

Diseño de método de recubrimiento cerámico sobre botellas de vidrio hueco irregular

Perales-Aldaco-Guillermo¹, Lugo-Uribe-Luis-Edmundo².

Resumen— Muchos envases destinados a la industria del vidrio son pintados por su superficie interna, cuidando la uniformidad del recubrimiento en las paredes sin alterar la apariencia y cumpliendo la calidad requerida. Los métodos para pintar la superficie interna de un envase de vidrio se basan en la aplicación de composiciones de un recubrimiento cerámico de baja fusión en fase líquida mediante pulverización homogénea, usando de un manipulador de ejes cartesiano que pueda introducir una boquilla de aplicación en el interior del envase. El presente trabajo plantea una metodología en la que se realiza el modelado y simulación del proceso de recubrimiento libre de metales pesados con aplicación homogénea cumpliendo con protocolos de pruebas de resistencia mecánica y química para la preservación del producto decorado final. La implementación de un manipulador de ejes cartesiano con servocontrol y dosificación proporcional del recubrimiento mejoran el método de recubrimiento de cuerpos irregulares de vidrio.

Palabras Clave— Recubrimiento Cerámico, Baja fusión, Manipulador de ejes cartesiano, Servocontrol, dosificación proporcional.

Introducción

Los envases de vidrio para cosméticos, productos de perfumes o cremas se caracterizan por sus diseños exclusivos, así como por su amplia variedad de formas y acabados que le dan un aspecto estético capaz de captar la atención de los consumidores. Existe el reto de crear un método estandarizado y automatizado para pintar internamente contenedores o envases de vidrio con diseños irregulares, reduciendo el tiempo de ciclo de aplicación, con un recubrimiento uniforme y libres de metales pesados que aporte a cubrir una demanda de manera competitiva en el mercado de los cosméticos. Es posible lograr la aplicación de un recubrimiento homogénea mediante el control reconfigurable de desplazamientos de posicionamiento y dosificación a través de un sistema lógico que proporciona la energía necesaria en el instante que se requiera a los elementos del equipo de aplicación de recubrimiento tal y como lo describe Saenz [2006]. En este entorno, un manipulador cartesiano que se regula por sí mismo al detectar el error y la diferenciación de su propia actuación real y deseada genera precisión y repetibilidad en el posicionamiento de la boquilla de pulverización en el cuerpo de la botella de vidrio.

El servo-control electroneumático proporciona un control más exacto que el control manual. Esto se logra al unir el control electrónico con válvulas proporcionales como lo menciona Charles [2003]. Con el servo-control se puede manipular la dirección, la presión y el caudal del recubrimiento, variando la señal eléctrica de entrada que da un sensor ubicado y una referencia en la geometría del cuerpo de la botella hueca irregular, dosificando el fluido de manera controlada y proporcional en la superficie del envase obteniendo la aplicación homogénea en la decoración del objeto. Mediante la selección de un recubrimiento cerámico de baja fusión vitrificable compatible con el coeficiente de expansión del vidrio, así como una composición libre de metales pesados se cumple con la normatividad vigente NOM-231-SSA1-2002 en el procesamiento y decoración de artículos.

Existen algunas referencias de métodos para recubrir internamente cuerpos de vidrio hueco, como la patente mexicana No. MX 2015009824 asignada a la compañía Bormioli, Luigi, S.P.A. que comprende etapas de aplicación a por lo menos una superficie interna de dicho cuerpo hueco con una composición de recubrimiento en forma de dispersión líquida con un agente polimérico y la aplicación de un tratamiento térmico con el fin de obtener una capa de recubrimiento vitrificado. Otro ejemplo es la patente Europea No. EP2438994 asignada a SGD, S.A. que describe un método y una máquina para revestir la superficie interna de un cuerpo hueco destinado a recibir un producto de naturaleza alimentaria, farmacéutica y/o cosmética como perfumes. El método consiste en colocar un cuerpo hueco sobre un soporte giratorio. Una sustancia de revestimiento se pulveriza sobre una superficie del cuerpo hueco utilizando un dispositivo de pulverización. Un soporte giratorio tiene un movimiento de rotación a una velocidad que varía en función de la distancia entre dicho dispositivo de pulverización y dicha superficie.

