

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**ANÁLISE DO USO DE CHAPAS DE AÇO BAIXO CARBONO PRODUZIDAS VIA
ACIARIA ELÉTRICA PARA INDÚSTRIA DA ESMALTAÇÃO**

Maximiliano Aver

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2017

MAXIMILIANO AVER

**ANÁLISE DO USO DE CHAPAS DE AÇO BAIXO CARBONO PRODUZIDAS VIA
ACIARIA ELÉTRICA PARA INDÚSTRIA DA ESMALTAÇÃO**

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Porto Alegre
2017

CIP - Catalogação na Publicação

Aver, Maximiliano

Análise do uso de chapas de aço baixo carbono produzidas via aciaria elétrica para indústria da esmaltação / Maximiliano Aver. -- 2017.

79 f.

Orientador: Afonso Reguly.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Esmaltação de aço . I. Reguly, Afonso, orient.
II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MAXIMILIANO AVER

**ANÁLISE DO USO DE CHAPAS DE AÇO BAIXO CARBONO PRODUZIDAS VIA
ACIARIA ELÉTRICA PARA INDÚSTRIA DA ESMALTAÇÃO**

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado pela Banca Examinadora em Dezembro de 2017.

Prof. Dr. Nome, Local de trabalho

Prof. Dr. Nome, Local de trabalho

Prof. Dr. Nome, Local de trabalho

Dedico este trabalho a minha esposa Sheila Görbing Aver e ao meu filho Lucas Görbing Aver.

AGRADECIMENTOS

Um reconhecimento muito especial ao Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker, *in memoriam*, por seu apoio e orientações passadas ao longo da minha vida acadêmica e profissional assim como pelas discussões iniciais relativas ao desenvolvimento desta dissertação.

Ao Professor Dr. Afonso Reguly pela forma acolhedora e paciente na orientação final deste trabalho.

À Nucor e aos meus colegas de trabalho por tudo aquilo que até agora temos construído em equipe.

À empresa Roesch Inc, pela parceria nas discussões técnicas e execução dos testes de esmaltação.

Aos meus colegas e professores do PPGE3M, pela valiosa contribuição oferecida ao longo deste Mestrado Acadêmico.

Aos gestores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de desenvolver meu Mestrado Acadêmico, na condição de aluno especial.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Uma Síntese da História da Esmaltação	4
2.2 Materiais Empregados na Esmaltação e suas Aplicações Comerciais.....	7
2.2.1 Esmaltes, Tipos e Propriedades Associadas	8
2.2.2 Aços, Tipos e Propriedades Associadas.....	11
2.2.3 Aplicações Comerciais de Aços Esmaltados.....	14
2.3 Processo de Esmaltação de Chapas de Aço Laminadas a Frio	16
2.3.1 Preparação e Limpeza Superficial	16
2.3.2 Métodos de Aplicação do Esmalte	19
2.3.3 Tratamento Térmico do Esmalte e Reações Químicas Associadas.....	22
2.3.4 Principais Métodos de Avaliação de Camadas Esmaltadas.....	27
2.3.5 Principais Defeitos de Camadas Esmaltadas	28
2.4 Processamento Siderúrgico para obtenção de Aço para Esmaltação	30
2.4.1 Aciaria Elétrica	32
2.4.2 Laminação à Quente	34
2.4.3 Laminação a Frio	35
3.0 MATERIAIS E MÉTODO	38
3.1 Material.....	38
3.2 Método	53
4.0 RESULTADOS	58
5.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	65

