Obtención de recubrimientos vitrocerámicos esponjosos sobre materiales de naturaleza férrea

J.M. GÓMEZ de SALAZAR, M.I. BARRENA, A. SORIA, M. MENÉNDEZ, A. GONZÁLEZ

Dpto. CC. de los Materiales e Ing. Metalúrgica. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid.

Las condiciones óptimas de obtención de esmaltes vitrocerámicos sobre materiales férreos son logradas cuando la interfase presenta una estructura continua constituida por la formación de óxidos. Para la obtención de estas condiciones se considera fundamental el tratamiento primario superficial, que engloba desde simples procesos de desengrase hasta procesos de deposición de níquel. Cuando la formación de los óxidos en la interfase no tiene lugar, aparecen fenómenos de esponjamiento en estos recubrimientos, provocados por reacciones durante el proceso de cocción. Las distintas variables que influyen en la obtención de los mismos son: temperatura de cocción del esmalte, porcentaje, naturaleza y granulometría de carga cerámica utilizada. Queda demostrado que el grado de esponjamiento es mayor cuanto mayor sea la fracción volumétrica de carga en el esmalte, menor su granulometría, así como la utilización de temperaturas de cocción del esmalte entre 650 y 850 °C, si bien las condiciones óptimas de vitrificación se consiguen en torno a los 820 °C. Los recubrimientos vitrocerámicos esponjosos pueden ser aplicables en industrias como la construcción debido a sus propiedades como la de ser aislantes térmicos y acústicos, como consecuencia de su naturaleza porosa.

Palabras clave: Esmalte-vitrocerámico, esponja, SiC, porosidad.

Production of Glass-Ceramics (Enamels) Foam on Ferrous Materials

To obtain a glass-ceramic enamel layer on a ferrous material optimum condition, are achieved when the interface has a continuous structure (this structure is produced by the formation of oxides). Fundamental to the achievement of these conditions is the initial treatment of the surface plays a key role in the process, from simple degreasing operations to nickel deposition processes. The key variables that influence in the production of pores in the enamels (foam) are: the temperature, the ceramic used to obtained the pores, its weight percentage and the grain size of the said particles.

It has been demonstrated that the pore size in the foam increases with the volume fraction of the ceramic used with the enamels. In practice, the temperature to obtain foam enamels is between 650 to 850 °C, but at 825 °C the optimum conditions are obtained. The application of glass-ceramics enamels in foam form is the construction industry where their thermal and acoustic insulating properties, resulting from this natural porosity, are sought after.

Key word: Glass-ceramic, Enamels, foam, porosity, Silicon Carbide.

1. INTRODUCCIÓN

Los esmaltes vitrocerámicos se utilizan con gran profusión tanto en la industria cerámica como recubriendo metales. A principios de siglo en España, las fritas y los esmaltes eran preparados por los usuarios finales. En los años 40 la situación cambió y en 1946 se crearon compañías especializadas que producían el 35% del total de la producción (3.700Tm/año). Esta tendencia ha aumentado dando como resultado el nacimiento de un poderoso sector industrial, que en 1.969 produjo más de 45.000 Tm de esmaltes, si bien algunas fábricas de revestimientos porosos seguían produciendo sus propias fritas y esmaltes. Hoy en día todas las fritas se producen en empresas especializadas y sólo unas pocas fábricas producen sus propios esmaltes, utilizando fritas y pigmentos prefabricados. La importancia económica del sector de fritas y esmaltes en 1998 radicó en alcanzar una facturación total de 103.319 millones de ptas, de los cuales el ingreso por exportaciones alcanzó los 48.994 millones de ptas. En este sentido, cabe destacar a Italia como el principal destino de las exportaciones españolas.

De las 25 principales empresas productoras de fritas y esmaltes, el 75% están localizadas en la provincia de Castellón, aunque desde el punto de vista de la producción, éste porcentaje estaría cercano al 100%.

Debido a que los esmaltes se diseñan para aplicaciones muy concretas, las composiciones de éstos varían ampliamente, aunque la mayoría son patentes de empresas. Los esmaltes cubrientes o fritas opacas cuyo componente principal es el óxido de titanio, en composiciones variables (1-3), son bastante resistentes al ataque ácido y álcalis.

