



Adherencia del esmalte sobre el hierro fundido – Una historia interminable

Dr. Jörg C. Wendel
Wendel GmbH

20th International Enamellers Congress, Istanbul, 2005

Palabras clave: hierro fundido, adherencia, desconchado, capa intermedia, adherencia mecánica.

Introducción

La necesidad más básica de cualquier producto es la adherencia del esmalte vítreo sobre su sustrato. No hay otro asunto que haga perder la reputación de un modo más rápido a un fabricante que el desconchado de sus productos. La adherencia del esmalte vítreo sobre el hierro fundido se realiza mediante una capa de óxido intermedia adhesiva [1, 2] y mediante la adherencia mecánica de los materiales [3, 4]. Esto se puede potenciar usando corrosión electrolítica debida a la influencia de los óxidos adhesivos [5] o con una buena preparación de la pieza mediante limpieza a chorro. La formación de cascarilla sobre el hierro fundido es importante y se debe controlar su crecimiento [3, 6].

La capa de óxido intermedia

Para comprender la formación de la capa de óxido sobre el hierro fundido durante la cocción tenemos que ver el diagrama de fases de hierro y óxidos de hierro dependiendo de la presión de oxígeno (Fig. 1).

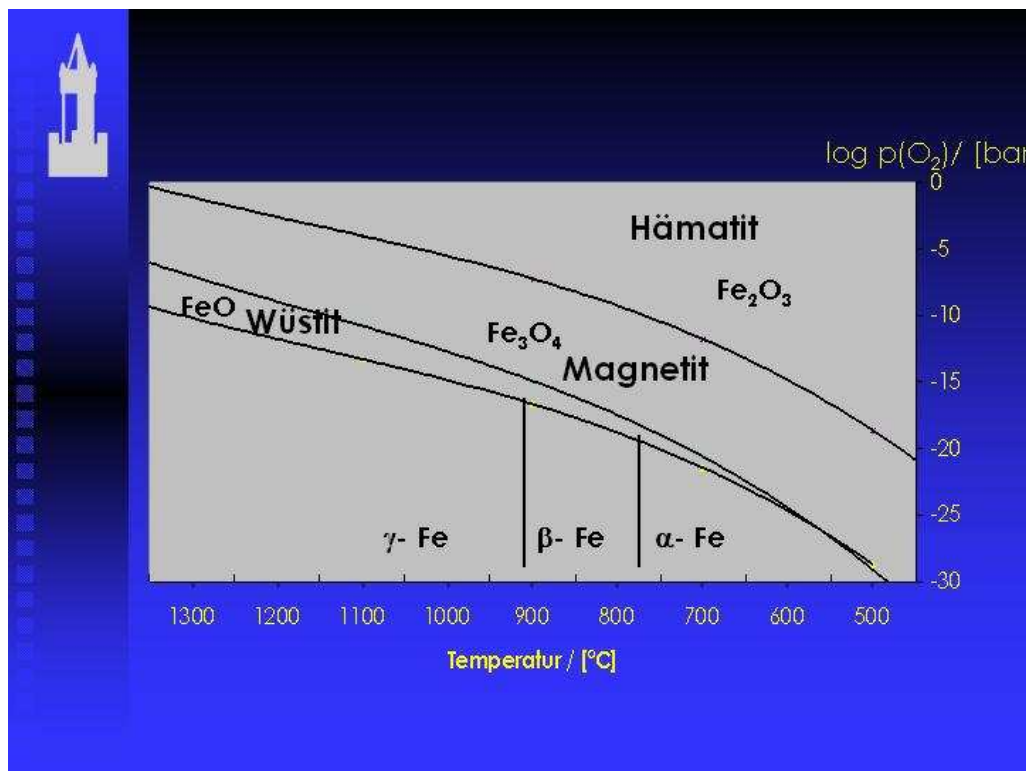


Fig. 1 Diagrama de fases para el Fe- Fe_2O_3 , calculado con datos de [7, 8]



A partir de una temperatura de aproximadamente 560°C el hierro comienza a formar óxidos. Dependiendo de la cantidad de oxígeno se pueden formar tres óxidos diferentes: Wustita (Fe_{1-x}O), Magnetita (Fe_3O_4) o Hematita (Fe_2O_3).

Hoy en día, raramente se habla del hierro β porque aunque tenga la misma estructura cúbica centrada del hierro α , al exceder la temperatura de Curie (768 °C) las propiedades magnéticas cambian. En lo que respecta a la adherencia de la capa de óxido al hierro fundido es muy importante que se forme uno de los óxidos. Sabemos que la hematita reduce mucho la adherencia y la magnetita aumenta la adherencia. La wustita es principalmente una fase de transición y con el tiempo, cuando la pieza se enfría, se descompone hasta magnetita y hierro α (Ecuación 1)



La entalpía libre de la reacción inversa se muestra en la figura 2.

