lo que permite que los gases liberados salgan libremente sin afectar al esmalte, sin el riesgo de que se genere desplazamiento del vidrio fundido y pueda originar el "crawling".

Figura 18.a DTA-TG de la pasta.

Figura 18.b DTA-TG del esmalte.

## 6.1 Comportamiento de los diferentes esmaltes generados al variar la relación de CaCO<sub>3</sub> precipitado-CaCO<sub>3</sub> natural

En la tabla 17 se muestra la variación en Diámetro promedio de partícula y área superficial de los esmaltes preparados variando la relación de carbonatos.

Tabla 17. Datos granulométricos de los esmaltes obtenidos

Formula	%CaCO <sub>3</sub> Precipitado	%CaCO <sub>3</sub> Natural	Ø Promedio (μ)	% masa<0.5%	AS (m <sup>2</sup> /gr)
I	100	0	3.366	11.5	3.9029
VIII	70	30	3.56	6.8	3.3158
V	50	50	3.857	12.4	2.9551
VII	30	70	3.843	12.7	2.9509
VI	10	90	4.058	10.6	3.4622
IX	0	100	4.575	9.6	3.5193

Nota: El esmalte I es el mismo que el ERV.

En la tabla 17 se observa como el esmalte que posee 100% de CaCO<sub>3</sub> precipitado presenta la mayor área superficial y el menor diámetro promedio de partícula de todos los esmaltes preparados.

Lo anterior es explicable, considerando que a diferencia del esmalte I, al resto de los esmaltes se les incorporó una cierta cantidad de CaCO<sub>3</sub> natural, y que el área superficial y diámetro promedio de partícula de CaCO<sub>3</sub> natural y del CaCO<sub>3</sub> precipitado son muy diferentes.

El diámetro promedio del CaCO<sub>3</sub> natural es 8.5 veces mayor que el del CaCO<sub>3</sub> precipitado, además el AS del CaCO<sub>3</sub> precipitado es 64 veces mayor que la del CaCO<sub>3</sub> natural.

Con el precedente anterior se esperaría que conforme se va incrementando el  $\text{CaCO}_3$  natural, el AS debe disminuir y el diámetro promedio de partícula debe subir, y esto ocurre para el tamaño de partícula, sin embargo para el AS solo se cumple hasta la relación 50:50 de  $\text{CaCO}_3$  natural/precipitado, después en la relación 30/70 el AS se estabiliza, y posteriormente empieza a subir hasta aproximarse a los valores que presenta el esmalte con 100% de  $\text{CaCO}_3$  precipitado.

Lo anterior posiblemente se deba a que el  $\text{CaCO}_3$  precipitado al ser muy fino tiende a aglomerarse, por lo que se dificulta su molienda, sin embargo presenta un área superficial específica alta, por lo que el esmalte I tiene un área superficial específica también alta, sin embargo al ir disminuyendo la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  precipitado, su aporte al área final disminuye y solo depende del  $\text{CaCO}_3$  natural que se muele para subir el AS del esmalte, en cambio cuando el 100% del  $\text{CaCO}_3$  es natural, entonces éste está en posibilidad de aportar finura, por lo que el AS del esmalte final se vuelve a incrementar.

Con referencia al diámetro promedio de partícula, éste muestra una tendencia definida a incrementarse conforme aumenta la incorporación del  $\text{CaCO}_3$  natural. Aquí puede surgir la siguiente inquietud, si el área superficial de ambos es cercana entonces porque el diámetro promedio del esmalte con 100% de  $\text{CaCO}_3$  natural es 36% mayor que el correspondiente para el  $\text{CaCO}_3$  precipitado. Una de las razones es que el AS del esmalte con  $\text{CaCO}_3$  precipitado sigue siendo mayor que el que tiene 100% de  $\text{CaCO}_3$  natural. Otra razón se puede encontrar al considerar la forma de las partículas, por una parte el  $\text{CaCO}_3$  precipitado tiene partículas en forma de agujas y el  $\text{CaCO}_3$  natural tiene partículas en forma rómbica.

El Sedigraph 5100 cuando determina el tamaño de partícula, se basa en el principio de sedimentación, y no considera la morfología de las partículas, así partículas en forma de agujas de diámetro igual a una partícula en forma de rombo, sedimentan más lentamente que éstas últimas y aparentarían ser más finas, y por lo tanto tener menores diámetros, en cambio los rómbicos sedimentarán más rápidamente, por lo tanto aparentarían tener un diámetro mayor. Figura 19 y 20.

Para evitar confusiones causadas por la existencia de dos materiales muy diferentes en un esmalte dado, se recurre al análisis de AS, donde se puede comparar la finura con más objetividad.

En esmaltes constituidos con los mismos materiales, es posible comparar el diámetro promedio de partícula directamente y el análisis del AS, complementará la información obtenida. Las condiciones reológicas del esmalte se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Condiciones reológicas de los esmaltes de la Etapa I.

Esmalte	Densidad (gr/ml)	T. espejo (min)	Viscosidad (seg. Marriot)
I	1.773	8	26
VIII	1.771	7	25.5
V	1.774	6	26
VII	1.7773	7	25
VI	1.770	8	276
IX	1.770	7	26.4

Como se puede observar la densidad de los diferentes esmaltes se mantiene muy constante, lo cual es importante ya que durante su aplicación permite el control del peso aplicado a la pieza.

Para lograr las viscosidades de la tabla 18 fue necesario agregar entre 19-22% de material recuperado a los esmaltes del VIII al VI, y además agregar diferentes defloculantes. El esmalte recuperado tiene las mismas características del esmalte ERV, solo su viscosidad es menor.

Para lo anterior se hicieron molinadas de 200 gr. de material, a las cuales se les agregó esmalte de recuperación para cumplir con la formulación establecida en todos los esmaltes involucrados.

El parámetro de control\*\* para la molienda fue mantener el residuo en malla 325 entre 0.25 y 0.58 %.

En la tabla 19 se muestran los residuos de cada esmalte, así como el tiempo de molienda necesario para obtener un residuo adecuado.

Tabla 19. Residuo y tiempo de molienda

Esmalte	% Malla 325	Tiempo de molienda (min.)
I	0.58	14
VIII	0.33	13.5
V	0.57	14
VII	0.42	13.5
VI	0.24	13.5
IX	0.54	14

\*\*El criterio anterior se decidió, tomando como referencia los requisitos de una planta productiva.

Con respecto a la distancia que escurrieron los esmaltes en un plano inclinado "viscosímetro" después de ser quemados se obtuvo lo descrito en la tabla 20.

Tabla 20. Distancia escurrida por los esmaltes durante la cocción.

Formulación	Relación: %CaCO <sub>3</sub> prec. / %CaCO <sub>3</sub> natural.	Distancia escurrida en viscosímetro (cm)
I	100/0	3.8
VIII	70/30	3.7
V	50/50	3.6
VII	30/70	3.6
VI	10/90	3.0
IX	0/100	2.3

La tabla 20 muestra que existe una tendencia bien definida con respecto a la fusibilidad. De acuerdo a esto se establece que la presencia de CaCO<sub>3</sub> precipitado favorece el escurrimiento del vidrio fundido, así el esmalte que posee la mayor cantidad de CaCO<sub>3</sub> precipitado, muestra la mayor distancia de esmalte escurrido durante la fusión.