A diferencia de los trabajos mencionadas, en este trabajo se propone el control de las variables de proceso del precalentamiento, curado y templado, además del tipo de aplicación del recubrimiento cerámico de baja fusión, el cual deberá ajustarse a la geometría del envase que en muchos casos es de forma irregular y tener compatibilidad en el coeficiente de expansión térmica respecto al vidrio.

¹ Guillermo Perales Aldaco Estudiante de la Maestría en Manufactura Avanzada Adscrito al CIATEQ. Gpa1979_gp@gmail.coms

² Lugo Uribe Luis Edmundo Doctor Adscrito al CIATEQ, luis.lugo@ciateq.mx

Descripción del Método

Para este estudio se plantea un sistema codependiente entre geometría y control de movimiento que permite aplicar el recubrimiento sobre envases con geometrías irregulares. El diseño del experimento involucra la manipulación intencional de una variable (Coeficiente de expansión) para analizar sus posibles efectos como es descrito por Babbie (1979).

Materiales y Métodos.

El diseño del método para pintar envases de vidrio huecos irregulares con un recubrimiento libre de metales pesados con resistencia mejorada nos lleva a emplear recubrimientos cerámicos de baja fusión. Esto se debe a que materiales que incluyen superaleaciones a base de Cd y Pb inducidas por sales fundidas en un el gas oxidante a temperaturas de 500° a 650° presentan lo que se denomina "corrosión en caliente, tal y como lo han explicado diversos autores (Pettit y Giggins 1987, Rapp y Zhang 1994). La temperatura en el rango dentro del cual ocurre la corrosión en caliente depende en gran medida de la química de los constituyentes, así como la composición del vehículo utilizado como media de transferencia del pigmento.

La selección de un material de recubrimiento de composición apropiada en forma de pigmento debe considerar que la pulverización requiere de impartir suficiente energía cinética y térmica para crear una partícula confinada de alta energía corriente e impulsar las partículas energéticas hacia el sustrato usando alta presión. Las partículas se deforman plásticamente al impactar con el sustrato o entre sí. En parte debido a la energía del impacto, las partículas depositadas forman enlaces cohesivos con cada otro y enlaces adhesivos con el sustrato. Los pigmentos cerámicos seleccionados cumplen con estas características (Papyrin 2001).

Por otra parte, a partir del 2009 esta prohibida la adición intencional de plomo (Pb), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y cromo hexavalente (Cr(VI)) en los recubrimientos para vidrio en forma de esmaltes vítreos coloreados con un bajo punto de fusión, tal que sean capaces de fundirse en la superficie de vidrio para formar una liga permanente con este. Se estableció en TPCH (Toxics in packaging Clearing House), el cual declara que envases decorados con pinturas cerámicas, no se consideraran agregados intencionalmente los metales pesados si se restringe a un contenido menor de 100 PPM totales de metales considerados como pesados con impacto significativo para la salud humana (TPCH 2009). Para evitar el uso de pinturas libres de plomo y cadmio para vidrio (cerámicas) la solución es emplear pinturas base zinc, tal y como lo describe Shinkareva (2004 y 2005). Además, este tipo de recubrimiento tiene la ventaja de que su comportamiento de curado de baja fusión se realiza a temperaturas más bajas que en los recubrimientos base plomo, tal como lo muestra la gráfica de la Figura 1.

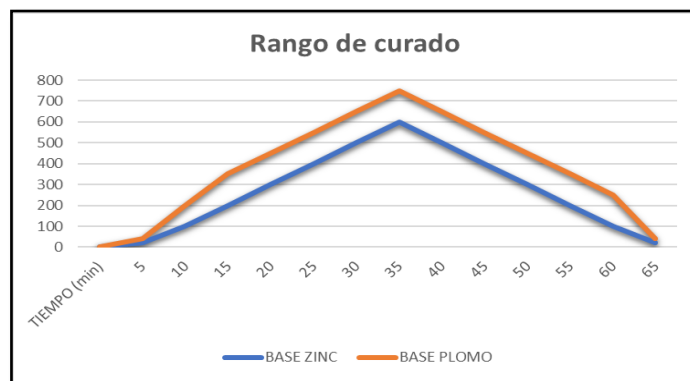


Figura 1. Comparativo de temperaturas de curado de materiales cerámicos de baja fusión.