Actualmente los vitrocerámicos, se están utilizando para otras aplicaciones no decorativas o protectoras. Entre estas nuevas aplicaciones cabe destacar la obtención de espuma vitrocerámica y/o espuma de vidrio, destinadas a la industria de la construcción, para ser aplicadas como aislantes térmicos y acústicos. Igualmente los materiales vitrocerámicos, están siendo utilizados en implantes óseos (4), y como materiales de sellado de metales (5)

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material de partida

2.1.1. ACERO SUBSTRATO DE ESMALTACIÓN

Para la realización de los ensayos de esmaltado, se ha elegido como superficie sustrato un acero calidad denominada AP-11 según norma UNE 36093/85 (Tabla I), con una HRB (dureza Rockwell B) de 67 y una resistencia mecánica de 390 MPa, suministrado por Susider S.A. El material se recibió en forma de fleje de 1000x100x13 mm, y fue cortado en piezas cuadradas de 30x30 mm para la realización de ensayos para la determinación de temperaturas óptimas de esmaltado.

2.1.2.- ESMALTES

Para el proceso de esmaltado, se han utilizado dos tipos de esmaltes, suministrados por Ferro Enamels Spain: esmalte base denominación RTU-8030 y frita de fundición denominación MFPE-770/S (composiciones patentadas). Para lograr el esponjamiento del esmalte, se han utilizado cargas cerámica de Carburo de Silicio, con granulometrías FEPA de 240 y 600 (partícula/mm²), suministradas por Navarro S.A.

2.2.- Tratamiento primario superficial

Se prepararon superficialmente las piezas de acero mediante desbaste, y posterior decapado con H₂SO₄ y deposición de níquel mediante procesos electrolíticos, utilizando I = 0.06-2 A y V = 1.11 voltios, con tiempos de inmersión entre 1 y 3 minutos.

La preparación del esmalte base reforzado con partículas cerámicas (15 % en peso), se llevó a cabo en medio acuoso. La homogeneización de los esmaltes tiene lugar, en todos los casos, mediante agitación mecánica, y la aplicación de estas suspensiones sobre las superficies metálicas se ha realizado de forma manual mediante pintado. La cocción de los mismos se llevó a cabo en un horno de mufla a temperaturas desde 650 hasta 850 °C, en intervalos de 50 °C, durante 4 minutos.

Para la fabricación de espuma vitrocerámica, se empleó un proceso de compactación de una mezcla del esmalte RTU-8030 con partículas de SiC utilizando como lubricante estearato de zinc. Este proceso se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos de carga de 100 KN, utilizando 500 MPa como presión de compactación.

3. RESULTADOS

La variación de la temperatura de cocción del esmalte base cargado con un 15% en peso de SiC, tanto de granulometría 240 (figura 1) como 600 (figura 2), provoca variaciones en el grado de esponjamiento del esmalte. Dicho grado de esponjamiento aumenta cuanto mayor es la granulometría de las partículas de SiC, es decir, aumenta cuanto menor es el tamaño del refuerzo.

Con el fin de comprobar que efectivamente la granulometría del SiC, juega un papel importante en la obtención de la espuma vitrocerámica, se estudiaron procesos de cocción sobre pastillas obtenidas por compactación.

A medida que se incrementa la temperatura del ensayo desde 650 °C hasta 750 °C, y para ambas granulometrías, la

TABLA I. COMPOSICIÓN EN PORCENTAJE EN PESO DEL ACERO DENOMINADO AP-11.

Aleantes	C	Si	Mn	P	Al	S
Porcentaje en peso	0.035	0.016	0.29	0.012	0.036	0.011

Figura 1. Cocción de la mezcla esmalte-15% SiC con granulometría 240 a diferentes temperaturas.

Figura 2. Cocción de la mezcla esmalte-15% SiC con granulometría 600 a diferentes temperaturas.

Figura 3. Cocción de la mezcla compactada esmalte-15% SiC con granulometría 600 a diferentes temperaturas.

Figura 4. Cocción de la mezcla compactada esmalte-15% SiC con granulometría 240, a diferentes temperaturas.

reactividad entre los componentes del esmalte y el SiC aumenta, lo que provoca la aparición de un mayor número de puntos de nucleación de poros (Figuras 3 y 4). Por otro lado, un aumento de la granulometría de las partículas reforzantes utilizadas (de 240 a 600 FEPA) y para un valor de temperatura fijo, la reactividad entre los componentes del esmalte y el SiC aumenta, lo que se traduce en un aumento en

Figura 5. Superficie del esmalte cargado con un 15 % en peso de SiC (granulometría 240). Temperatura de cocción 650 °C.