6.0	CONCLUSÕES.....	75
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Exemplar de esmaltação Bizantina utilizando ouro, prata e esmalte <i>cloisonné</i> ..5
Figura 2.2	Exemplos de algumas aplicações comerciais mais conhecidas de diversos tipos de aços esmaltados.....6
Figura 2.3	Diagrama binário Ferro-Carbono simplificado para zona de aços de baixo carbono.....14
Figura 2.4	Representação esquemática de uma pistola aplicadora “ <i>spray</i> ”.....20
Figura 2.5	Efeito da Gaiola de Faraday na aplicação da frita via deposição eletrostática.21
Figura 2.6	Exemplo de aplicação automatizada de esmaltação para um item residencial.21
Figura 2.7	Caracterização da interface aço-esmalte como resultado do processo de cura (“ <i>firing</i> ”) da esmaltação.....26
Figura 2.8	Representação esquemática do ensaio de aderência e a forma final da área afetada após o ensaio.....28
Figura 2.9	Exemplos de defeitos na camada esmaltada causados pelo aço.....30
Figura 2.10	Representação do fluxo produtivo básico da fabricação de aços planos em usinas integradas e semi-integradas.....32
Figura 2.11	Efeito das reduções de espessura na laminação a frio de um aço baixo carbono para uso na esmaltação no tempo de permeação do hidrogênio.....36
Figura 2.12	Morfologia dos carbonetos após diferentes reduções de espessura.....37
Figura 2.13	Micro-estruturas de amostras tomadas na direção de laminação após diferentes reduções de espessura.....37
Figura 3.1	Micro-estrutura dos aço Z30, em 100x de aumento. Matriz ferrítica de grãos equiaxiais39
Figura 3.2	Micro-estrutura do aço T45-45/47, em 100 x de aumento. Matriz ferrítica de grãos equiaxiais.....39
Figura 3.3	Inclusões não metálicas presentes no aço Z30 (sulfeto de manganês). Magnificação 100 x.....40
Figura 3.4	Composição das inclusões não metálicas presentes no aço Z30, obtidas através de microscópio eletrônico.....40
Figura 3.5	Inclusões não metálicas presentes no aço T45 (aluminato de cálcio). Magnificação 100 x.....41
Figura 3.6	Composição das inclusões não metálicas presentes no aço T45, obtidas através de microscópio eletrônico.....41

Figura 3.7	Estrutura do aço Z30 sem a presença de carbonetos de ferro.....	42
Figura 3.8	Estrutura do aço T45 com a presença de carbonetos de ferro alinhados na direção de laminação.....	42
Figura 3.9	Diagrama TTT obtido como resultado da laminação à quente do aço T45-45. Espessura da tira = 4,5 mm e velocidade de laminação = 4,5 m/s.....	43
Figura 3.10	Diagrama TTT obtido como resultado da laminação à quente do aço T45-47. Espessura da tira = 3,7 mm e velocidade de laminação = 54,5 m/s.....	44
Figura 3.11	Gráfico do ciclo de recozimento utilizado para a produção do aço T45.....	46
Figura 3.12	Aço T45 em sua forma de bobina após passar pelo processo de laminação a frio (esquerda) e tira da bobina coletada para retirada das amostras (direita).....	47
Figura 3.13	Representação esquemática da coleta das amostras do aço T45 ao longo da tira metálica medindo 1,5 mm (e) x 685 mm (l) x 1,232 mm (c).....	48
Figura 3.14	Amostras do aço T45 nas diferentes condições de tratamento superficial: laminação a frio, superfície decapada quimicamente, e superfície decapada mecanicamente.....	48
Figura 3.15	Amostra do aço Z30 na condição de laminada a frio (“ <i>as rolled</i> ”).....	49
Figura 3.16	Sistema de transporte no processo de esmaltação.....	50
Figura 3.17	Sistema de limpeza das peças a esmaltar.....	50
Figura 3.18	Sistema de aplicação do esmalte via úmido, mufla de aquecimento para aplicação via úmida e sistema de aplicação do esmalte via a seco e aparência da peça com esmalte aplicado	51
Figura 3.19	Vista parcial da primeira zona de aquecimento do forno tipo “U”.....	52
Figura 3.20	Amostras esmaltadas via úmido e via seco.....	52
Figura 3.21	Principais fatores avaliados na esmaltação de uma chapa de aço baixo carbono laminada a frio.....	53
Figura 3.22	Perfilômetro utilizado para medição de rugosidade superficial do aço.....	55
Figura 3.23	Equipamento da marca LECO utilizado para medição de resíduos orgânicos e inorgânicos na superfície metálica das amostras.....	55
Figura 3.24	Medidor de espessura da camada esmaltada, Minitest 600B e amostra esmaltada com seus pontos de medição de espessura atribuídos.....	56
Figura 3.25	Equipamento Hirox para análise da rugosidade das amostras esmaltadas.....	56