El diseño experimental consiste en evaluar tres tipos esmaltes cerámicos base zinc de baja fusión en la superficie del envase hueco irregular considerando que los coeficientes de expansión son similares a los del vidrio, de acuerdo con el estudio publicado por Kataoka (1972). De acuerdo con este trabajo, el vidrio tipo S3, usado en este estudio, tiene una composición Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 con coeficiente de expansión de $(73 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$. Los recubrimientos base zinc presentan valores de coeficiente de expansión térmica similar, como lo muestran los trabajos de Bobkova (2011) y Yashchishin (2001), lo que es importante para evitar esfuerzos en los materiales al ser vitrificados con el envase de vidrio a una temperatura entre 500 - 600 °C durante 30 minutos.

Preparación del esmalte - Se pesaron 100 g de esmalte en un frasco de vidrio. Se realizó una dilución agregando 30% en peso de agua y se integró perfectamente con agitación a 6000 rpm usando una propela de hélice. Se ajustó la viscosidad agregando el agua requerida para obtener de 18 – 20 segundos con una copa Ford número 4.

Aplicación de recubrimiento - Precalentar el cuerpo hueco irregular a 100°C en horno de laboratorio (mufla).

Aplicación de recubrimiento por aspersión con pistola de alto volumen baja presión, de manera manual sobre el envase.

Secado de recubrimiento - 200°C durante 30 minutos en horno de laboratorio.

Vitrificado de recubrimiento - 600°C durante 30 minutos en horno continuo con extracción de humos.

Control de la aplicación – Se utilizó un robot cartesiano de 3 grados de libertad (Figura 2) con ejes servocontrolados para realizar la manipulación de una boquilla de 10mm de diámetro para la aplicación del recubrimiento de manera controlada y programable de acuerdo con las diferentes geometrías que se deseen recubrir.

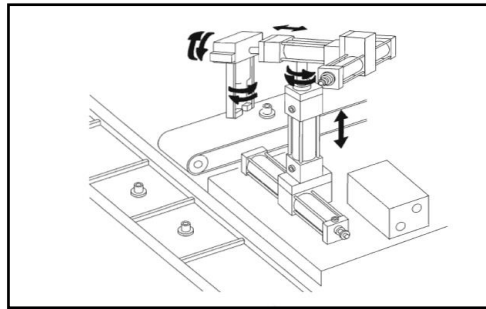


Figura 2. Configuración de robot de robot cartesiano xyz

Para el diseño de la prueba se considera el movimiento en cada uno de los 3 ejes de los grados de libertad, la capacidad de carga máxima de 1kg y área de trabajo de 300 cm², la repetibilidad de $\pm 0.1\text{mm}$, la velocidades de los ejes de 100mm/min, el control y la programación del robot industrial con un extremo pasivo que sirve como sujetador de la boquilla de aplicación del recubrimiento. El sistema cuenta también con un dispositivo mecánico acoplado a un servo motor que sujete el cuerpo de vidrio hueco irregular que tenga la posibilidad de girar en el eje R de manera controlada en sentido horario y antihorario con un grado de aceleración que permita arrancar y parar en la posición que se le programe de acuerdo con la geometría irregular del cuerpo hueco con un perfil de velocidades (como función del voltaje de entrada y salida) como lo muestra la Figura 3. Cuanto más pronunciada sea la pendiente, más rápida será la velocidad de la aceleración y desaceleración del actuador.

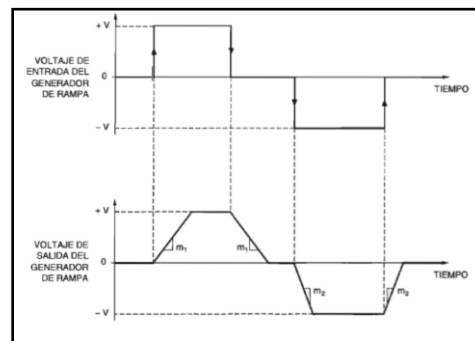


Figura 3. voltajes de entrada y a la salida de un generador de rampa.