Con referencia a la tensión superficial del esmalte ERV, esta se puede estimar por el método aditivo.<sup>3, 6</sup> En la tabla 21 se muestran los resultados de los esmaltes con 100% de CaCO<sub>3</sub> precipitado (I) y con 100% de CaCO<sub>3</sub> natural (IX).

Tabla 21. Tensión superficial de los esmaltes de la Etapa I.

Esmalte	Tensión superficial <sup>8</sup> a 900°C Dinas/cm	Tensión superficial <sup>8</sup> a 1200°C Dinas/cm
I	382	370
IX	382	370

Como se puede observar en la tabla 21 el valor de la tensión superficial permanece igual para los esmaltes extremos en composición, lo cual resulta entendible ya que ambos carbonatos de calcio (precipitado y natural) tienen composición similar.

Si consideramos las mediciones cualitativas de tensión superficial de los esmaltes, se pueden analizar los ángulos de contacto entre el esmalte y el sustrato, además del área de expansión del esmalte fundido. En la tabla 22 se muestran los ángulos de contacto y las áreas de expansión.

Tabla 22. Angulos de contacto y Areas de expansión del botón de esmalte

Formulación	Angulo de contacto (grados)	Area de expansión (mm <sup>2</sup> )
I	64	850
VIII	68	844.5
V	64	881
VII	67	820
VI	66	878
IX	70	872

Como se puede observar, todos los ángulos de contacto de los esmaltes preparados son menores de 90° por lo que se considera que tienen un buen poder para mojar al sustrato.

Por otra parte no se observa una diferencia muy marcada en el área de expansión de los botones de esmalte analizados.

En esta etapa, el esmalte I es el único que presenta "crawling", dicho esmalte posee mayor área superficial, por lo tanto es el más fino, además es el que presenta mayor distancia de escurrimiento en el "viscosímetro" con 3.8 cm.

La finura no necesariamente determina el grado de escurrimiento de un esmalte, ya que el esmalte IX tiene un área superficial de  $3.5 \text{ m}^2/\text{gr}$ , la cual es muy próxima al área superficial del esmalte I, sin embargo su escurrimiento durante la cocción es solo de 2.3 cm.

Lo anterior indica que el escurrimiento de los esmaltes fundidos depende del contenido de  $\text{CaCO}_3$  precipitado, a mayor contenido de éste mayor distancia de escurrimiento.

Por otra parte, la tensión superficial de los esmaltes involucrados es muy similar entre sí, según lo muestran los ángulos de contacto, y ésta resulta alta con respecto a lo recomendado en bibliografía ( $330 \text{ Din/cm}$ ), según lo muestra el valor de tensión superficial calculado ( $370 \text{ Din/cm}$ ).

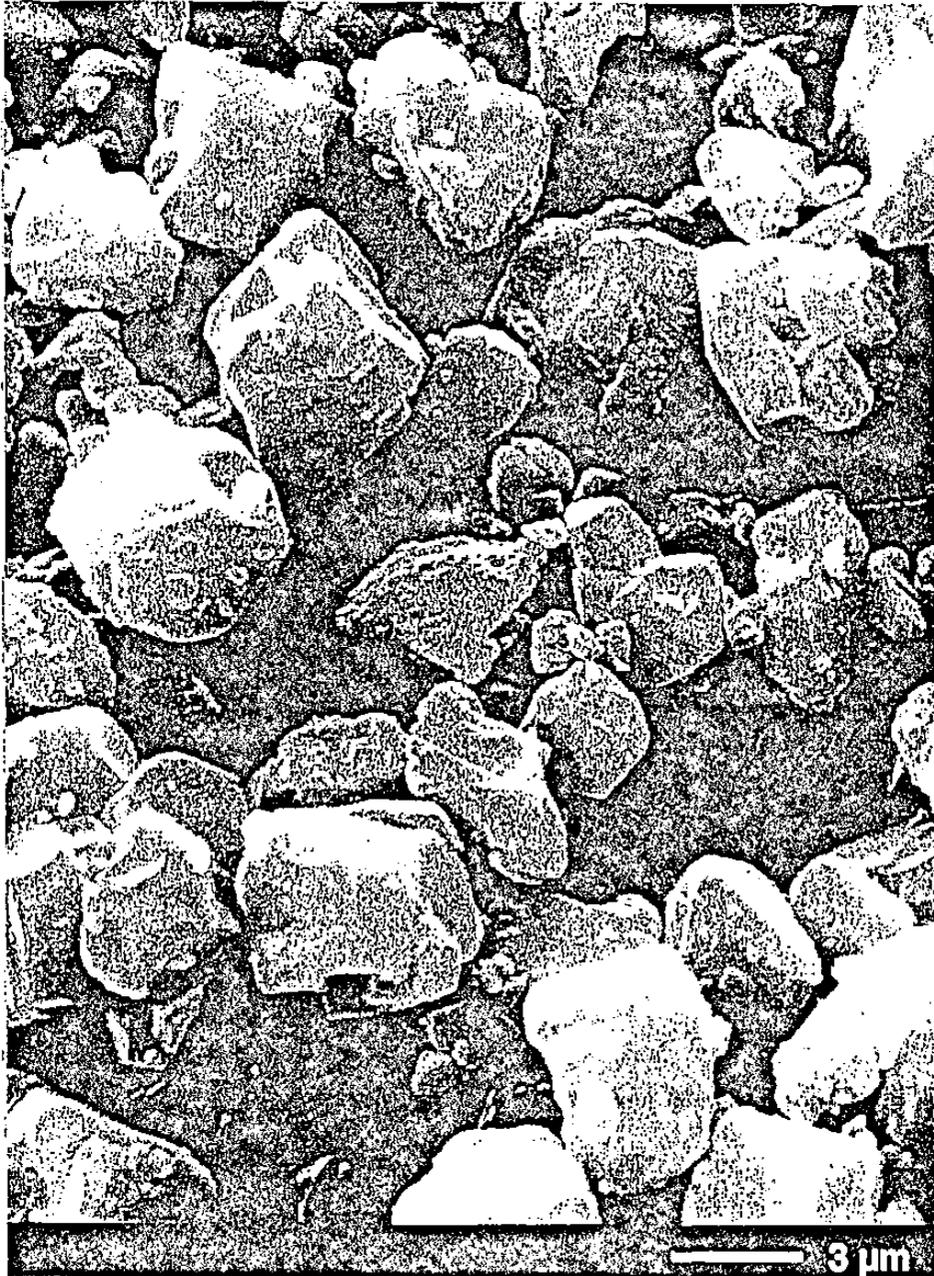
Figura 19. Microfotografía del  $\text{CaCO}_3$  precipitado.



Precarb 205, PCC



Figura 20. Microfotografía del  $\text{CaCO}_3$  natural.



## 6.2 Efecto del grado de molienda de un esmalte sobre la aparición de “crawling”

Como resultado de la etapa anterior en las siguientes etapas de este estudio se utilizó el esmalte I o ERV, el cual presenta más tendencia a cortar.

A continuación en la tabla 23 se muestran los resultados de la molienda del esmalte ERV, el cual se sometió a 5 períodos de molienda distintos.

Tabla 23 Molienda del esmalte ERV.

Tiempo de molienda (minutos)	Tamaño de partícula promedio ( $\mu$ )	AS ( $m^2/gr$ )
8	3.559	3.5992
10	3.525	3.6725
12	3.448	3.7532
16	3.192	4.0526
18	3.073	3.9346

Al aumentar el tiempo de molienda los diámetros promedio de partícula de los diferentes esmaltes disminuyen y el área superficial específica se incrementa.

