



## Esmalte químicamente resistente

Dipl.-Ing Eckhard Voß  
Wendel GmbH

**Palabras clave:** Nano-esmalte, ácido silícico coloidal líquido, baja temperatura de cocción, resistencia química.

### 1. Introducción

Sobre todo a bajas temperaturas de cocción es difícil alcanzar una buena resistencia a los ácidos. Las posibilidades son limitadas con temperaturas alrededor de 700°C. Con el desarrollo que presentamos se puede mejorar de forma sencilla la resistencia de los esmaltes de bajo punto de fusión. Se dará un resumen de las diferentes modificaciones de cuarzo. La notable mejora de la resistencia química está confirmada por ensayos de ebullición. Mediante algunos ejemplos se muestra la aplicación de las nuevas formulaciones.

### 2. Mejora de la resistencia química

Con el fin de alcanzar la mayor resistencia química posible se eligen esmaltes con la composición apropiada. En **dib. 1** se relacionan algunas posibilidades para mejorar la resistencia química y sus inconvenientes.

#### 1.- Inconvenientes al aumentar la fritada resistente

1. Mayor viscosidad
2. Mala humectación
3. El esmalte no se acaba de cocer
4. Mayor precio con igual viscosidad

#### 2.-Desventajas al aumentar los aditivos de molienda resistentes

- 1.- Superficies mates
- 2.- Colores alterados
- 3.- Falta de adherencia

Dibujo 1

La resistencia química del esmalte es determinada principalmente por el contenido en cuarzo. Los esmaltes con contenidos en SiO<sub>2</sub> de más del 60% se vuelven viscosos y se manipulan con dificultad. Las temperaturas de cocción se sitúan por encima de los 850°C y obtener un esmaltado directo cerrado y sin fallos es casi imposible.

Con el fin de obtener una manipulación mejor, estos esmaltes pueden tener un mayor contenido en álcali. Principalmente el litio favorece la resistencia química y baja la temperatura de cocción. Pero los esmaltes también se encarecen notablemente.



Para la regulación del comportamiento de cocción y de la resistencia química es usual influir en las propiedades mediante aditivos de molienda. El aditivo más común es el cuarzo de diferentes finuras. También se utilizan el silicato de circonio y diversos otros compuestos de silicato.

Estos aditivos no solo endurecen el esmalte sino que cambian también el grado de brillo y el color.

También la adherencia empeora con los aditivos en los esmaltes directos.

### 3. Modificaciones de cuarzo

El aditivo de molienda resistente al fuego más frecuente es el cuarzo de diferentes finuras. El cuarzo se utiliza para mejorar la resistencia química y para controlar el comportamiento de cocción.

Cuando se deben cocer esmaltes a bajas temperaturas, por ejemplo a unos 700°C, la elección de fritas de esmalte con alta resistencia química es limitada. Una adición de cuarzo endurece los esmaltes muy de prisa. En casos puntuales se añade también ácido silícico coloidal sólido. Principalmente en el esmalte mayólica se utiliza ácido silícico coloidal sólido para mejorar la resistencia química. Estos cuarzos finos tienen también un cierto poder flotante y modifican las propiedades reológicas. La cantidad añadida se sitúa en el 4% como máximo. Cantidades mayores originan defectos superficiales y hacen el esmalte mate. El peso específico de estos ácidos silícicos es muy bajo. Debido al gran volumen de estos polvos se producen también problemas con el llenado del molino.

Con el fin de remediar los inconvenientes mencionados se estudió la aplicación del ácido silícico coloidal líquido en el esmalte.

A título de comparación se realizaron ensayos con las 3 modificaciones de cuarzo: con cuarzo fino, ácido silícico coloidal sólido y ácido silícico coloidal líquido.

En el **dibujo 2** se ven el tamaño medio de grano, la superficie específica (BET- Brunauer, Edward, Teller) y la densidad.

	Cuarzo W 5000	Ácido silícico coloidal sólido	Ácido silícico coloidal líquido
Tamaño de grano medio Nm	13000	16	8
Superficie específica m <sup>2</sup> /g	1,36	110	330
Densidad g/cm <sup>3</sup>	2,63	0,05	1,21

**Dibujo2**

En esta tabla se ve muy bien que el ácido silícico coloidal líquido tiene el tamaño medio de grano más pequeño. Frente al cuarzo de molienda más fino, el tamaño de grano medio en el ácido silícico coloidal líquido es más de mil veces menor.



La superficie específica es 200 veces mayor frente al cuarzo fino.

La densidad de las 3 modificaciones de cuarzo es muy diferente.

La gran superficie específica ante todo hace esperar una reactividad muy alta.

La diferente densidad tiene grandes consecuencias para el volumen de las materias, como se puede ver en **dibujo 3**.