El dispositivo tendrá un control proporcional integral y derivativo PID que permite el ajuste del tiempo de la rampa de voltajes de control positivos, tal y como se describe por Moreno (2001). El sistema sobreactúa cuando ocurre un pequeño cambio en el error que hace que la variable manipulada cambie sobre su rango completo. Este efecto se evita en el control proporcional, donde la característica del controlador es proporcional al error de control cuando éstos son pequeños. De esta manera, el controlador está caracterizado por una función no lineal, dependiente del error de control de los movimientos XYZ y cuenta con un sistema de aspersión de recubrimiento con servo control proporcional en la válvula de entrada que controla en su salida, la dirección y el caudal variando la cantidad de la entrada. La dirección y el flujo o la dirección y la presión, o una combinación de dirección, flujo y presión se pueden controlar variando la señal eléctrica de entrada. Dicho sistema proporcional está constituido por una válvula proporcional acoplada a un depósito de presión que contiene el recubrimiento en agitación constante y en recirculación a través de la boquilla de aspersión y el contenedor de material.

El control en la dosificación del recubrimiento es proporcional y aumenta la cantidad de flujo cuando se encuentra alejado del eje XY de la Figura 4 hacia las paredes del cuerpo hueco irregular para suministrar mayor cantidad de recubrimiento y en caso inverso cuando la pared del cuerpo hueco irregular está cercana al eje XY se disminuye el flujo del material de recubrimiento para obtener un recubrimiento homogéneo en la pared de cuerpo

irregular. En el diagrama esquemático de control proporcional que se muestra en la Figura 4 se describe la dirección del flujo de la dosificación proporcional del material del recubrimiento como presión de trabajo.

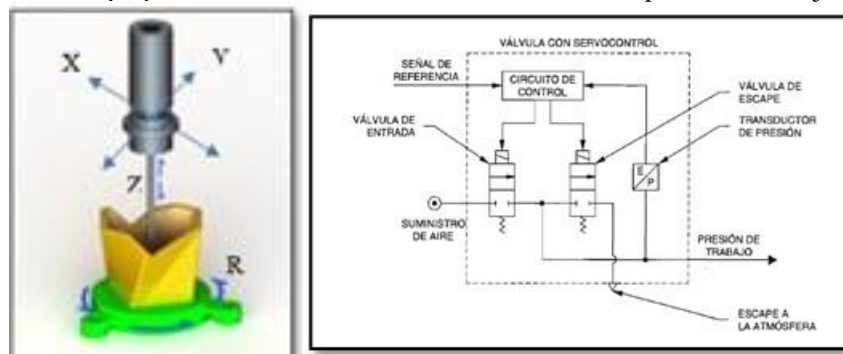


Figura 4. Dispositivo con control PID de giro y diagrama de Válvula con servo control.

Resultados

Los resultados de la determinación de los coeficientes de expansión de los materiales aplicados libres de metales pesados se presentan en la Tabla 1. Dentro de las observaciones el atributo de buen anclaje es calificado como la adherencia del recubrimiento al objeto sin desprendimiento por fricción mecánica. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por Yashchishin (2001) y Bobkova (2011).

Tabla 1. Comparativa de materiales empleados.

Material	CoE	Material base	Observaciones
A	95 X 10 ⁻⁷	Zinc	Buen anclaje
B	80 X 10 ⁻⁷	Bismuto	Buen anclaje
C	70 X 10 ⁻⁷	Zinc - Boro	muestra rota en 600°C
Vidrio S3	73 X 10 ⁻⁷	oxido de Silicio	NA

Para comprobar que no existe presencia de metales pesados en la composición del recubrimiento ya aplicado en el cuerpo hueco irregular, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido ambiental acoplado con dispersión de energía por interacción con un haz de electrones (ESEM-EDS marca Philips) analizando 5 zonas de tres muestras diferentes, variando el voltaje de 10 a 30 KeV, Los resultados representativos se muestran en las Figura 5, en donde se puede observar que no existe presencia de metales pesados (Reed 2005).