Las áreas superficiales se muestran en el apéndice 4, en él aparecen las curvas de DTP y AS de todo el estudio. Los valores de As reportados en la tabla 23. son valores corregidos. Lo anterior se decidió porque el equipo utilizado es calibrado con una kaolinita estándar cuya área superficial específica es de  $16 m^2/gr$ , como los esmaltes en estudio tienen áreas superficiales específicas menores a  $5 m^2/gr$ , entonces se tomó como referencia al esmalte ERV, de manera que en todas las etapas del estudio se corre un testigo del ERV, si el valor de éste difiere del valor establecido en la etapa 6.1, entonces todos los resultados son corregidos según corresponda.

En la tabla 24 se muestran los valores del área superficial del esmalte ERV.

Tabla 24. Area superficial específica del ERV

Número de corrida	AS (m <sup>2</sup> /gr)	COEF de Correlación
1	3.9029	9.9902X10 <sup>-1</sup>
2	3.9981	9.92X10 <sup>-1</sup>
3	3.8939	9.9835X10 <sup>-1</sup>

El valor del área superficial específica de la corrida 1 fue tomado como referencia.

Enseguida se muestran, en la tabla 25 los residuos en cono Bayer para los esmaltes.

Tabla 25. Residuos en cono Bayer

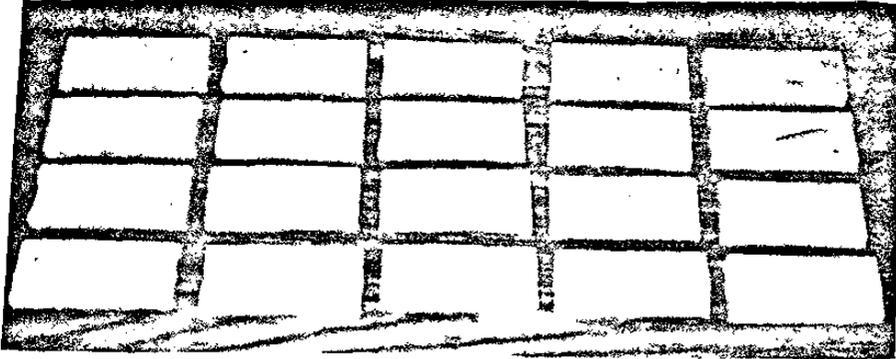
Tiempo de molienda (min)	Residuo en cono Bayer (rayas)
8	0.7
10	0.7
12	0.3
16	0.14
18	0.0

En la preparación de los esmaltes mencionados se mantuvo constante la densidad (1.77gr/ml), así como la cantidad de aditivos agregados y el peso de esmalte aplicado (27 gramos por placa).

Reológicamente se puede decir que al aumentar el grado de molienda, el tiempo de espejo tiende a incrementarse.

En la figura 21 se muestra como los esmaltes se mantienen sin cortar, a excepción del esmalte más molido (18 min.).

Figura 21 Placas con esmalte de diferente grado de molienda.



De la figura 21 se tiene que cuando un esmalte se muele hasta cero rayas en las mismas condiciones del esmalte ERV, éste presentará indicio de "crawling".

En la figura 21 también se observa que a menor molienda se presentan puntos en la superficie del esmalte, los cuales disminuyen al subir la molienda. El brillo y tersura se incrementan al subir el grado de molienda de los esmaltes.

### 6.3 Efecto del espesor sobre el “crawling” de un esmalte.

Los resultados de esta sección se basan en la utilización de los esmaltes preparados en la sección 6.2.

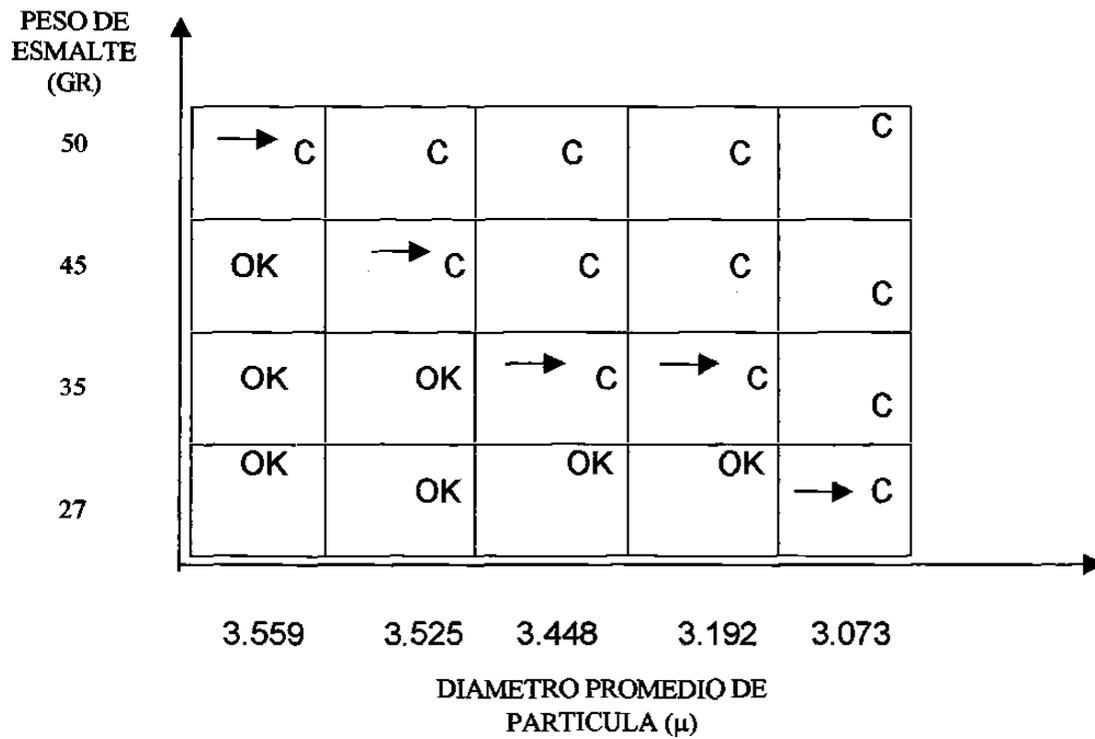
En la tabla 26 se muestran los espesores aplicados sobre placas de prueba, así como el peso de esmalte aplicado.

Tabla 26.  
Espesores y peso de esmalte aplicado

TIEMPO DE MOLIENDA (MINUTOS)	ESPESORES (MILESIMAS DE PULGADA)			
	8	54	63	78
10	56	66.5	80	86.5
12	55	65	76	83
16	58.5	66	80.5	85
18	56	68	78	88
Peso Aplicado (gr)	27	35	45	50

En la figura 22 se muestra cual fue el comportamiento del esmalte al variar el grado de molienda y el espesor de esmalte aplicado con respecto al “crawling”.

Figura 22 .Influencia conjunta de molienda y espesor del esmalte aplicado.



Donde:

OK = Ausencia de "crawling".

→ C= Tendencia a cortar.