Sabemos además que el grosor de la capa de óxido de hierro es importante. En el caso de que la capa sea muy gruesa tendremos principalmente una mezcla de magnetita, hematita y algo de wustita. Como la tasa de expansión térmica de estos óxidos es diferente aparecerán grietas en la capa durante el enfriamiento, que disminuirán la adherencia del hierro fundido.

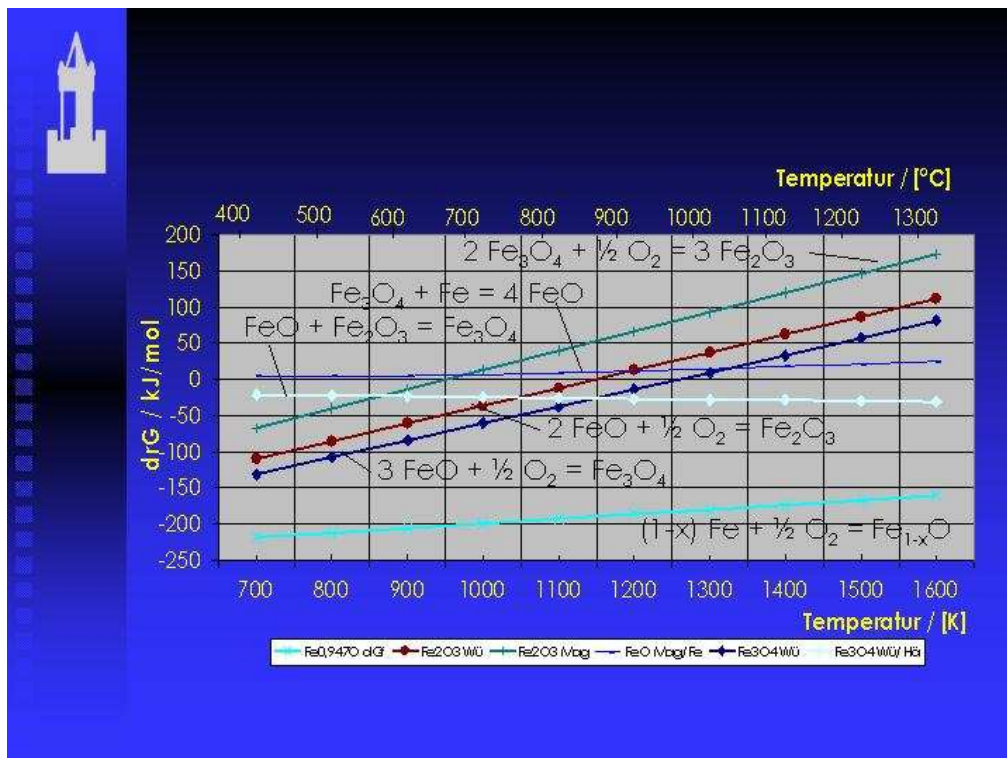


Fig 2. Entalpías libres de las oxidaciones del hierro más importantes

Hay principalmente cinco reacciones que determinan el resultado de la reacción de oxidación.

Los resultados del cálculo se muestran en la Fig. 2. Todos los datos termodinámicos han sido calculados usando datos de Barin, Knacke, Kubaschewski [9]. La primera reacción, que es la formación de wustita (Ec. 2) es muy rápida



Las siguientes dos reacciones (Ec. 3, Ec. 4) ocurren simultáneamente. Se han respetado las diferencias en la entalpía entre la wustita y el FeO, pero para la anotación es más fácil trabajar con el FeO.

Con respecto a las reacciones simultáneas el intervalo de temperatura entre 880 °C y 980 °C es bueno para la formación de la magnetita



La peor reacción sería la reacción de magnetita a hematita (Ec. 5) que es termodinámicamente desfavorable por encima de los 700 °C



La reacción de la wustita con la hematita originando magnetita (Ec. 6) es muy útil, pero desafortunadamente es muy lenta



Adherencia mecánica

El primer objetivo es controlar la difusión del oxígeno para controlar la formación de magnetita. El segundo objetivo es aumentar la adherencia mecánica del esmalte vítreo y del hierro fundido. Esto se puede hacer principalmente de dos maneras: La primera y más importante es preparar la pieza mediante limpieza a chorro o granallado. Nos centraremos en ese punto más tarde. La otra posibilidad es la corrosión electroforética del hierro con óxidos adhesivos como CoO (Ec. 7)



y NiO. En el esmaltado de hierro fundido siempre se forma una cantidad de wustita. Esta wustita es capaz de reaccionar con el óxido adhesivo antes de que lo hiciera con la superficie del hierro (Ec. 8, Ec. 9) [5, 10]



Como se muestra en la figura (Fig. 3) la reacción de la wustita es, por encima de los 600 °C, energéticamente mucho más favorable que la corrosión electroforética (Ec. 7).

