



La difusión de elementos de las superficies de esmalte

Ingeniero diplomado (FH) Eckhard Voss

Wendel GmbH, Am Güterbahnhof 30, D-35683 Dillenburg,

e.voss@wendel-email.de

1. Introducción

El esmalte se utiliza por su excelente resistencia a la temperatura y a los productos químicos. No existe ningún recubrimiento orgánico equivalente que pueda alcanzar la temperatura de servicio del esmalte y que al mismo tiempo sea resistente a diversos productos químicos.

Como sucede con todos los materiales, incluso el esmalte libera algunos elementos. Estos procesos de difusión son importantes para el uso de productos esmaltados en fogones o para esmaltar objetos que entran en contacto con los alimentos. En todo el mundo, disminuyen los límites y se amplía el rango de elementos que deben someterse a pruebas.

Gracias a observar la difusión usando nitrato de litio a $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (test de Wendel) se dio pie al desarrollo de los llamados «esmaltes limpios». Nuevos avances en los calentadores de agua también cumplen con los estrictos límites según las directrices sobre esmaltes de la Agencia Federal Alemana de Medio Ambiente.

Los resultados de los análisis de los elementos se presentarán en esta conferencia. Con el test de Wendel, investigaremos qué elementos penetran en el nitrato de litio. Para comprender los procesos, también se examinarán aquellos elementos que, utilizando el test de ácido cítrico frío de conformidad con la ISO 28706-1, penetran en la solución del test.

El objetivo de la prueba es entender la relación de la difusión de elementos con respecto a la composición del esmalte. Hasta ahora, solo se ha determinado la evaluación cuantitativa de la erosión mediante varios tests de ebullición. En el



futuro, la composición cualitativa de los elementos de difusión también será importante.

En la conferencia se demuestra qué posibilidades de desarrollo surgen para crear esmaltes de difusión estable.

2. Procedimiento del test

Basándose en los muy diversos tipos de esmaltes n.º 001 y n.º 002, los tests se realizaron de conformidad con EN ISO 28706-1 y el test de Wendel. La Figura 2 muestra el test de Wendel. Tal como puede verse en la Figura 1, el esmalte n.º 001 es resistente al ácido, mientras que el n.º 002 no presenta resistencia al ácido.



Figura 1



Con el n.º 002, el test de difusión en el que se utiliza nitrato de litio no muestra deterioros, mientras que con el n.º 001 se forman grietas profundas debido al intercambio de elementos que se hacen visibles mediante la salsa oscura. Para analizar el elemento lixiviado, se recogieron y analizaron las diversas soluciones.

"Test de Wendel"			
Material del test	Tiempo en minutos	Temperatura	Evaluación
EN ISO 28706-1	15	Temperatura ambiente	No visible
Nitrato de litio	15	300 °C	No visible
Salsa Gravy	15	300 °C	No visible

*La salsa Gravy solo sirve para colorear las grietas. Puede utilizarse de cualquier calidad.

Figura 2

Los elementos lixiviados se enumeran en la Figura 3. El esmalte n.º 001 es una mezcla de varias fritas de esmalte y el sodio se sustituye con nitrato de litio. El ácido cítrico se muestra bien por debajo de 1 mg/l de elementos lixiviados. El esmalte n.º 002 no contiene alcalinos y, por lo tanto, tampoco el nitrato de litio lixivian alcalinos. Si un esmalte no es resistente al ácido, casi todos los elementos se lixivian del esmalte n.º 002 mediante el ácido cítrico. El esmalte se disuelve por completo.



Prüfung Element	Wendel-Test		EN ISO 28706-1	
	# 001	# 002	# 001	# 002
Al	0,000	0,000	0,000	24,810
B	0,000	0,000	0,000	43,440
Co	0,000	0,000	0,002	3,071
K	0,082	0,000	0,000	2,745
Mg	0,048	0,061	0,002	3,279
Na	32,810	0,278	0,233	2,259
Si	0,000	0,000	0,000	24,060
Sr	0,005	0,028	0,001	58,840
Ti	0,000	0,000	0,009	1,286
Angaben in mg/L				

Figura 3

La siguiente fase de la investigación consistía en ver si existe una diferencia en la lixiviación cuando, en lugar de una combinación de fritas, solo se utiliza una frita con las mismas materias primas y la misma composición. La frita n.º 003 estaba fundida. En un paso posterior, se fundió la misma composición oxidica con otras materias primas. El sodio solo se fundió en la frita n.º 005 como carbonato sódico.

La Figura 4 muestra los resultados de los elementos lixiviados. El test de Wendel demuestra que existen diferencias en la migración del sodio. Cuando se utilizan varias fritas, la migración presenta el valor más bajo. La misma composición oxidica fundida en una sola frita aumenta la migración de sodio. Cuando el sodio se funde en la frita solo mediante adición de carbonato sódico, la migración se duplica en comparación con la combinación de fritas. Por lo tanto, el nivel de migración de sodio dependerá de con qué materia prima se añada el sodio.