Con la misma cantidad de  $\text{SiO}_2$ , resulta con el  $\text{SiO}_2$  sólido nanométrico un volumen muy alto. La incorporación de tales volúmenes en las mezclas de componentes cambia las propiedades reológicas. La adición de cuarzo y ácido silícico coloidal líquido en las mezclas de componentes del esmalte no da ningún problema.



**Dibujo 3**

#### 4. Mezclas de componentes de esmalte con ácido silícico coloidal líquido

Estas propiedades de ácido silícico coloidal líquido hacen que sea muy fácil emplear el producto en las mezclas de componentes del esmalte. En **dibujo 4** se indican todas las ventajas de ácido silícico líquido nanométrico en la mezcla de componentes.

El ácido silícico líquido nanométrico tiene las siguientes ventajas:

- El porcentaje se puede considerar como materia prima en la fórmula
- Con temperatura de cocción baja, resistencia química alta
- Superficies lisas
- Bizcocho duro
- La superficie permanece más tiempo húmeda
- Mejora simple de la resistencia a los ácidos

**Dibujo 4**

Por la gran reactividad del ácido silícico líquido nanométrico existe la posibilidad de transferir el contenido de cuarzo del esmalte de la fórmula del esmalte a la mezcla de molienda. El cuarzo de la fórmula de materias primas puede ser empleado como adición a la molienda.

El contenido de cuarzo y el agua del ácido silícico coloidal líquido pueden ser calculados e incorporados a la mezcla de componentes.

De esta forma es posible emplear esmaltes más blandos y cocerlos a temperatura más baja. La resistencia química corresponde a esmaltes notablemente más duros.

Gracias a la pequeña cantidad de aditivos en la molienda se obtienen superficies muy bonitas, con gran brillo y estirado.

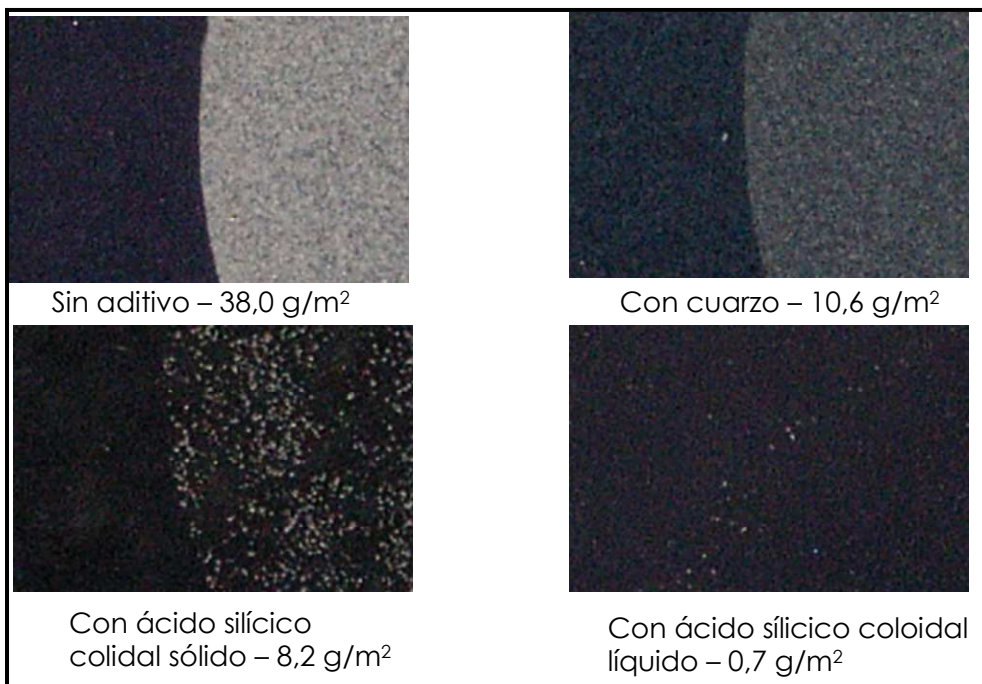


Con partes de ácido silícico coloidal líquido en las fórmulas de molienda se obtiene un bizcocho duro y fijo al uso. También se puede usar el producto para la aplicación 2c/1f en el esmalte fundente. Las superficies permanecen entonces más tiempo húmedas.

Muy evidentes son las ventajas por la mejora en la resistencia química. En las mezclas usuales de esmalte puede sustituirse el cuarzo de la molienda por el ácido silícico nanométrico. De esta manera se consiguen notables mejoras en la calidad.

## 5. Comparación de las resistencias químicas

En una combinación blanda de frita se introdujeron durante la molienda partes iguales del 20 % de cuarzo de las diferentes modificaciones. Para los estudios se molió un esmalte blando con porcentajes iguales de  $\text{SiO}_2$  con cuarzo fino, con cuarzo sólido nanométrico y con cuarzo líquido nanométrico. Las placas de ensayo fueron cocidas a  $700^\circ\text{C}$  durante 6 minutos y examinadas según EN 14483-2-10. El examen según EN 14483-2-10 se realiza con ácido cítrico al 6% en ebullición durante 2,5 horas.