Por esa razón en el esmaltado del hierro los óxidos adhesivos no tienen la misma importancia que en el esmaltado de chapa de acero. Cada óxido adhesivo que en alguna parte de la capa de esmalte reacciona con la wustita se pierde para su propósito en la superficie del hierro. Por tanto la eficiencia de los óxidos adhesivos en el esmaltado del hierro fundido es menor.

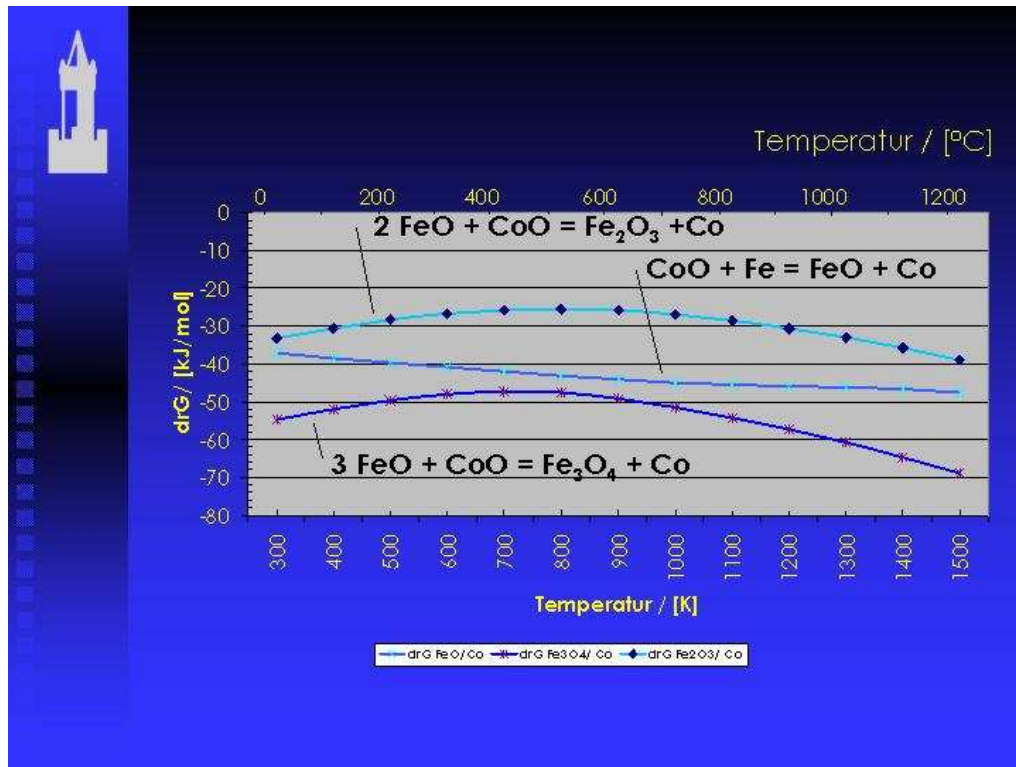


Fig 3. Entalpía libre como función de la temperatura para las reacciones del óxido de cobalto

La influencia de la composición del hierro fundido

Los componentes del hierro fundido están teniendo una influencia significativa sobre la adherencia. El fósforo y el silicio aumentan la adherencia del esmalte vítreo. Esto se puede explicar por el equivalente en carbonos (Ec. 10)

$$C_{eq} = C_{total} + (Si + P)/3 \tag{10}$$

o por la buena relación química del silicio y del fósforo con la naturaleza química del vidrio. El azufre y el manganeso disminuyen la adherencia del esmalte vítreo. El azufre ayuda por un lado a la oxidación del hierro y por otro lado forma sulfuros con muy baja tensión superficial, lo que disminuye la humectación del vidrio. El manganeso sólo se usa para combinar el azufre residual en el hierro fundido [11, 12]. En general es suficiente tener aproximadamente tres veces el porcentaje en contenido de azufre que de manganeso en el hierro fundido. Cualquier exceso de manganeso estabiliza los carburos (carbono combinado), lo cual influye en la adherencia de modo negativo. El contenido de silicio y fósforo determina además la estructura ferrítica del hierro. En la perlita la adherencia siempre es mala (carbono combinado empeora la adherencia). La estructura del grafito también es importante. El grafito A es bueno y cualquier estructura por debajo del grafito B disminuye mucho la adherencia ya que la relación entre la superficie y la masa crece. Las diminutas estructuras del grafito como el D y el E tienen un carácter menos cristalino y el grafito amorfo es muy reactivo y arde con facilidad. Se debe tener en cuenta también que el grado de enfriamiento del hierro influye considerablemente en la estructura final. Esto es, por ejemplo, importante para los bordes de las bañeras. Si el hierro se enfría muy rápido en este área se formará más perlita y más cementita lo que disminuye la tasa de expansión térmica y provocará finalmente tensiones que disminuirán la adherencia del esmalte vítreo.