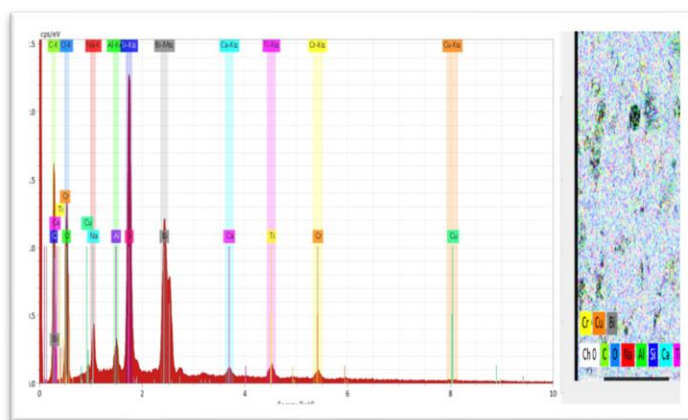


Figura 5. Espectro EDS representativo del recubrimiento analizado obtenido a 30 KeV.

En la Tabla 2 se presentan las condiciones de aplicación de los recubrimientos, tales como la temperatura de precalentamiento, presiones de aspersión y alimentación de material proporcional, la velocidad de giro de mecanismo de sujeción de cuerpo hueco y la posición de inicio y trabajo durante el experimento. Con referencia al método de aplicación de recubrimiento, el cual fue configurado en sus diversos ejes, así como el servocontrol proporcional de la dosificación del material de recubrimiento con una viscosidad de 20 segundos con una copa Ford #4. Una vez realizada la aplicación de los distintos recubrimientos, se realizó la medición de espesores a través de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Tabla 2. Parámetros de control del equipo de aplicación.

Prueba	141	Coordenadas 6ª bajada	146-175
Viscosidad	20 seg	Velocidad (mm/s)	75
Pre calentamiento	70°C	No. De aplicaciones	6
Presión bomba	30 psi	Ajuste fino (# clics)	7
Presión gatillo	70 psi	Pistola 2	Fondo
Presión asreado	70 psi	Ext. Pistola 2	B 1.0
Velocidad de giro (rpm)	1950	Coordenadas 1ª bajada	148-197
No. De pistolas	3	Velocidad (mm/s)	90
Pistola 1	Hombro	No. De aplicaciones	2
Ext. Pistola 1	E X° .8	Ajuste fino (# clics)	9
Coordenadas 1ª bajada	146-200	Pistola 3	Fondo y cuerpo
Velocidad (mm/s)	75	Ext. Pistola 3	B 0.8
Coordenadas 2ª bajada	146-195	Coordenadas 1ª bajada	170-196
Velocidad (mm/s)	75	Velocidad (mm/s)	90
Coordenadas 3ª bajada	146-190	Coordenadas 2ª bajada	160-196
Velocidad (mm/s)	75	Velocidad (mm/s)	90
Coordenadas 4ª bajada	146-185	Coordenadas 3ª bajada	140-196
Velocidad (mm/s)	75	Velocidad (mm/s)	90
Coordenadas 5ª bajada	146-180	No. De aplicaciones	3
Velocidad (mm/s)	75	Ajuste fino (# clics)	7

La Figura 6 presenta un ejemplo de una sección de un envase de vidrio hueco con geometría irregular a los que se les realizó la medición de espesor. Puede observarse que para el ejemplo el espesor es de alrededor de 10 micras. La exploración de las muestras permitió observar que los espesores de los recubrimientos aplicados son homogéneos, por lo que los parámetros de control optimizados son adecuados para el proceso con este tipo de barnices cerámicos de bajo punto de fusión.



Figura 6. Corte vertical paredes internas de cuerpo hueco irregular.

La información sobre el espesor del recubrimiento para muestras recubiertas con barnices base zinc de color azul y color negro se muestran en la Tabla 3. Puede observarse que mediante el método de aplicación de recubrimiento cerámico de baja fusión obtienen los datos de homogeneidad de la capa de recubrimiento. El rango de espesores para las distintas muestras varió entre 6 a 39 micras.