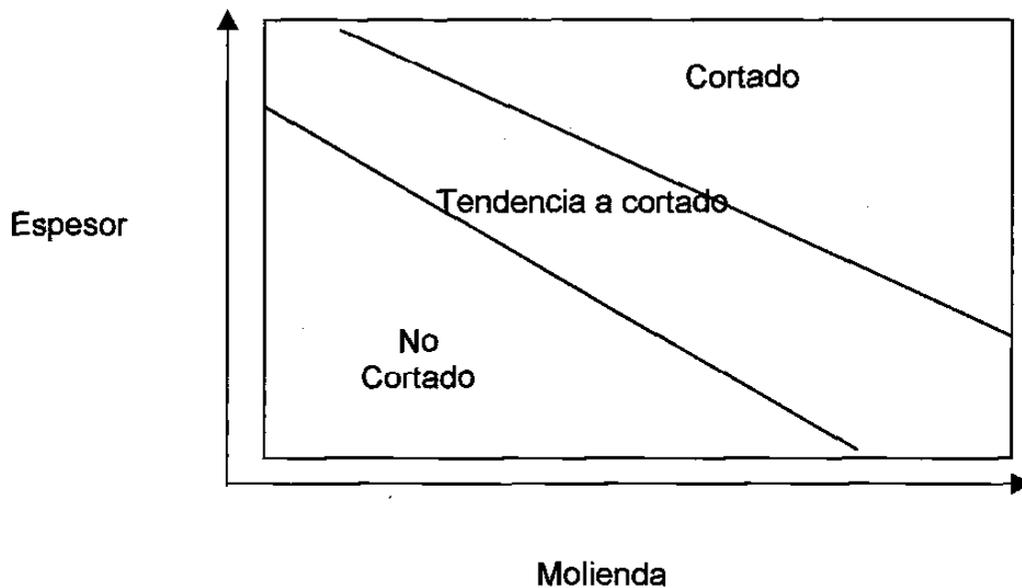
C= presencia de "crawling".

En la figura 23 se muestran las placas esmaltadas.

Figura 23. Efecto conjunto del espesor y la molienda sobre el "crawling".

Si se clasifica de una manera arbitraria el grado de "crawling" del esmalte en cada una de las placas de la figura 23, pueden establecerse tres áreas principales: donde no hay "crawling", donde hay tendencia a "crawling", y donde hay "crawling". En la figura 24 se muestran las tres áreas descritas.

Figura 24  
Clasificación del grado de "crawling"



En la figura 24 se observa como se establecen tres zonas. La zona de "crawling" caracterizada por un alto grado de molienda y alto espesor de la capa de esmalte.

Cuando los esmaltes aplicados sobre placas de laboratorio, tienen espesores menores a 58.5 milésimas de pulgada, el grado de molienda no le afecta significativamente. Sin embargo cuando los espesores son mayores de 83 milésimas de pulgada, y el grado de molienda es bajo, existe tendencia al "crawling" y si los esmaltes están muy molidos, éstos desarrollan "crawling".

#### 6.4 Influencia del ZnO en el "crawling".

Al incrementar el % de ZnO en la formulación del esmalte ERV, se esperaría que el área superficial se incremente, dado que el ZnO es un material relativamente fino, sin embargo esto no se presentó.

En la tabla 27 se muestra los diámetros promedio de partícula y las áreas superficiales de los esmaltes, así como su densidad de aplicación.

Los tiempos de molienda se mantuvieron constantes en 14 minutos, además los aditivos y espesores de aplicación también se mantuvieron constantes.

Tabla 27. Características del esmalte de la Etapa 4.

Nomenclatura	%ZnO en formulación	Ø de Partícula (μ)	AS (m <sup>2</sup> /gr)	densidad de aplicación (gr/ml)	Escurrimiento en plano inclinado (cm)
Z1	1	4.307	3.74	1.77	2.5
Z3	3	3.867	4.05	1.77	2.9
Z4	4	4.136	3.9	1.77	2.4
Z6	6	3.894	3.75	1.77	2.3
Z8	8	3.773	4.0729	1.769	2.1

Como se observa en la tabla 27 no hay incremento substancial en el AS al subir el contenido de ZnO. En el escurrimiento solo el Z3 es diferente, los demás permanecen muy próximos entre sí.

Ninguno de los esmaltes presentó "crawling" durante la cocción.

**6.5 Resultados de variar la proporción de CMC y Peptapon, manteniendo un contenido de goma constante.**

En esta sección del estudio se mantuvo constante la cantidad de goma en 0.21% entre la MCM (0.16%) y el Peptapon (0.05%).

En ninguna de las formulaciones se presentó "crawling", lo cual indica que un contenido de goma de 0.21% es relativamente bueno para el esmalte ERV.

En la tabla 28 se muestra los parámetros de molienda de cada esmalte.

Tabla 28. Parámetros de molienda.

Nomenclatura	CMC	Peptapon	Diámetro promedio ( $\mu$ )	AS ( $m^2/gr$ )
XX	0.21	0	3.122	4.39
XXII	0.16	0.05	3.187	4.45
XXV	0.10	0.11	3.195	4.1067
XXIV	0.05	0.16	3.105	4.27
XXI	0.0	0.21	3.956	4.78

Con la diferente relación de gomas se ven afectados la viscosidad y el tiempo de espejo del esmalte, como se muestra en la tabla 29.

Tabla 29. Reología de los esmaltes con diferente cantidad de goma.

%CMC	%Peptapon	$\rho$ (gr/ml)	$v$ (cps) 5rpm	T espejo (Min.)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
0.21	0	1.768	1168	10	28
0.16	0.05	1.77	1192	9	28
0.10	0.11	1.771	768	8	28
0.05	0.16	1.771	696	6	28
0	0.21	1.77	592	7	28

En la tabla 29 se observa que en general al incrementar el contenido de goma, la viscosidad de la suspensión de esmalte y el tiempo de espejo suben, a una densidad y temperatura dada.

### **6.6 Influencia de la cantidad de goma, grado de molienda y espesor del esmalte aplicado, sobre la aparición del “crawling”.**

Los resultados de la molienda de los 4 esmaltes preparados se muestran en la tabla 30.

Tabla 30.

Diámetro promedio de Partícula y Area superficial específica.

Nomenclatura	Ø prom. De Partícula ( $\mu$ )	AS ( $m^2/gr$ )
0.R	3.22	4.485
1R	3.342	4.1
0.5R	3.688	3.31
1.5R	4.181	3.37

En la tabla 30 se muestra como al disminuir el tamaño promedio de partículas se incrementa el área superficial específica.

En la tabla 31 se muestra el residuo en malla 325 y el residuo en cono Bayer.