La influencia de la atmósfera del horno

La Fig. 4 muestra que la formación de la cascarrilla (aumento de masa) se ve favorecida por una mayor concentración de oxígeno y aún más por la presencia de vapor de agua.

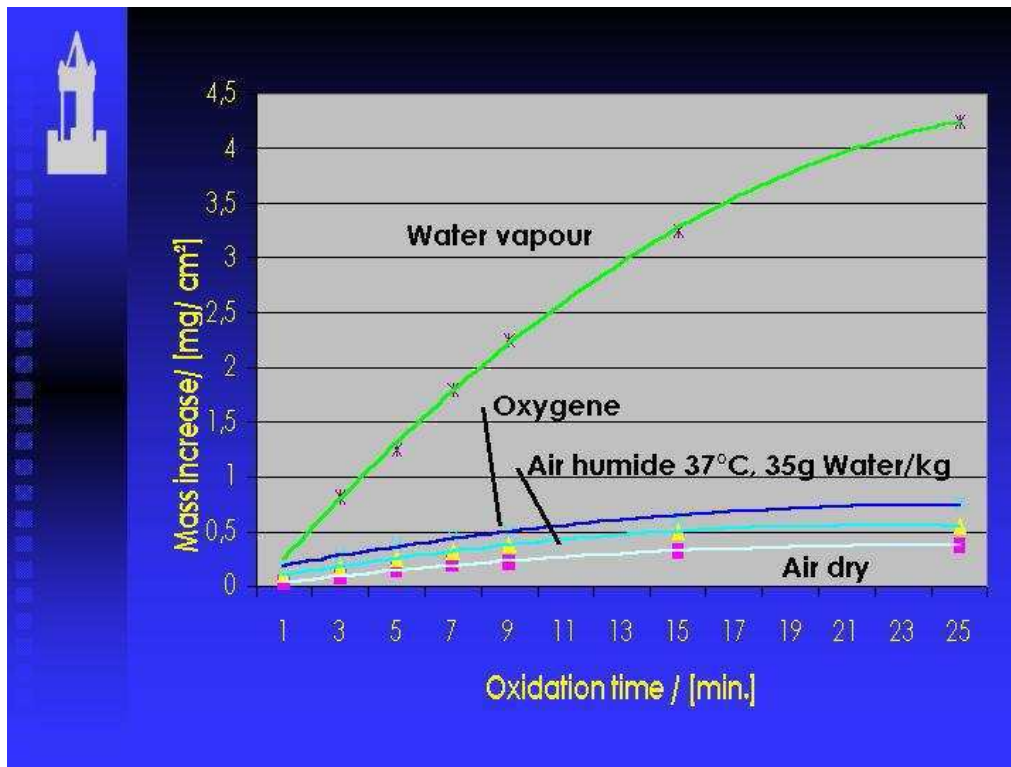


Fig. 4 Influencia de la atmósfera del horno en el crecimiento de la cascarrilla del hierro. Datos [14]

El agua aumenta la oxidación del hierro fundido aproximadamente diez veces en comparación con el aire seco. Por lo tanto la humedad de la atmósfera del horno no debería ser muy alta ya que como hemos visto en el diagrama de fases (Fig. 1) hay demasiado oxígeno de todos modos y la oxidación siempre tiende a ser excesivamente elevada [13]. Esto explica la mejor adherencia obtenida usando hornos calentados eléctricamente o calentados indirectamente en lugar de hornos de gas de fuego directo.

La capacidad de expansión del esmalte vítreo sobre sustratos metálicos

En general está claro que cuanto más expansión de un líquido sobre un sustrato más liso será el revestimiento, los diminutos defectos se unirán y una fina capa será suficiente para cubrir toda la superficie. Si la relación entre la energía de superficie específica y la viscosidad del líquido no es favorable, el líquido se contraerá y dejará la superficie del sustrato sin cubrir. Para cubrir la superficie se necesitará una capa muy gruesa de líquido. Esto tendrá su indicador en el ángulo de contacto del líquido sobre el sustrato.