Figura 6. Superficie del esmalte cargado con un 15 % en peso de SiC (granulometría 600). Temperatura de cocción 650 °C.

Figura 7. Superficie del esmalte cargado con un 15 % en peso de SiC (granulometría 240). Temperatura de cocción 700 °C.

Figura 8. Superficie del esmalte cargado con un 15 % en peso de SiC (granulometría 600). Temperatura de cocción 700 °C.

Figura 9. Superficie del esmalte cargado con un 15 % en peso de SiC (granulometría 240). Temperatura de cocción 750 °C.

Figura 10. Superficie del esmalte cargado con un 15 % en peso de SiC (granulometría 600). Temperatura de cocción 750 °C.

el grado de esponjamiento del vitrocerámico (Figuras 5-10).

En los casos en los que se superan los 800°C, el tamaño de los poros generados empieza a superar un valor crítico, comprendido entre los 3 y 5 mm, lo que provoca que el sistema en vez de esponjar, empiece a coalescer, lo que induce a un proceso de crecimiento del tamaño de los poros llegando a alcanzar valores superiores a los 10 mm (Figs. 11 y 12).

4. DISCUSIÓN

Es conocido el efecto perjudicial que tienen los componentes de los vidrios y algunas sales sobre el SiC, sobre todo cuando éste se encuentra desprotegido superficialmente de una capa protectora de SiO_2 (6).

De las reacciones más típicas entre el SiC y el oxígeno del

Figura 11. Poros superiores a los 8 mm. Temperatura 850°C (SiC-240).

Figura 12. Poros superiores a los 8 mm. Temperatura 850°C (SiC-600).

TABLA II. REACCIONES DEL SiC CON O₂. ENERGÍAS LIBRES DE REACCIÓN (KJ/MOL).

Reacción	ΔG(KJ/mol)	
	25°C	1627 °C
$\text{SiC} + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-1168,0	-901,2
$\text{SiC} + (3/2)\text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$	-910,9	-783,2
$\text{SiC} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$	-773,6	-505,0
$\text{SiC} + (3/2)\text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO} + \text{CO}_2$	-460,7	-604,6
$\text{SiC} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$	-203,3	-486,6
$\text{SiC} + (1/2)\text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO} + \text{C}$	-66,1	-208,4
$\text{SiC} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$	-342,7	-361,9
$\text{SiC} + (1/2)\text{O}_2 \Rightarrow \text{Si} + \text{CO}$	-85,4	-243,9

medio (7), se puede deducir que la oxidación de este material genera entre otros gases como CO₂, CO y SiO, así como la formación de SiO₂ y de Si elemental (Tabla II), si bien la reacción más favorecida sería (8):

En el caso que nos ocupa, la formación de los poros en el seno del vitrocerámico para producir espuma, tiene lugar por reacciones sólido (SiC)-líquido (esmalte), en el que el aporte de O₂ como reactante, provienen de las fases minerales añadidas al esmalte, como: SiO₂, Na₂O, Feldespato, Fe₂O₃ etc. La reacción: $\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Fe}_2\text{Si}_3 + 3 \text{CO}$, será entre otras muchas, las que provoquen la formación de los poros en el seno del esmalte, aunque la existencia de óxidos como Fe₂O₃ provocan que disminuya la resistencia frente a la corrosión del vitrocerámico (9).

Con los resultados experimentales obtenidos, se comprueba que la temperatura de cocción del esmalte juega un papel importante a la hora de producir espuma, y junto con la elección adecuada de la granulometría del SiC, permitirá que la reacción se complete en intervalos de tiempo menores.

Figura 13. SiC(600) en proceso de reacción.

Figura 14. SiC(240) sin reaccionar.

Observando la Figura 13 podemos comprobar como, para una temperatura de 700°C, todavía quedan pequeñas partículas de SiC que no han reaccionado del todo, y que el tamaño de poro formado, está comprendido entre 5 y 15 μm. Si la temperatura de cocción está por debajo de 700 °C o las partículas son de elevado tamaño (granulometría 240 FEPA), la reacción requiere de mayores temperatura y tiempo, quedando en el seno del esmalte SiC sin reaccionar (Fig. 14).