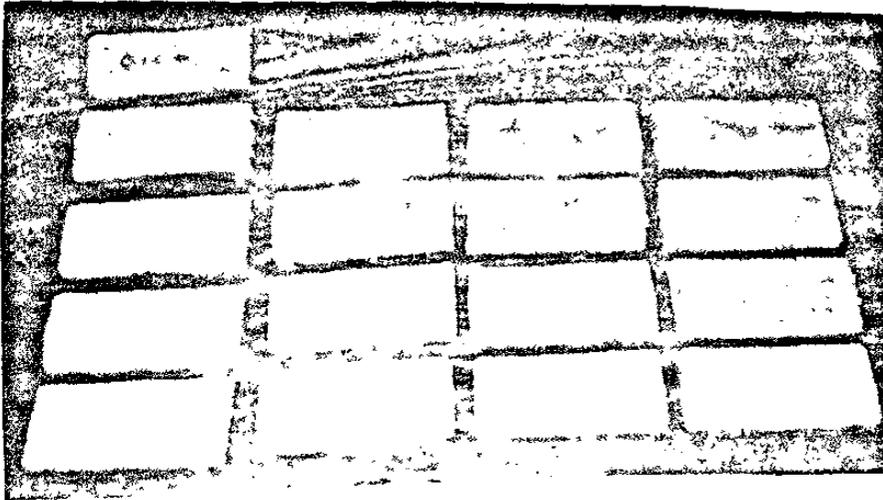
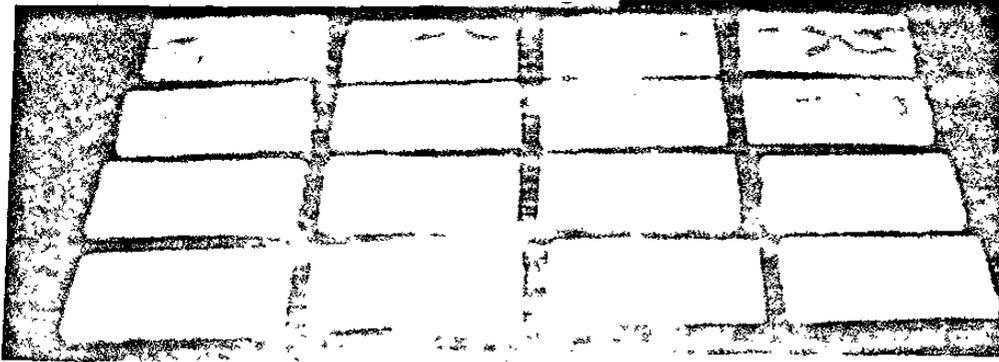
Tabla 31. Residuo en cono Bayer y en malla 325.

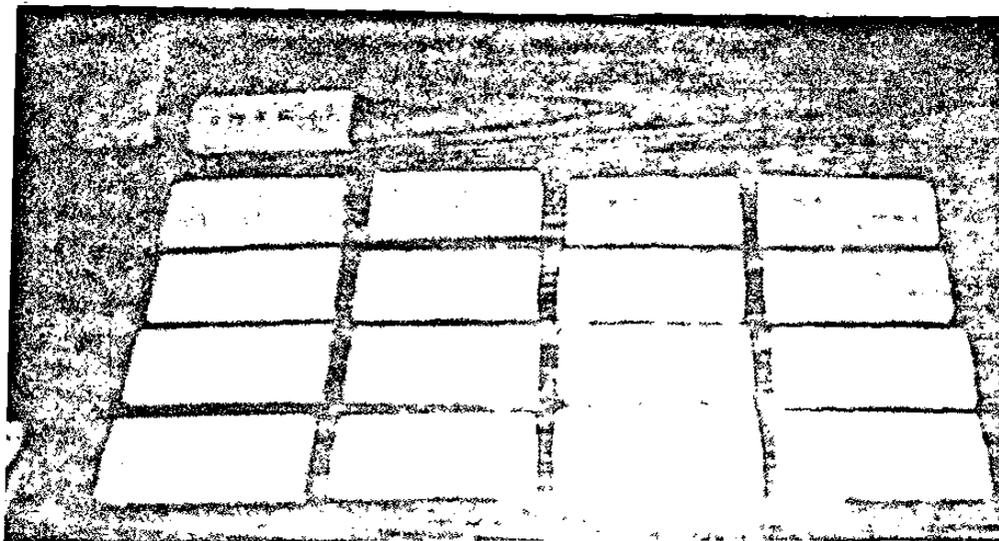
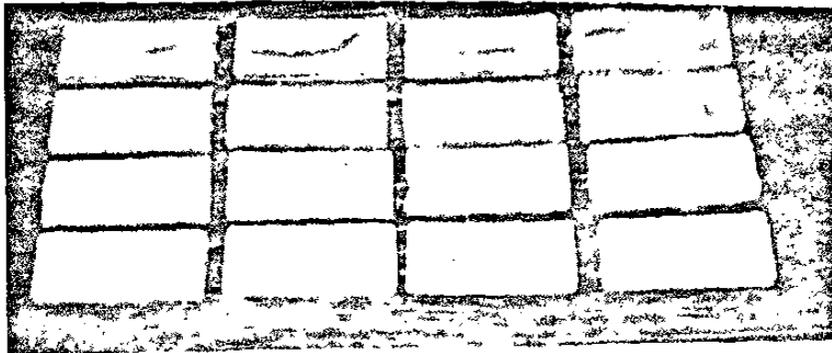
Nomenclatura	%Residuo en malla 325	Residuo en Cono Bayer (rayas)
0R	0.016	1/16
1R	0.25	1/2
0.5R	0.22	1/4
1.5R	0.6	3/4

Como se puede observar el residuo en malla 325 no siempre es un fiel indicativo de la finura de los esmaltes.

Por ejemplo, el residuo en malla 325 indica que el esmalte 1R es más grueso que el esmalte 0.5R, sin embargo resulta que éste último tiene un diámetro promedio mayor que el correspondiente al esmalte 1R. Lo mismo se presenta si se analiza el área superficial específica.

En la figura 25 se muestra como se comportan los esmaltes a diferente grado de molienda, cantidad de goma y espesor de esmalte aplicado.





Si agrupamos cada una de las placas producidas y las clasificamos de acuerdo al grado de "crawling" en las categorías de: ausencia de "crawling" (OK), tendencia a "crawling" (  $\rightarrow$  C ) y "crawling" ( C ), resulta lo que se muestra en la figura 26.