Figura 3.26	Coluna do teste de queda para análise da resistência da camada esmaltada e amostra testada.....	57
Figura 4.1	Análise da rugosidade da amostras após esmaltação via úmida.....	61
Figura 4.2	Teste de resistência da camada esmaltada para amostras esmaltadas via a seco e via úmido.....	62
Figura 4.3	Análise de defeitos de superfície esmaltada para amostras esmaltadas via seco e via úmido.....	63
Figura 4.4	Análise da formação e distribuição das bolhas na camada esmaltada das amostras dos aços Z30 e T45-45/47.....	64
Figura 5.1	Qualidade intrínseca atribuída às amostras de aço esmaltadas via a seco	66
Figura 5.2	Qualidade intrínseca atribuída às amostras de aço esmaltadas via úmido	66
Figura 5.3	Total dos valores médios dos resíduos superficiais das amostras no estado de fornecimento laminado a frio antes do tratamento de lavagem sob pressão.....	68
Figura 5.4	Total dos valores médios dos resíduos superficiais das amostras no estado de fornecimento laminado a frio depois do tratamento de lavagem sob pressão...	68
Figura 5.5	Análise dos valores de espessura obtidos para as diferentes amostras esmaltadas.....	69
Figura 5.6	Avaliação da aderência da camada esmaltada segundo teste de impacto.....	70
Figura 5.7	Avaliação da rugosidade da superfície esmaltada	71
Figura 5.8	Presença de precipitados de nitreto de titânio distribuídos na matriz ferrítica do aço T45.....	73
Figura 5.9	Análise dos elementos químicos presentes nos precipitados de nitreto de titânio no aço T45.....	73
Figura 5.10	Presença de diminutos vazios na estrutura ferrítica do aço Z30 como resultado da dissolução de carbonetos de ferro.....	74
Figura 5.11	Análise dos elementos químicos presentes nos vazios na estrutura ferrítica do aço Z30.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Exemplos de aplicação do aço esmaltado.....	5
Tabela 2.2	Principais componentes minerais dos esmaltes vítreos.....	10
Tabela 2.3	Características das chapas de aços laminadas a frio para uso na esmaltação de acordo com a norma EN 10209.....	13
Tabela 2.4	Participação da esmaltação no mercado americano em 1990 nos diversos produtos comerciais da época.....	15
Tabela 2.5	Reações e efeitos da temperatura associados ao processo de cura	25
Tabela 2.6	Composição química típica para os aços tradicionais produzidos para a esmaltação segundo a norma ASTM A424/A424M.....	33
Tabela 2.7	Propriedades mecânicas típicas de aços planos aplicados na esmaltação.....	35
Tabela 3.1	Caracterização do composição química dos diferentes tipos de aços em estudo.....	38
Tabela 3.2	Parâmetros da laminação à quente na produção do aço T45.....	43
Tabela 3.3	Caracterização do dimensional e das propriedades mecânicas dos diferentes tipos de aços em estudo.....	44
Tabela 3.4	Principais fatores escolhidos e avaliados na esmaltação das amostras de uma chapa de aço baixo carbono laminada a frio.....	54
Tabela 4.1	Medições de rugosidade das amostras de chapa de aço baixo carbono laminada a frio T45.....	58
Tabela 4.2	Análise do carbono residual superficial das amostras ensaiadas	59
Tabela 4.3	Medição da espessura da camada esmaltada nas diferentes amostras.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC3	Temperatura crítica de aquecimento da transformação da ferrita em austenita;
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> ;
BOF	<i>Blast oxygen furnace</i> ;
CoO	Óxido de Cobalto;
CuO	Óxido de Cobre;
EAF	<i>Electrical arc furnace</i> ;
EN	<i>European Standarization</i> ;
Fe ₂ O ₃	Hematita;
MoO	Óxido de Molibdênio
N-value	Coefficiente de encruamento do aço;
NaOH	Hidróxido de Sódio;
NiO	Óxido de Níquel;
Γ_m	Coefficiente de anisotropia do aço;
Sb ₂ O ₅	Óxido de Antimônio;
SEM	Microscópio eletrônico de varredura (“ <i>scanning electron microscope</i> ”);
SiO ₂	Sílica;
TGA	Curvas de análise termo-gravimétricas;
T _H	Tempo de permeação do hidrogênio;
TiO ₂	Dióxido de Titânio;
TTT	Tempo, Temperatura, Transformação (curvas de aquecimento/resfriamento);
T45	Aço baixo carbono para esmaltação do Tipo II produzido pela Nucor;
ZrO ₂	Óxido de Zircônio;
Z30	Aço baixo carbono para esmaltação do Tipo I;