Tabla 3. Espesores de recubrimiento en μm .

Muestra	Espesor 1	Espesor 2	Espesor 3	Espesor 4	Espesor 5	Espesor 6	Promedio
F1-V Negro	10.9	10.7	10.6	9.95	9.9	10.25	10.4
F2-V Negro	38.62	38.48	38.36	39.13	39.13	39.1	38.8
F3-V Negro	11.18	10.12	11	8.12	8	8.35	9.5
F1-V Azul	5.8	6.35	6.3	6.2	5.9	6.3	6.1
F2-V Azul	17.68	18.78	17.86	17.42	18.56	18.7	18.2
F3-V Azul	5.8	6.356	6.3	6.2	5.9	5.3	6.0

Finalmente, con respecto a la resistencia mecánica y química de los recubrimientos la Figura 7 presenta imágenes de frascos de vidrio recubiertos después de ser sometidos a las pruebas de cinta scotch y de resistencia a la acetona. El resultado mostró que los recubrimientos base zinc presentan buena resistencia mecánica y química, lo que está en concordancia con lo reportado en los trabajos de Majumdar (2001) y Yatsenko (2019).



Figura 7. Pruebas de resistencia mecánica (cinta scotch) y química (resistencia a la acetona).

Conclusión

El control de movimientos de un robot cartesiano de ejes XYZ acoplado a un sistema de dosificación electroneumática del fluido cerámico de baja fusión de manera servo y proporcional mejora la aplicación del recubrimiento, obteniendo una capa uniforme de $0.03\text{mm} \pm 0.02$ mm en la geometría irregular de cuerpo hueco. Con la selección del material de libre de metales pesados y compatible en el coeficiente de expansión con el sustrato (vidrio $73 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) F2-V, se resuelve el problema de rotura de vidrio durante el vitrificado del recubrimiento, con una resistencia a la corrosión en comparación de pinturas epoxi, así como el cumplimiento de la normatividad en materia de salud. Los recubrimientos aplicados presentan buena resistencia tanto mecánica como química.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al CIATEQ, A.C por facilitar el desarrollo de pruebas para la realización de la investigación, así como a los revisores de artículo para su redacción y publicación.

Referencias

- BABBIE, E.R., 1979, The practice of social research. ISBN-13: 978-0-495-59841-1. USA.
- BOBKOVA, N., 2011, Glass and Ceramics, Vol 68, p349-352
- HEDGES, Charles S., 2003. Servocontrol de sistemas neumáticos, ISBN 2-89289-635-5 Quebec, Canadá.
- KATAOKA and MANAB, Y. E, 1972, Osaka Kogyo Gutsu Shikensho Kiho 23, p204.
- MAJUMDAR, A., Jana, S., 2001, Bull. Mater. Vol. 24, p69-77
- MOREN O, M., 2001, Control Proporcional integral y derivativo, La paz, Bolivia.
- PAPYRIN, A., 2001, Cold spray technology, Adv. Mater. Proc.,159(9), 49-51).
- REED, S. J. B., 2005, Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, Inglaterra.
- SAENZ-VALERO, P. J., 2006. "Introducción a la robótica Inteligente", Dep. legal: CS-369-2006. España.
- SHINKAREVA, E., 2004, Glass and Ceramics, Vol. 61, p303-305
- SHINKAREVA, E., Zonov, Y., 2005, Glass and Ceramics, Vol. 62, p328-330
- YASHCHISHIN, I., Babadzhanova, O., Vasiichuk, V., 2001, Vol. 58, p287-289
- YATSENKO, E., Ryabova, A., Klimova, L., 2019, ICAM 2019, doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0_72
- PETTIT Y GIGGINS, 1987, Prediction of Low Temperature Hot Corrosion Rate in Film Cooled Coal Fired Gas Turbines
- RAPP Y ZHANG, 1994, Hot corrosion of materials: Fundamental studies
- Proposition 65 Requirements for Glass and Ceramic Decorators, 2009. USA.