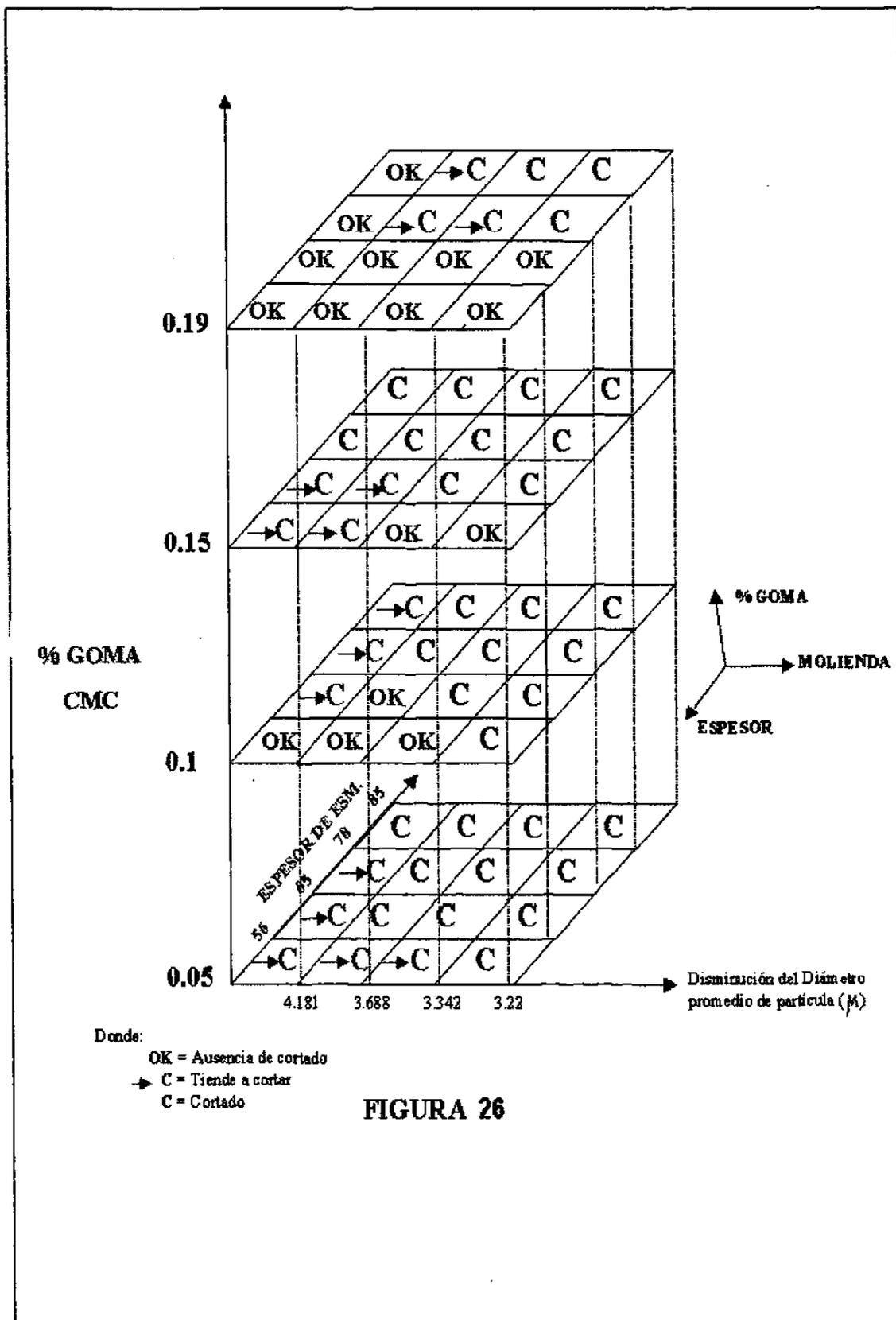


FIGURA 26

De la figura 26 se deduce que para el esmalte ERV, cualquiera que sea la cantidad de goma usada, el esmalte más molido y con mayor espesor, siempre corta.

Los esmaltes más molidos, pero aplicados en espesores más delgados, dejan de cortar conforme se incrementa la cantidad de goma.

Los esmaltes menos molidos y aplicados en capas delgadas, solo cortan cuando se utiliza poca goma (0.05%), pero se corrigen rápidamente con la adición de más goma.

El esmalte más grueso granulométricamente, pero de espesor de aplicación más delgado no corta en ningún caso, solo tiene tendencia a cortar cuando el porcentaje de goma usada es muy baja, sin embargo se corrige con el aumento de la misma.

Todos los esmaltes independientemente de su grado de molienda se ven favorecidos por el incremento de goma y con la disminución de los espesores de aplicación.

En forma general el "crawling" se ve disminuido al incrementar la goma, disminuir el espesor de aplicación y disminuir el grado de molienda.

## **CAPITULO 7**

## **CONCLUSIONES**

## **CAPITULO 7.**

### **CONCLUSIONES.**

A) En relación al estudio de esmaltes con diferentes proporciones de  $\text{CaCO}_3$  precipitado- $\text{CaCO}_3$  natural, se tiene que el esmalte con 100% de carbonato de calcio precipitado tiene alta tendencia al "crawling", lo anterior puede verse favorecido por poseer un escurrimiento mayor durante la cocción, lo que indica que funde a temperatura inferior al resto de los esmaltes, cuyo contenido de  $\text{CaCO}_3$  precipitado es menor. Lo que sugiere que dicho esmalte, permanece un mayor tiempo líquido durante la cocción, lo cual sumado a su tensión superficial, relativamente alta, ocasiona que si existen pequeñas fallas de adherencia al cuerpo, el vidrio durante su fusión se retraerá sobre sí mismo y generará "crawling". Además el esmalte ERV posee mayor área superficial, lo que sugiere una mayor demanda de ligante con respecto a los otros esmaltes, y sin embargo en la etapa I, se uso la misma cantidad para todos, por lo que se sugiere el uso de una mayor cantidad de gomas.

B) Con respecto a la molienda, cuando se incrementa ésta y se aplican capas delgadas de esmalte no se presenta "crawling", sin embargo cuando se incrementa la capa de esmalte la tendencia a cortar sube.

C) En referencia al  $\text{ZnO}$ , este no muestra gran influencia en el "crawling" en los porcentajes utilizados en este estudio, los cuales a su vez están muy por encima de los usados en producción.

D) La relación de gomas (CMC-Peptapon), no afecta al "crawling" siempre y cuando el contenido total resulte adecuado en un esmalte dado.

E) Los parámetros que más afectan la presencia de “crawling” en los esmaltes son: la cantidad de goma, el grado de molienda y el espesor de aplicación.

La disminución del “crawling” se favorece aumentando la goma y disminuyendo el grado de molienda y la capa de espesor de esmalte aplicado.

La disminución del grado de molienda produce esmalte con menos brillo y con defectos superficiales (puntos), en cambio un esmalte más molido genera un mayor brillo y tersura, sin embargo favorece al “crawling”. La recomendación es incrementar el contenido de goma a esmaltes molidos que produzcan un buen acabado y estudiar la manera de mejorar la reología de estas suspensiones, ya el alto contenido de goma produce esmaltes más viscosos y de difícil aplicación.

F) El esmalte ERV tiene alta tensión superficial (370 dinas /cm) con respecto al recomendado (300 dinas /cm), por lo que se sugiere introducir a su formulación materiales que permitan bajar este valor.

G) El estudio de la aplicación de diferentes espesores de esmalte permite observar la susceptibilidad de un esmalte a cortar, por lo que se recomienda utilizar este método para el desarrollo de nuevos esmaltes con baja incidencia de este defecto.

H) Considerando la dificultad para obtener la viscosidad y tensión superficial de esmaltes durante su fusión, se recomienda trabajar en el desarrollo de métodos más accesibles.

## **REFERENCIAS**

## **REFERENCIAS.**

1. MARI A. Eduardo, "Los Materiales Cerámicos", Librería Edit. ALSINA, Buenos Aires, Argentina, 1988, pp 6-10.
2. DANIELSON, R. R., "The Crawling of Glazes", Ceramic Bulletin, Vol. 33, No. 3, 1954 ,pp 73-75.
3. VILLA, C. B., DINGER D. R., FUNK J. E., "A Spreadsheet Program to Predict Glaze Compositions, I", Interceram. Vol.46, No.5, 1997,pp 303-307
4. GALINDO RENAUF RAFAEL ,Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimento y revestimiento cerámicos .Colorobbia. Primera edición, Ed. Faenza Editrice Ibérica S.L. España 1994, pp 139-178.
5. MUKHERJI S. K., MACHHOYA B. B., SAVSANI R. M AND DAN T. K., "Crawling -a Serious Defect in Matured Glaze", Industrial Ceramics, Volume 13. No. 2, 1993, pp 74-79.
6. VILLA, C. B., DINGER D. R., FUNK J. E., "A Spreadsheet Program to Predict Glaze Compositions, I", Interceram. Vol.46, No.5, 1997,pp 425-429.
7. Mukherji s. K. AND DAN T. K., "Defects in Sanitary Wares-a Case Study", Industrial Ceramics Volume 12, No. 1, 1992, pp 14-20.
8. MONZO FUSTER M., NAVARRO ENRIQUE Y DE LA TORRE EDUARDO J., "Defectos de los Productos de Monococción IV Defectos en el Desarrollo del Esmalte ", Técnica Cerámica, No. 167, pp 458-467.