RESUMO

Apesar da esmaltação de aços ser uma técnica de recobrimento inorgânico amplamente conhecida e aparentemente bem dominada, não são poucos os desafios técnicos que se apresentam tanto para os siderurgistas como para os esmaltadores para se produzir um produto final de qualidade aceitável. Este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho de recobrimento da superfície de dois aços baixo carbono, um aço do tipo I e outro do tipo II de acordo com a norma americana ASTM A424/424M. O aço do tipo I, amplamente conhecido e utilizado pela indústria esmaltadora, foi produzido por aciaria convencional do tipo BOF, laminado a frio em cadeira de laminação do tipo tandem e descarburizado. Enquanto que o aço do tipo II foi produzido por aciaria elétrica do tipo EAF, laminado a frio em cadeira de laminação duo reverso e recozido. Neste trabalho, a performance do recobrimento do substrato metálico do aço do tipo II é focada nos parâmetros qualitativos da camada esmaltada tais como sua espessura, rugosidade, aderência ao metal base e evolução gasosa resultante do processo de cura do esmalte (“*firing*”). Os testes de esmaltação das amostras foram realizados em uma unidade industrial esmaltadora independente utilizando-se o processo de deposição via úmido e via seco, com a aplicação de dois esmaltes comerciais distintos. As variáveis e práticas do processo de esmaltação utilizadas foram as mesmas estabelecidas para um processo produtivo normal, da preparação superficial e técnica de aplicação de esmalte ao processo de cura do esmalte num tradicional forno elétrico de passagem do tipo “U”. Para a determinação da qualidade do esmalte aderido utilizou-se o teste de queda e para a determinação da evolução gasosa utilizou-se a verificação macroscópica de dois defeitos conhecidos como “*outgassing*” e “*fish scale*”. Os resultados obtidos são avaliados em função dos parâmetros e requisitos de qualidade atribuídos pelo esmaltador.

Palavras chave: aços para esmaltação, “*outgassing*”, “*fish scale*”

ABSTRACT

Although enameling steel is a well-known inorganic technique which has been used for many years, there are still several technical challenges faced by both steel making industry and enamellers professionals on producing high quality enameled parts. This work presents the enameling performance evaluation of two low carbon steel grades, one categorized as type I and the other one as type II as per American standard ASTM A424/424M. The type I steel grade, which has been successfully used by enamellers for years, it has been produced through a BOF operation, being cold reduced through a tandem mill and open coil annealed. The type II steel grade has been produced by an EAF operation, being cold reduced through a duo reversing mill stand being batch annealed. On this work, the performance of the coating layer applied over the type II steel substrate has been evaluated focusing on the enamel quality parameters such as its thickness, roughness, adhesion and gassing generated along the glass cure process (firing). The enameling trials have been made at an independent enameller facility where two distinct types of commercial glasses have been selected being applied in both wet and dry methods of deposition. The enameling process variables and operational practices used for the trials were similar to those used for a regular enameling production line, from the cleaning and glass deposition techniques to the glass firing process using an open U-type electrical furnace. The quality of glass adhesion has been determined by the standard impact test and for the evolving gases determination a macroscopic analysis of “outgassing” and “fish scale” as surface defects have been considered. The achieved results are taken under the quality premises required by the enameller.

Keywords: enameling steel, outgassing, fish scale

1.0 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica desde seus primórdios tem conseguido apresentar soluções tecnológicas para atender aos mais variados apelos de consumo num amplo espectro de produtos finais. Da indústria automobilística à indústria naval, de edificações residenciais e não residenciais utilizando estruturas metálicas à fabricação de instrumentos médicos e hospitalares, da indústria de artefatos e equipamentos militares à indústria de utensílios e aparelhos domésticos, apenas para citar algumas situações entre tantas outras mais, onde o aço se apresenta como uma matéria-prima versátil e atrativa para as mais variadas aplicações.

Em aplicações finais onde exige-se do aço uma vida útil prolongada, principalmente no que tange a resistência deste ao processo corrosivo, por uma questão funcional ou até mesmo estética, a siderurgia cooperativamente com outras áreas e técnicas de proteção superficial conseguiram apresentar soluções alternativas que atendem tal exigência. Neste interim, mesmo para aqueles aços que não apresentam uma resistência natural ao processo corrosivo, outros materiais, metálicos e não-metálicos empregados conjuntamente com o aço, direta ou indiretamente, conferem ao novo conjunto novas propriedades de resistência a ambientes inóspitos conservando e estendendo a vida útil do material metálico base. Neste universo pode-se citar diferentes técnicas de revestimentos tais como a galvanização e a pintura, entre outras, onde materiais orgânicos e inorgânicos criam uma barreira física entre o aço e o meio onde o mesmo se encontra. É neste contexto que a esmaltação, como uma técnica especial de revestimento apresenta-se agregando valor ao produto final protegendo-o contra processos corrosivos ao mesmo tempo em que a aparência da condição superficial é conservada.