Prüfung Element	Wendel-Test			EN ISO 28706-1		
	# 001	# 003	# 005	# 001	# 003	# 005
Na	32,810	46,250	73,550	0,233	0,153	0,646
Angaben in mg/L						

Figura 4

En un paso posterior basado en la frita n.º 005, se sustituye una parte de sodio por potasio: la cantidad de litio y el resto de cantidades de óxido se mantienen igual.



La Figura 5 muestra una clara reducción de migración de sodio. Al mismo tiempo, no hay migración de potasio.

Prüfung Element	Wendel-Test		EN ISO 28706-1	
	# 005	# 006	# 005	# 006
Co	0,002	0,002	0,019	0,017
K	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	73,550	0,474	0,646	0,088
Angaben in mg/L				

Figura 5

Los detalles pueden verse en la Figura 6. Apreciamos que, debido al desplazamiento de los alcalinos, se pierde adherencia. En este lote de esmalte, la extremadamente baja migración de sodio influye en la adherencia. Ya hemos identificado este comportamiento en otras investigaciones anteriores. Con estas fórmulas de esmalte no puede conseguirse adherencia ni siquiera con altas cantidades de óxidos de adherencia.



Figura 6



Aparte de la migración de elementos utilizando el test de Wendel y EN ISO 28706-1, es importante realizar la migración en contacto con el agua a 20° C, 60 °C y 85 °C. En Europa, todos los materiales que entran en contacto con el agua potable se someten a pruebas de migración. Por ello, es interesante saber si hay alguna correlación entre los diversos procesos de migración. Los valores se muestran en la Figura 7. Podemos observar un vínculo entre la migración de sodio del test de Wendel y la migración de conformidad con el borrador de resolución de «directrices sobre esmaltes» de la UBA (Agencia Federal de Medio Ambiente) de julio de 2013. El esmalte n.º 006 muestra la migración de sodio más baja y aprueba el test en cuanto a la migración de conformidad con las directrices sobre esmaltes, incluso a 85 °C. También resulta muy interesante que, con el mismo contenido de cobalto en el esmalte y una mayor migración conforme a las directrices sobre esmaltes, el esmalte n.º 002 solo libera bajas cantidades de cobalto.

Typ		#001	#002	#005	#006
Element	c max	Probe 3.3	Probe 3.3	Probe 3.3	Probe 3.3
Al	100	40,55	3165,79	8,50	1,66
Ba	70	1,26	510,39	0,19	1,16
Pb	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00
B	100	42,52	72060,69	0,00	0,00
Cd	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	5	0,00	3,33	0,00	0,00
Co	9	16,35	0,29	14,82	8,89
Cu	200	1,33	0,00	4,95	5,15
Mn	25	3,75	0,00	4,27	4,74
Mo	7	0,00	0,00	1,12	0,00
Ni	2	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	20	0,00	0,00	0,00	1,03
Zr	5	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	210	2,56	62020,48	0,00	0,00
Ti	70	0,00	0,00	0,00	0,00
in µg/l					

Figura 7

La migración de cobalto, de conformidad con las directrices sobre esmaltes, es de muy difícil cumplimiento. A menudo, los niveles bajos de migración de cobalto vienen acompañados de altos valores de migración para el aluminio y el boro. Si



cumplimos con los valores de migración de las directrices sobre esmaltes, además, conseguiremos esmaltes de alta resistencia.

3. Resumen

La migración de esmaltes puede someterse a pruebas mediante varios métodos. Existen diversas soluciones acuosas de valores de pH de bajos a altos, incluida también el agua desmineralizada. Hay migración a altas temperaturas en comparación con diversas atmósferas. El esmalte también entra en contacto con varios alimentos. Merecen una mención especial la sal, las proteínas y el azúcar.

Todas estas sustancias pueden utilizarse a temperaturas diferentes.

Los avances de Wendel hacia los «esmaltes limpios» determinaron que las pruebas con nitrato de litio a 300 °C eran importantes. En ellas, se pudo comprobar que la migración de sodio del esmalte está directamente vinculada a la resistencia general a los productos químicos. Sin alcalinos en los esmaltes, no es posible conseguir resistencia química. Por el contrario, si disponemos de alcalinos podremos lograr resistencia química, aunque la migración de sodio puede llegar a ser muy alta. Por ello, no pueden alcanzarse los límites de migración establecidos en las directrices sobre esmaltes de la UBA.

Cuando la migración de sodio es muy baja, la adherencia se deteriora. Junto con los óxidos de adherencia, la proporción de alcalinos dentro del esmalte es responsable de la adherencia.

La composición de las materias primas afecta a la migración de sodio.

Este trabajo ha permitido desarrollar esmaltes con una tasa de migración muy baja, independientemente del proceso de migración.

4. Fuentes

Voß, E.: DEV Band 40/1992, Neues Emailsysteem mit Antihafteffekt