Sabemos que un líquido puede esparcirse sobre una superficie si hay una relación química entre el sustrato sólido y el líquido. Por ejemplo [15]:

El disilicato de sodio (una sustancia vítrea modelo) sobre el hierro ha mostrado un ángulo de contacto de 55°, la adherencia es muy mala. Si saturamos el vidrio con óxido de hierro, el ángulo de contacto de este vidrio sobre el hierro será de 22° y la adherencia es mejor.



Para el disilicato de sodio sobre la magnetita descubrimos que el ángulo de contacto es de 2° , la adherencia es excelente.

Y viceversa, miraremos la relación de la película líquida estable más pequeña y el ángulo de contacto [16]. Para un ángulo de contacto de 45° necesitaremos una película líquida de un grosor de 2,48 mm.

Si el ángulo de contacto fuera de 10° , necesitaríamos un grosor de 560 μm para nuestro líquido.

En el caso de que el ángulo de contacto fuera 2° , el grosor requerido para un revestimiento de superficie perfecto sería de 110 μm .

Ésta es precisamente la situación que nos encontramos si logramos que los óxidos se fijen sobre la superficie de nuestro hierro fundido para formar magnetita.

Limpieza a chorro o granallado

Para ser capaces de construir una superficie según nuestras necesidades es necesario antes de nada su limpieza. Esta tarea se realiza mediante limpieza a chorro. Para llegar a una buena limpieza a chorro tenemos que tener cuidado respecto cuatro cosas:

- 1) El flujo de la granalla debe estar exactamente orientado. Si erramos el blanco en un 10 % perdemos un 25 % de eficiencia [17].
- 2) Se debe elegir la mezcla de granalla correcta. Por lo tanto necesitamos el tamaño correcto de granalla. Si la granalla es demasiado grande tendremos menos impactos, si son demasiado pequeños tendrán mucha menos energía cinética para hacer su trabajo [18]. La granalla usada se debe separar cuando tenga menos de un 25 % de su tamaño nominal [19]. Se debe controlar la forma angular de la granalla, de otro modo no habrá decapado y la limpieza sólo será superficial.
- 3) Debemos controlar el correcto flujo de la granalla. Si no hay un suministro estable y hay poco flujo, el resultado será incorrecto [21].
- 4) La extracción de polvo debe ser buena. Se detectó que un residuo del 2 % de arena tiene como resultado el doble de desgaste de los componentes de la máquina granalladora.

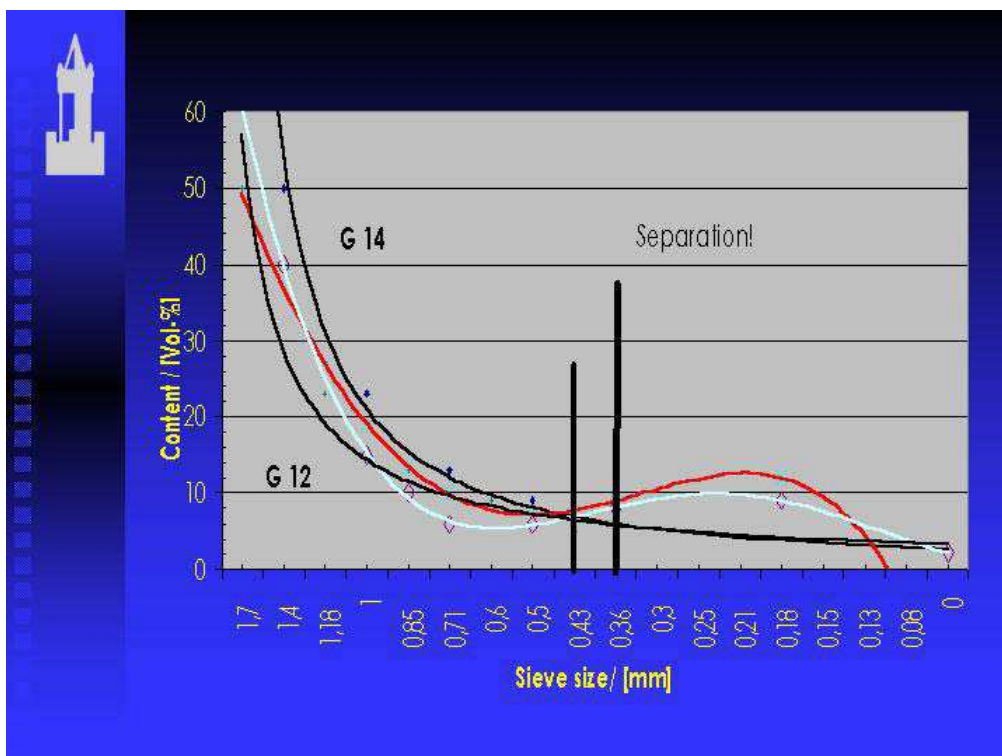


Fig 5. Ejemplo de una mala mezcla. La línea de tamizado se colocó entre curvas ideales (G 12 y G 14, datos de [22]).