A esmaltação, como uma técnica milenar de revestimento, inicialmente usada principalmente com finalidades decorativas para ornamentos e utensílios variados, encontrou sua aplicação industrial em superfícies metálicas somente a partir do século 19. A evolução da esmaltação de peças metálicas levou a siderurgia a desenvolver e produzir tipos específicos de aços não só para atender as propriedades mecânicas finais das peças esmaltadas mas como principalmente para oferecer ao processo de esmaltação um revestimento livre de discontinuidades superficiais e defeitos internos que por ventura pudessem estar associados ao substrato metálico. A evolução de gases no processo de esmaltação, um fenômeno conhecido como “*outgassing*”, e a ocorrência de micro trincas

superficiais da camada esmaltada, um fenômeno conhecido como “*fish scale*” estão entre os principais defeitos a serem controlados e evitados na esmaltação de peças metálicas. Este trabalho explora a ocorrência destes dois tipos de defeitos quando amostras de diferentes tipos de aços e em diferentes condições superficiais foram esmaltadas.

Embora tais defeitos superficiais (“*fish scale*” bem como o “*outgassing*”) sejam ocorrências bem conhecidas dos siderurgistas e esmaltadores atuais, um dos principais desafios dos profissionais desta área é a busca de materiais (o aço como material base e o esmalte como material de recobrimento) que apresentem a melhor relação sinérgica qualidade-custo-benefício. A siderurgia integrada, com seu processo produtivo alicerçado no uso de alto fornos, laminação à quente de placas e processo de recozimento de bobinas de aço do tipo “*open coils*” foi a responsável pelos desenvolvimentos iniciais apresentando materiais de baixíssimo teor de Carbono, fator crucial para o controle e monitoramento do “*outgassing*”, e com uma condição micro-estrutural adequada para a retenção e aprisionamento do hidrogênio gasoso, fator crucial para o controle e monitoramento do “*fish scale*”. A norma americana ASTM A424/A424M é a norma que rege a especificação para os aços planos usados pela indústria da esmaltação nos Estados Unidos. A siderurgia não-integrada por sua vez, com uso de fornos elétricos a arco e técnicas de fabricação de aços baixo carbono modificados (via adição de ligas) permitiu apresentar soluções de aços alternativos para a indústria de esmaltação atendendo aos dois quesitos de qualidade anteriormente apresentados (“*outgassing*” e “*fish scale*”), onde estes tipos de aços vem ganhando espaço paulatinamente em suas aplicações finais. São estes dois tipos de aços, aqui doravante denominados “Z30”, para o aço produzido por siderurgia integrada e tomado como referência para propósitos comparativos, e o “T45”, para o aço produzido por siderurgia não-integrada, que são colocados em perspectiva sendo comparados seus atributos de qualidade após teste de esmaltação.

O resultado final de um processo de esmaltação é diretamente dependente dos tipos de aço e esmaltes empregados bem como do processo produtivo de esmaltação. Em geral, é através dos produtores de aços e dos produtores de esmaltes que atendem a indústria de esmaltação, bem como de algumas associações independentes e diversos trabalhos de pesquisa específicos e independentes onde residem as melhores fontes de consulta e pesquisa sobre o assunto em questão fornecendo as linhas gerais orientativas para os diferentes materiais, métodos e processos de esmaltação.

Os experimentos realizados então, levaram em consideração o uso de amostras do aço “Z30” fornecido na forma de chapa laminada a frio acabada, de 0,90 mm de espessura aproximadamente, e o aço “T45”, de 1,15 mm de espessura, com amostras retiradas de duas bobinas distintas e submetidas a diferentes condições superficiais a saber: superfície laminada a frio, laminada a frio com posteriores tratamentos de limpeza superficial (químico e mecânico). As variáveis de superfície e de composição química dos aços analisados foram deliberadamente escolhidas para melhorar representar a performance da esmaltação destes dois tipos de aços quando submetidos a processo de esmaltação similares.