9. SACMI, "Tecnología de Fabricación de Azulejos", 1986, pp XI-47, XI-48.

10. RODRIGO J. L., SAN MIGUEL F. et al, "Estudio del Origen y Variables de las que Depende el Retirado en Baldosas Cerámicas de Monococción para pavimento y Monococción porosa", 38 Congreso Brasileño de Cerámica, 1994.

11. CAPUCCI V., "Faults of the Glaze", International Ceramic Journal, No. 59, July 1993, pp 14-22.

12. TAYLOR J. R. AND A. C. BULL, "Ceramics Glaze Technology", Pergamon Press, Great Britain, 1986, pp 227-229.

13. REISING, J. A., "Zinc Oxide and Crawling of Glazes", Ceramic Bulletin, Vol. 41, No. 8, 1962, pp 497-499.

14. NORTON F. H., "Cerámica Fina Tecnología y Aplicaciones", Ediciones OMEGA, Barcelona, 1975, pp 185-200.

15. E. SANCHEZ, M. F. GAZULLA, V. SANZ, E. MONFORT, "Carboxymethylcellulose used in Ceramic Glazes: Chemical Characterization", International Ceramics Journal, Octubre 1998, pp 66-73.

16. SANCHEZ E., SANZ V., BOU E., MONFORT E., "Carboxymethylcellulose used in Ceramic Glazes: II Physical Characterization", CFIVER. DKG 75 1998, No. 6, pp 30-34.

17.MAGRINI F., FERRARI R., P. BRUNETTI, "Papel de la Viscosidad y de la Tensión superficial en el Proceso de Cocción de las Cubiertas y de los esmaltes Cerámicos", Cerámica Información, Enero 1981, No. 80, pp 588-594.

18.AMOROS J.L ., NEGRE F., MORENO A. Y ENRIQUE J., "Desarrollo de Burbujas en Esmaltes (I). Causas y Determinación de su Contenido en Esmaltes Cerámicos", Instituto de Tecnología Cerámica, Técnica Cerámica No. 179, pp 658-661.

19 Merck Index.11ª edición USA, 1989, pp 9459.

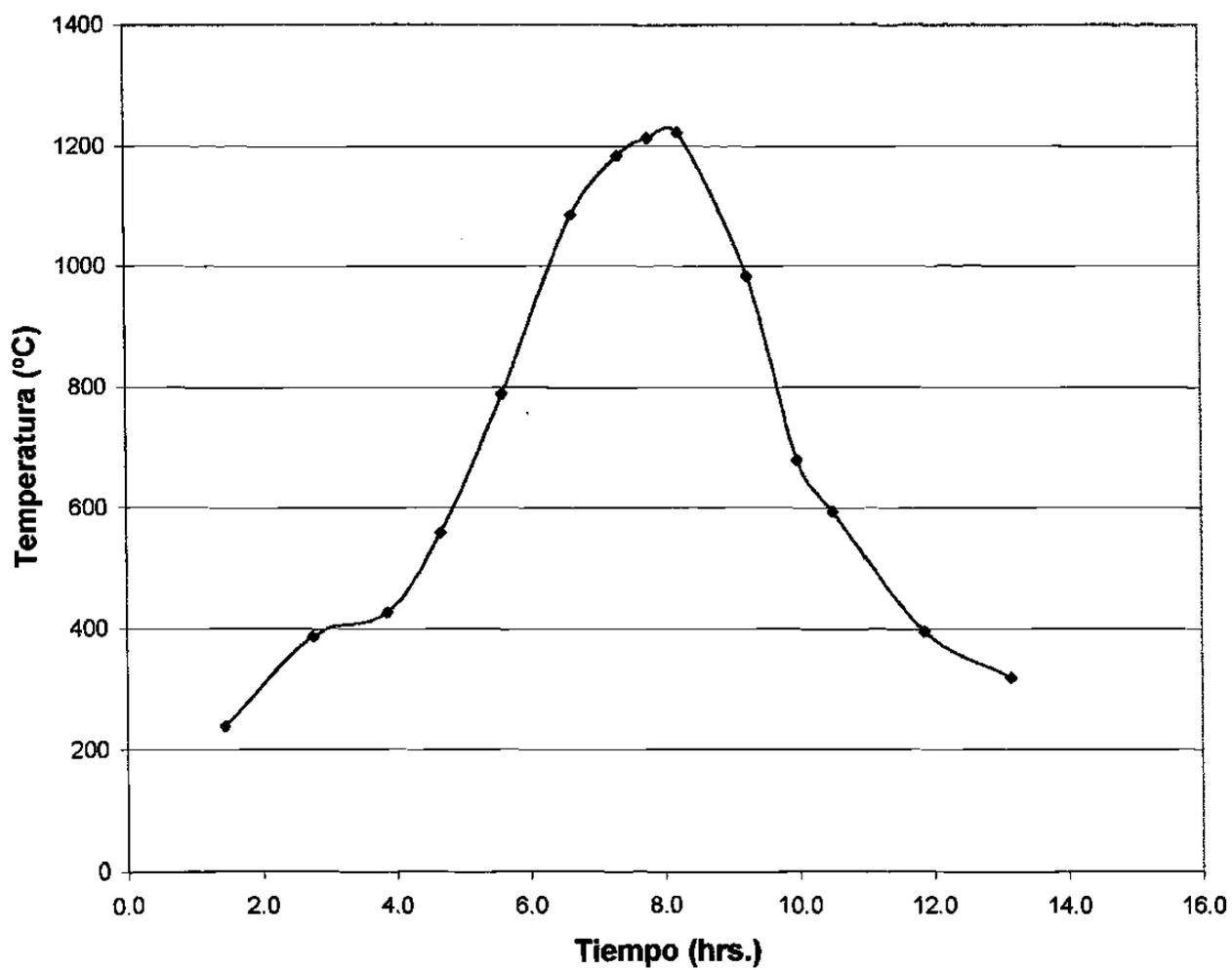
20 – Standard Test Method for Specific Gravity of Fired Ceramic Whiteware Materials. C 329-88.

## **APENDICES**

## APENDICE 1.

A continuación se muestra la curva de quemado del horno usado durante el presente estudio.

### CURVA DE QUEMADO DEL HORNO



## APENDICE 2:

### Determinación Experimental de la densidad de Sólido del Esmalte.

El objetivo de esta determinación fue obtener experimentalmente la densidad del sólido para el esmalte ERV, debido a que este dato es importante para determinar su DTP y para obtener una ecuación que permita realizar los ajustes de densidad de las suspensiones del esmalte.

#### Procedimiento:

- 1.- Pesar un picnómetro vacío.
- 2.- Agregar aproximadamente 10 gramos de sólido seco a analizar.
- 3.- Agregar Tolueno hasta la mitad del picnómetro.
- 4.- Aplicar vacío durante 30 minutos.
- 5.- Aforar el picnómetro con Tolueno.
- 6.- Registrar el peso del picnómetro con tolueno y sólido.

#### CALCULOS:

$$V_{PIC} = V_{ESM} + V_{TOLUENO}$$

$$V_{ESM} = V_{PIC} - V_{TOLUENO}$$

$$V_{ESM} = V_{PIC} - M_{TOLUENO} / \rho_{TOLUENO}$$

$$\rho_{ESM} = M_{ESM} / V_{ESM}$$

Donde:

$V_{PIC}$  = volumen del picnómetro (ml).