Resumen de las influencias conocidas

En la siguiente ilustración (Fig. 6) vemos un resumen de los principales aspectos que influyen en la adherencia del esmalte vítreo sobre el hierro fundido.



Fig 6. Visión conjunta de las causas que influyen en la adherencia del esmalte vítreo sobre el hierro fundido.

En el diagrama para el hierro fundido encontramos las siguientes influencias:

la composición del hierro fundido (el fósforo y silicio aumentan la adherencia, el azufre y manganeso la disminuyen), la estructura ferrítica del hierro (sobre la perlita la adherencia es siempre mala, el carbono combinado reduce la adherencia) y la estructura del grafito (el grafito A es bueno, cualquier estructura por debajo del grafito B disminuye mucho la adherencia).

Por lo que respecta al esmalte vítreo, la viscosidad de la frita tiene influencia: si la frita es demasiado blanda existe riesgo de que se quemé, si la frita es demasiado dura no reaccionará. Además es importante, la capacidad de expansión de la frita sobre el hierro fundido. La reología de la barbotina debe cumplir los requerimientos. Por último pero no menos importante es el sistema de oxidación cinética escogido (lineal o parabólico).

Para la atmósfera del horno influirán el contenido de agua, el de oxígeno y el de monóxido de carbono. Las condiciones de cocción son muy importantes como la temperatura y el tiempo de cocción.

En lo que respecta al granallado habrá que controlar la orientación, la mezcla de granalla correcta, el flujo abrasivo y finalmente la extracción de polvo.

En el tema tensiones debemos adaptar la tasa de expansión térmica del esmalte vítreo a la del hierro fundido. El grosor de la capa de esmalte vítreo influye muchísimo sobre la tensión. Y finalmente no debemos olvidar la diferencia en la cinética de la transición de perlita a ferrita. A veces es necesario un precalentamiento del hierro fundido. Ello influye mucho en la tasa de expansión del hierro fundido y por lo tanto en las tensiones entre esmalte y el hierro.



Aplicación práctica

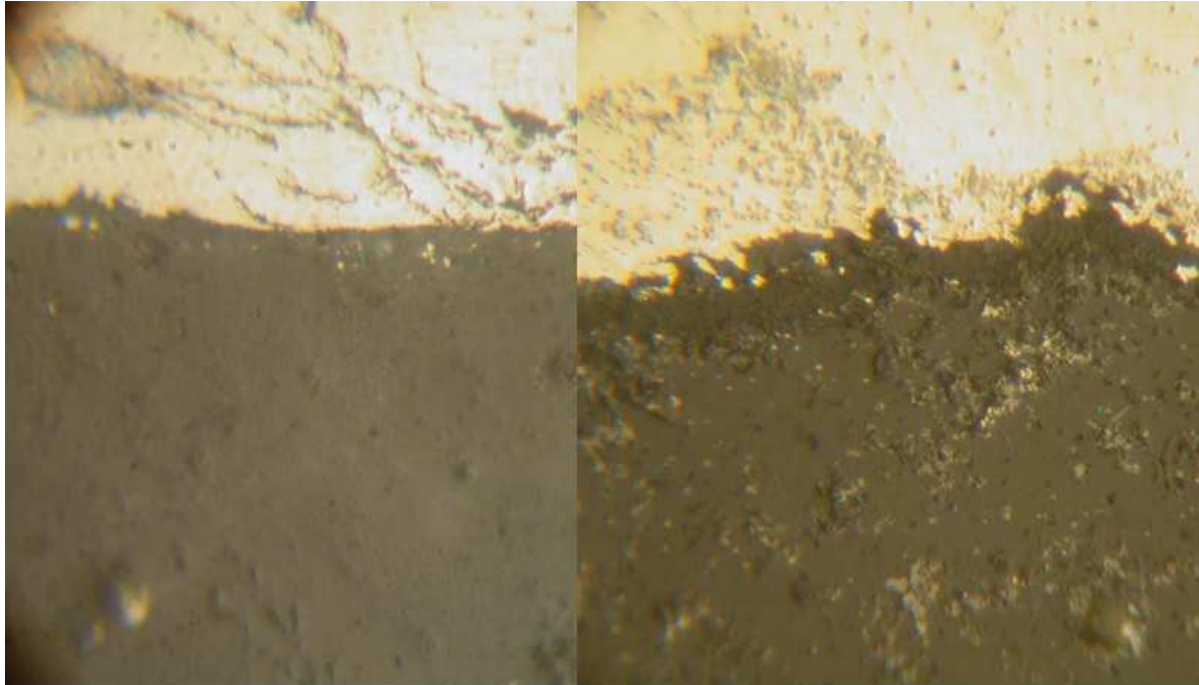


Fig 7 Ampliación 500x del fundente sin (izquierda) o con (derecha) capa de magnetita.