Com o presente trabalho busca-se alcançar os seguintes objetivos:

- Validar o aço “T45”, fornecido em forma de chapa laminada a frio, em função dos atributos de qualidade demandados pelo esmaltador, como alternativa técnica viável para esmaltação a seco e por via úmida;
- Caracterizar o efeito da condição superficial do aço “T45”, no que tange a presença de resíduos na superfície do aço em análise (resíduos de carbono), quando o mesmo é submetido ao processo de esmaltação;
- Avaliar a evolução dos defeitos de “*outgassing*” e “*fishscale*” comparando comportamento do aço “T45” ao aço referência “Z30”;

Este trabalho foi desenvolvido de forma cooperativa com as empresas Roesch Inc, tradicional esmaltadora independente dos EUA e Nucor Steel Berkeley, usina siderúrgica semi-integrada pertencente ao grupo Nucor, produtora de aços planos de baixo e médio carbono via aciaria elétrica a arco.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

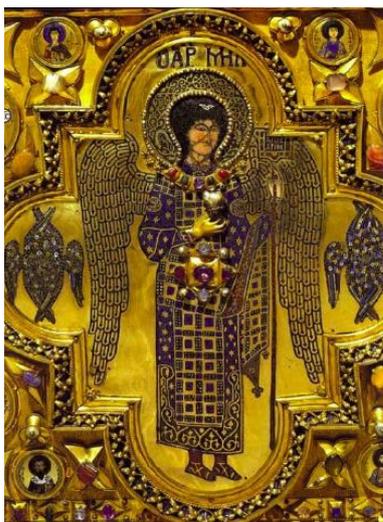
2.1 Uma Síntese da História da Esmaltação

A palavra “esmaltação” origina-se do latim “*smaltum*” e tem suas raízes no Alemão arcaico “*smelzen*” que pode ser traduzido como uma “massa fundida”. Portanto, a esmaltação normalmente refere-se a objetos que apresentam sua superfície, parcial ou integral, recoberta por um material de origem vítrea o qual é fundido sobre a mesma.

Acredita-se que trabalhos em esmaltação tem seu começo nas primeiras civilizações do Mediterrâneo por volta do século VI AC ou até mesmo em épocas mais remotas. Registros arqueológicos de joias Gregas cobertas com uma fina camada de um material vítreo de cor branca e azul misturando-se ao ouro de aramados dão conta dos primeiros exemplos de processos arcaicos de esmaltação. Por volta do século III AC, a esmaltação chegou a Europa via Inglaterra e Irlanda onde mais tarde se difunde também para a Ásia, Leste Europeu, Índia, China, chegando ao Japão por volta do século III DC. De artefatos de guerra produzidos pelo povo Celta das Ilhas Britânicas, via esmaltação de componentes de suas espadas e escudos, ao povo do império Bizantino, com a esmaltação de seus braceletes, coroas, broches e anéis, dos objetos religiosos e artes sacras produzidos pelos artesãos da Europa, a esmaltação produzida pelo povo Asiático na produção de suas urnas, vasos e caixas, fizeram com que o processo de esmaltação nas suas diferentes técnicas de aplicação fosse alavancado de um trabalho essencialmente artesanal valorizado pela delicadeza das suas formas e cores para modelos produtivos industriais utilizados nos dias atuais, passagem esta observada principalmente no início do século 19 (METAL ENAMELING, 2004).

Portanto, a história da esmaltação antecede ao nascimento de Cristo, com os primeiros artigos esmaltados sendo produzidos por mero apelo decorativo. Joias e peças de artes produzidas no Egito e em outros países da Europa por volta do século IV AC podem ser encontradas ainda hoje expostas em museus ao redor do mundo. A esmaltação para fins comerciais utilizando o aço e o ferro fundido como substratos metálicos começou na Alemanha e na Áustria em meados de 1800. No final daquele mesmo século, várias plantas de esmaltação iniciaram atividades industriais nos EUA e por volta de 1910 cerca de 30 a 40 plantas entraram em operação nos EUA e Canadá. Utensílios de cozinha, recobrimentos de mesas e artigos gerais esmaltados impulsionaram a indústria de esmaltação naquele período (CERAMICS AND GLASSES, VOLUME IV, 2000). A Figura 2.1 apresenta um exemplar de esmaltação Bizantina utilizando ouro, prata e esmalte *cloisonné*.

Figura 2.1 Exemplo de esmaltação Bizantina utilizando ouro, prata e esmalte *cloisonné*.



Fonte: ANDREWS, 2011.