$V_{ESM}$  = volumen de esmalte sólido (ml).

$V_{TOLUENO}$  = volumen de tolueno (ml).

$M_{TOLUENO}$  = masa de tolueno (gr).

$\rho_{\text{TOLUENO}}$  = densidad del tolueno (gr/ml)

$\rho_{\text{ESM}}$  = densidad del esmalte sólido (gr/ml).

$M_{\text{ESM}}$  = masa de esmalte (gr).

$V_{\text{ESM}}$  = volumen de esmalte sólido (ml).

### RESULTADOS:

$\rho_{\text{TOLUENO}} = 0.8616 \text{ gr/ml @ } 24^{\circ}\text{C (19)}$ .

Tabla 32. Datos para determinar la densidad de sólido del ERV.

Masa del Sólido (gr)	Volumen del picnómetro (cc)	Masa del Tolueno (gr)	Volumen esmalte (ml)	Densidad del esmalte sólido (gr/ml)
9.9479	49.668	39.5896	3.719	2.6748
10.1177	49.813	39.6604	3.781	2.6752
10.0345	50.114	39.9484	3.7486	2.6768

La densidad promedio del sólido de esmalte es de 2.6756 gr/ml.

Conclusión:

- Durante este trabajo se utilizó el valor de 2.6756 gr/ml como la densidad del sólido para el esmalte ERV.

### APENDICE 3.

Contenido de sólidos y ajuste de densidades de suspensiones de esmalte.

El objetivo de esta determinación es obtener una ecuación que permita determinar la relación existente entre el contenido de sólidos de un esmalte y la densidad en suspensión, además de obtener una relación matemática que permita realizar el ajuste de densidades de suspensiones.

A) Relación entre el contenido de sólidos y la densidad de suspensiones:

Partiendo del concepto básico de densidad, se tiene:

$$\rho = \text{masa} / \text{volumen} \quad (1)$$

Para una suspensión:

$$\rho_{\text{sus}} = (m_{\text{sol}} + m_{\text{agua}}) / (V_{\text{sol}} + V_{\text{agua}}) \quad (2)$$

considerando la densidad del agua como 1, entonces:

$$\rho_{\text{sus}} = (m_{\text{sol}} + m_{\text{agua}}) / ((m_{\text{sol}}/\rho_{\text{sol}}) + m_{\text{agua}}) \quad (3)$$

$$\rho_{\text{sus}} (m_{\text{sol}}/\rho_{\text{sol}}) + \rho_{\text{sus}} (m_{\text{agua}}) = (m_{\text{sol}} + m_{\text{agua}}) = m_t \quad (4)$$

$$\rho_{\text{sus}} (m_{\text{sol}}/\rho_{\text{sol}}) + \rho_{\text{sus}} (m_t - m_s) = m_t \quad (5)$$

$$(m_{\text{sol}}/\rho_{\text{sol}}) + m_t - m_s = m_t/\rho_{\text{sus}} \quad (6)$$

$$m_{\text{sol}} (1/\rho_{\text{sol}} - 1) = m_t (1/\rho_{\text{sus}} - 1) \quad (7)$$

$$m_{\text{sol}} / m_t = (1/\rho_{\text{sus}} - 1) / (1/\rho_{\text{sol}} - 1) \quad (8)$$

$$m_{\text{sol}} / m_t = ((1 - \rho_{\text{sus}}) / \rho_{\text{sus}}) * (\rho_{\text{sol}} / (1 - \rho_{\text{sol}})) \quad (9)$$

$$m_{\text{sol}} / m_t = ((1 - \rho_{\text{sus}}) / \rho_{\text{sus}}) * (\rho_{\text{sol}} / (1 - \rho_{\text{sol}})) \quad (10)$$

Donde:

$V_{sus}$  = volumen de la suspensión de esmalte (ml).

$V_{agua}$  = volumen de agua contenida en la suspensión de esmalte (ml).

$V_{sol}$  = volumen del sólido (ml).

$M_T$  = masa de la suspensión (gr).

$M_{sol}$  = masa del sólido (gr).

$m_{agua}$  = masa de agua (ml).

$\rho_{sol}$  = densidad del sólido (gr/ml)

$\rho_{sus}$  = densidad de la suspensión de esmalte (gr/ml).

El porcentaje de sólidos contenidos en una suspensión de esmalte resulta:

$$\% \text{ de sólidos} = m_{sol} / m_t * 100 = ((1 - \rho_{sus}) / \rho_{sus}) * (\rho_{sol} / (1 - \rho_{sol})) * 100$$

como la  $\rho_{sol}$  para el esmalte es de 2.6756 gr/ ml, entonces la ecuación 10 queda como sigue:

$$\% \text{ de sólidos} = (1 - \rho_{sus}) / \rho_{sus} * 159.7 \quad (11)$$

la ecuación 11 fue la que se empleo durante este estudio para determinar el contenido de sólidos contenidos en los esmaltes.

B) ajuste de densidades de suspensiones:

Uno de los parámetros importantes a controlar durante este trabajo es el contenido de sólidos presentes en una suspensión.

Lo anterior se asegura manteniendo constante la densidad de trabajo constante en un valor de 177 gr /ml.

El ajuste de densidades se hizo utilizando la ecuación que se deduce a continuación.

Partiendo de una suspensión con densidad dada conocida denominada densidad actual ( $\rho_a$ ), para generar una suspensión de densidad deseada ( $\rho_s$ ), en donde la densidad actual es mayor que la densidad deseada.

Densidad actual:

$$\rho_a = m_{sus} / V_{sus} \quad (1)$$

Densidad deseada:

$$\rho_d = m_{sus} / V_{sus} \quad (2)$$

Para llegar a  $\rho_s$  a partir de  $\rho_a$  es necesario agregar una cierta cantidad de agua:

$$\rho_d = m_{sus} / V_{sus} = (m_{sus} + m_{agua}) / (V_{sus} + V_{agua}) \quad (3)$$

$$\rho_d (V_{sus} + V_{agua}) = m_{sus} + m_{agua} \quad (4)$$

$$\rho_d (V_{sus}) + \rho_d (V_{agua}) = m_{sus} + m_{agua} \quad (5)$$

$$\rho_d (V_{sus}) - m_{sus} = m_{agua} - \rho_d (V_{agua}) \quad (6)$$

$$\rho_d (m_{sus} / \rho_a) - m_{sus} = m_{agua} - \rho_d (m_{agua}) \quad (7)$$

$$m_{sus} (\rho_d / \rho_a - 1) = m_{agua} (1 - \rho_d) \quad (8)$$

$$m_{sus} (\rho_d - \rho_a) / \rho_a = m_{agua} (1 - \rho_d) \quad (9)$$

$$m_{agua} = m_{sus} * (\rho_d - \rho_a) / (\rho_a * (1 - \rho_d)) \quad (10)$$

donde :

$\rho_a$  = densidad actual de la suspensión

$\rho_d$  = densidad deseada para la suspensión.

$m_{\text{agua}}$  = masa de agua a agregar

$m_{\text{sus}}$  = masa de la suspensión de densidad  $\rho_a$ .

$V_{\text{sus}}$  = volumen de la suspensión de densidad  $\rho_a$ .

$V_{\text{agua}}$  = volumen de agua a agregar.

**Conclusión:**

La ecuación 10 es la que se uso durante este estudio para el ajuste de densidades.