En la aplicación práctica la existencia de la capa de magnetita aumenta la adherencia notablemente. Para los fundentes mostrados anteriormente (Fig. 7) la diferencia es aproximadamente 2 [MPa]. Para determinar la magnitud de la adherencia, se usa un sistema de tracción para averiguar a que fuerza una plataforma pegada sobre la superficie quitará el esmalte de su sustrato. La figura siguiente (Fig. 8) muestra el aumento de adherencia para un fundente de válvulas.

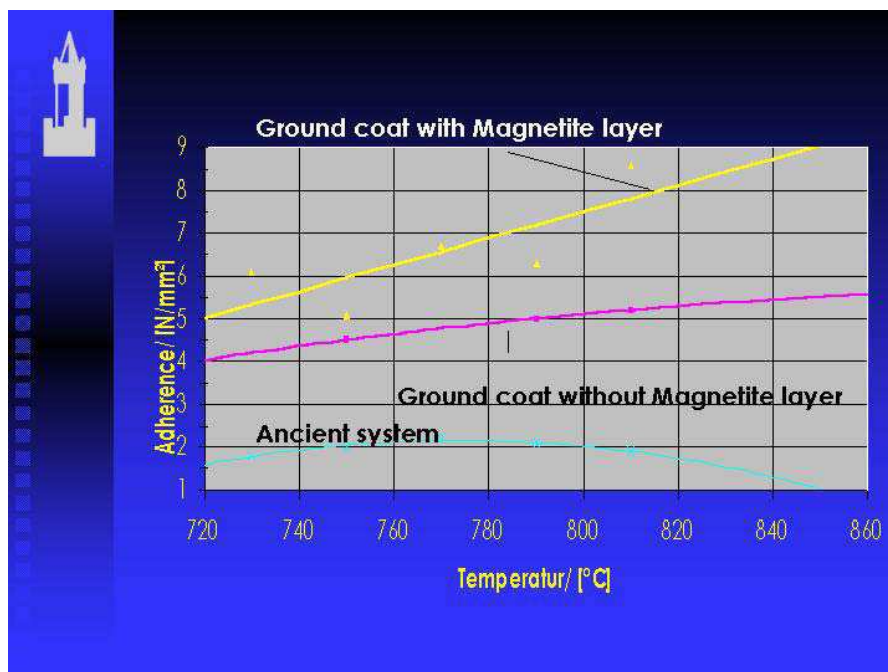


Fig 8 ejemplo de mejora de adherencia gracias a la utilización de una capa de magnetita.



Evaluación

Los valores logrados para la adherencia del esmalte vítreo sobre el hierro fundido están en el intervalo de 0 a 12 MPa ($1 \text{ [Mpa]} = 1 \text{ [N/ mm}^2\text{]} = 10,2 \text{ [kp/cm}^2\text{]}$). Hauttmann [3] sugirió una evaluación lineal para denominar la calidad de la adherencia. En este trabajo se sugiere una evaluación basada en un algoritmo ya que prácticamente la calidad aumenta más rápido con más adherencia y los valores muy altos ya no cambian demasiado si la adherencia ya es buena.