La figura 15 muestra de forma esquemática el proceso de formación de la espuma vitrocerámica. Para un mismo valor de temperatura, inicialmente se origina una compactación de la pastilla preparada (esmalte y aditivo), posteriormente y después de que ocurran los primeros procesos de vitrificación del esmalte, tiene lugar una reacción incipiente del SiC con las fases formadas en esa primera etapa. Posteriormente la reacción tiene lugar con mayor profusión, hasta que se consume por completo todo el aditivo (SiC). Si la temperatura de cocción aumentara, el proceso se activaría cinéticamente, y en lugar de conseguir una espuma vitrocerámica con una porosidad comprendida entre 1-4 mm, se obtendrían poros de gran tamaño generados por procesos de coalescencia a partir de poros de menor tamaño, y el efecto de espumado empezaría a desaparecer, perdiéndose así el efecto anteriormente buscado.

Figura 15. Esquema de la formación de la espuma vitrocerámica.

5. CONCLUSIONES

El SiC presenta una fuerte reactividad con los vitrocerámicos estudiados a partir de una temperatura superior a los 700°C.

La reactividad del SiC está fuertemente influenciada por su tamaño para una temperatura de cocción dada, siempre que esta sea superior a 700 °C.

La granulometría del SiC, influye notablemente sobre la formación de la espuma vitrocerámica. Para granulometrías FEPA 600, se consiguen menores tamaños de poro y mejores distribuciones de los mismos, que en el caso de granulometrías FEPA 240.

Para temperaturas superiores a los 800 °C los poros formados en la espuma, comienzan a coalescer, adquiriendo tamaños desmesurados, superiores a los 8 mm, perdiéndose así la capacidad de esponjamiento buscado.

AGRADECIMIENTOS

A la CAM, por la financiación del Proyecto CAM07N/0038/98. A las empresas Navarro S.A. y Ferro Enamels Española, por el suministro de SiC y esmaltes y fritas, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. A.I. Andrews. "Porcelain Enamels", The Garrard Press. Publisher, Illinois, (1961).
2. "Porcelain Enameling". Metals Handbook V. 5, Ninth Edition ASM, 509-531, (1982).
3. N.I. Minko and T.A. Matveeva, "Class Enamels for steel and cast-iron", Glass and ceramics. V56, Iss. 11-12, 358-363, (1999).
4. J. Roman, A.J. Salina, M. Vallet-Regí, et al. VIIth. European Conference on Solid State Chemistry. 15-18 Sep. Madrid, Spain, P85, (1999).
5. M.J. Pascual, L. Pascual y A. Durán, "Vidrios y vitrocerámicos para soldadura: usos tradicionales y nuevas áreas de aplicación. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 36 (4), 383-398, (1997).
6. M. Carruth, D. Baxter, F. Oliveira and K. Coley, Journal of the European Ceramic Society, Vol 18, ISS 16, 2331-2338, (1998).
7. R.G. Munro and S.J. Dapkunas, J. Research of National Institute of Standard and Technology, Vol. 98, N°5, 607-631, (1993).
8. E.A. Gulbrasen, K.F. Andrew and F.A. Brassart, J. of the Electrochem. Soc. 113 (12), 1311-1314, (1966).
9. G. Drazic, R. Förthmann and A. Naoumidis, J. of Materials Science, 28, 2377-2384, (1993).

Recibido: 16.11.00

Aceptado: 30.01.01

10th International Meeting on Ferroelectricity September 3-7—2001 Spain

ORGANISED BY:
The IMF-10 Organizing Comité

COORGANISED BY:
Universidad Autónoma de Madrid
Universidad Politécnica de Madrid (E.T.S.I.T.)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Real Sociedad Española de Física
Academia de Ingeniería de España
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Mailing Address: IMF-10 Secretariat: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, CSIC.
Ctra. Valencia, km. 24,300 • 28500 Arganda del Rey • Ph: +34 91 871 18 00 • Fax: +34 91 870 0550
E-mail: imf10@etsit.upm.es • http://www.imf10.etsit.upm.es