**Dibujo 5**

En **dib. 5** se ve claramente la gran mejoría en la resistencia al ácido por el empleo de ácido silícico coloidal líquido.

Sin ningún aditivo, el esmalte muestra una merma de 38,0 g/m<sup>2</sup>, con cuarzo fino 10,6 g/m<sup>2</sup>, con cuarzo sólido nanométrico 8,2 g/m<sup>2</sup> y con cuarzo líquido nanométrico de 0,7 g/m<sup>2</sup>. En el dibujo con el ácido silícico coloidal líquido se percibe muy bien la estructura homogénea del esmalte.

En el dibujo con el ácido silícico coloidal sólido se ve la superficie no homogénea en las zonas de mayor ataque del ácido cítrico. A causa del gran volumen del ácido silícico sólido nanométrico no se consigue ninguna superficie homogénea. El  $\text{SiO}_2$  líquido nanométrico se incorpora de forma muy homogénea en la estructura del esmalte y mejora notablemente la resistencia al ácido.



En el **dibujo 6** se puede observar la mejora de la resistencia química también con la cocción según EN 14483-2-13. La cocción según EN 14483-2-13 se realiza con agua durante 48 horas.

	Fase líquida g/m <sup>2</sup> *día	Fase vapor g/m <sup>2</sup> *día
Esmalte sin aditivo	4,8	26,0
Esmalte con cuarzo	1,6	20,8
Esmalte con ácido silícico coloidal sólido	1,7	18,8
Esmalte con ácido silícico coloidal líquido	0,2	21,9

**Dibujo 6**

La resistencia al agua aumenta notablemente después de añadir ácido silícico coloidal líquido. Es claramente reconocible de nuevo la homogénea integración del ácido silícico líquido nanométrico en la mezcla de componentes. El cuarzo fino y el ácido silícico sólido nanométrico se comportan de forma equivalente respecto a la resistencia al agua. La merma en la fase vapor no es distinta en las diferentes modificaciones de cuarzo.

## 6. Resumen

En **dib. 7** se resumen las ventajas del ácido silícico líquido nanométrico.

- Mejora simple de la resistencia química
- Muy adecuado para esmaltes con temperatura de cocción baja
- Se puede añadir cuarzo de la fórmula del esmalte mediante SiO<sub>2</sub> nanométrico
- El agua de molienda es añadida a través del SiO<sub>2</sub> nanométrico
- La superficie permanece más tiempo húmeda después de la aplicación
- Estructura de esmalte homogénea después de la cocción

**Dibujo 7**

Una mejora de la resistencia química se consigue de forma sencilla.

El contenido de cuarzo usual en la fórmula de molienda se puede sustituir por ácido silícico coloidal líquido mediante una sencilla conversión. Esto no influye en las propiedades reológicas. La resistencia al ácido mejora notablemente. El grado de brillo del esmaltado también aumenta.



Muy apropiado para esmaltes con temperatura de cocción baja.

A baja temperatura de cocción, los aditivos de molienda resistentes al fuego se disuelven muy mal en la matriz del esmalte. La temperatura de fusión de las materias resistentes al fuego se sitúa muy por encima de la temperatura de cocción del esmalte.

La fuerza disolvente de los esmaltes a temperaturas de cocción bajas es por consiguiente muy escasa. Sin embargo, gracias al tamaño de partícula de 8 nm, el ácido silícico líquido nanométrico se disuelve muy bien, aún a baja temperatura y tiempo de cocción.

El cuarzo de la fórmula del esmalte puede ser aportado mediante ácido silícico líquido nanométrico.

Los esmaltes duros químicamente resistentes, pueden ser ablandados reduciendo el contenido de cuarzo en la formulación del esmalte. El cuarzo reducido será añadido de nuevo mediante la fórmula de molienda. Gracias a las partículas nanométricas de ácido silícico se produce una estructura de esmalte equivalente al tipo de esmalte duro que se produciría en la fusión.

El agua de molienda se aporta a través de ácido silícico líquido nanométrico.

Puesto que todas las fórmulas de molienda contienen diferentes cantidades de agua, puede calcularse el agua del ácido silícico coloidal líquido como agua de molienda. Las propiedades reológicas no se modifican con la adición.

La superficie se mantendrá húmeda más tiempo después de la aplicación

Esta propiedad posibilita utilizar el esmalte fundente con ácido silícico coloidal líquido en el procedimiento 2coat/1fire. El proceso mejora notablemente.

Estructura de esmalte homogénea después de la cocción.

La estructura nanométrica del ácido silícico líquido se convertirá después de un corto tiempo de cocción, y a pesar de una temperatura de cocción baja, en componente íntegro de la matriz del esmalte.

En resumen se puede decir que el ácido silícico líquido nanométrico abre un gran número de posibilidades para mejorar de forma sencilla las propiedades del esmalte.