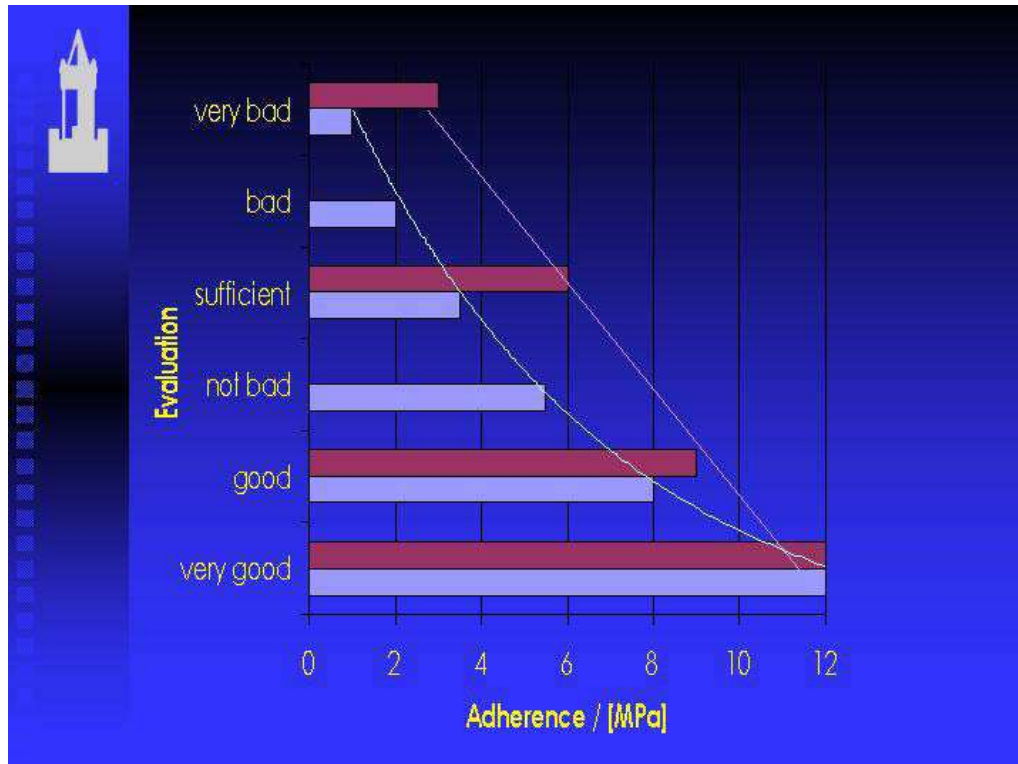


Fig 9 Evaluación de la adherencia: rojo [3] = lineal, azul = logarítmico

Referencias

- [1] A. Dietzel: Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen. Glastechn. Ber. Vol. 24 (1951), p. 263.
- [2] A. Dietzel: Über den derzeitigen Stand des Haftproblems. Mitt. VDEfa Vol. 11 (1963), p. 71.
- [3] A. Hauttmann: Vergleichsversuche mit dem Schlagprüfgerät und nach dem Doppel-T-Verfahren zur Beurteilung der Emailhaftung auf Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 11 (1963), p. 55.
- [4] Christochowitz, Gesell: Einfluß der Strahlmittel auf die Hauffähigkeit von Emaillierguß. Mitt. VDEfa Vol. 2 (1954), p. 74.
- [5] A. Dietzel: Theorie der Haftung von Grundemail an Stahlblech. Mitt. VDEfa Vol. 27 (1979), p. 6.
- [6] H. Moehring: Ein Beitrag zur Frage der Haftung von Email auf Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 12 (1964), p. 67.
- [7] L.S. Darken, R.W. Gurry: The system iron-oxygen, I. The Wustite field and related equilibria. J. Amer. Chem. Soc. Vol. 67 (1945), p. 1398.



- [8] L.S. Darken, R.W. Gurry: The system iron-oxygen, II Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. J. Am. Chem. Soc., Vol. 68 (1946), p. 798.
- [9] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: Thermochemical properties of inorganic substances. Springer Verlag 1977 Berlin.
- [10] M. Ghodsi, R. Derie, J.P. Prossnitz: Beitrag zur Theorie der Haftung oxidischer Gläser auf Metallen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie. Mitt. VDEfa Vol. 26 (1978), p. 167 + p. 171.
- [11] D. Ernst: Emailage des Fontes: Precautions pour assurer une bonne adherence. Clif (1990), FO 161.
- [12] A. Dietzel, E. Wegner: Emailierfähiges Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 6 (1958), p. 11.
- [13] G.H. Spencer-Strong: Effect of furnace gases on physical properties of wet-process cast iron enamels. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 22 (1939), p.225.
- [14] D. Kamran: Über das Hatten von Fritte- und Schmelzgrund an Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 6 (1958), p. 85.
- [15] R.W. Cline, R.M. Fulrath, J.A. Pask: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 44 (1961), p. 423 + p. 430 + Vol. 45 (1962), p. 592.
- [16] F. Rickmann: Mitt. VDEfa Vol. 6 (1958), p. 55.
- [17] Ervin Amasteel: The Ervin Poster: Challenge No.1 Aim –Keeping your aim on target. Tipton 2003.
- [18] Ervin Amasteel: The Ervin Poster: Challenge No.2 Controlling the work –mix size. Tipton 2003.
- [19] P. Plantin: Guide for surface treatment before enamelling -Blasting. APEV 2003.
- [20] R. Schmalenbach: Grauguß, Shäroguß, Vakuumformguß – neuere Erkenntnisse der Gußeisen-Emailierung. VDEfa Vol. 30 (1982), p. 2 und p. 13.
- [21] Ervin Amasteel: The Ervin Poster: Challenge No. '3 Don't short-change your blast wheel. Tipton 2003.
- [22] A. Schmitz: Privatmitteilung. 2003.