Do século 19 até os dias atuais, aços esmaltados tem sido amplamente utilizados para peças decorativas, peças e elementos arquitetônicos, pratarias, peças sanitárias, componentes de equipamentos domésticos, e uma grande variedade de outros produtos industriais. E talvez a principal razão deste sucesso mercadológico seja atribuída a uma das principais características de qualidade que fazem a esmaltação se diferenciar de tantos outros tipos de revestimentos superficiais: durabilidade do revestimento. A Tabela 2.1 sumariza algumas das principais propriedades de uma peça esmaltada em diferentes substratos.

Tabela 2.1 Exemplos de aplicação do aço esmaltado.

Propriedades	Verniz Industrial	Resina Silicone	Esmalte Alumínio	Esmalte Aço	Esmalte Cerâmico
Temperatura de Processamento	160 °C	220 °C	550 °C	820 °C	1.050 °C
Tempo de Cura	1 hora	30 min	7 min	5 min	20-30 min
Dependência da Forma da Peça	Alta	Média	Média	Baixa	Alta
Resistência ao Calor	140 °C	200 °C	400 °C max	550 °C max	600 °C
Resistência à Abrasão	Baixa	Média	Alta	Alta	Alta
Resistência ao Impacto	Alta	Média	Média	Baixa	Baixa
Resistência Química	Baixa	Baixa	Média	Alta	Alta

Fonte: PEMCO, 2008.

A indústria de esmaltação de superfícies metálicas experimentou um grande salto evolutivo no período compreendido entre 1910 e 1940 principalmente devido a novas técnicas de fabricação de lâminas de aço desenvolvidas e aperfeiçoadas pelos grupos siderúrgicos naquele período. Paralelamente ao longo deste período, é importante também destacar o desenvolvimento e evolução das empresas responsáveis pela fabricação dos diferentes tipos de esmaltes (conhecidos como “fritas”), de qualidade controlada, abrangendo um espectro enorme de propriedades e aplicações finais. Foi neste mesmo período que a indústria de esmaltação ampliou sua presença em nichos de mercados focados na produção de elementos e componentes domésticos residenciais para áreas tais como cozinha, banheiros e lavanderias (CERAMICS AND GLASSES, VOLUME IV, 2000). A Figura 2.2 apresenta alguns exemplos de produtos comerciais bastante conhecidos onde a técnica de esmaltação é aplicada na produção de componentes dos mesmos.

Figura 2.2 Exemplos de algumas aplicações comerciais mais conhecidas de diversos tipos de aços esmaltados.



Fonte: INTERNET, 2016.

Com a evolução de novos materiais, assim como ocorre em qualquer outra indústria do mercado, a indústria da esmaltação também experimentou uma retração de seus volumes produzidos. Hoje, o mercado americano conta com um pequeno grupo de tradicionais esmaltadores independentes assim como unidades esmaltadoras associadas.

2.2 Materiais Empregados na Esmaltação e suas Aplicações Comerciais

De uma forma bastante resumida, o processo de esmaltação de peças metálicas requer duas matérias-primas básicas a saber: o substrato metálico e o esmalte.

No caso de peças produzidas em aço, o substrato metálico normalmente será aquele oriundo do processo de conformação mecânica (estampagem, corte, puncionamento, etc.) o qual, por razões óbvias, apresenta a geometria final da peça a ser esmaltada. Por uma questão de agregação de valor final, os próprios esmaltadores independentes possuem sua própria estrutura de conformação mecânica tendo como material de partida as chapas metálicas produzidas pelas usinas siderúrgicas, processadas pelos centros de serviços e distribuídas pelo canais de distribuição tradicionais.

O esmalte, por sua vez, é conhecido como sendo um material vítreo, de característica inorgânica, apresentando em sua composição diversos tipos de óxidos os quais, após o processo de cura do esmalte, os mesmos são os responsáveis diretos pelas propriedades finais do esmalte. O esmalte, onde a sílica (SiO_2) é o principal constituinte, é fundido a temperaturas por volta de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, recebendo a adição de outros elementos que garantem as propriedades físico-químicas finais do esmalte. Entre eles destacam-se: materiais refratários que conferem ao esmalte sua estrutura amorfa, propriedades mecânicas, e sua resistência à temperaturas e produtos químicos tais como a alumina, um material refratário que além dos atributos anteriormente mencionados ajuda a baixar o coeficiente de expansão do esmalte; fluxantes, compostos por diversos óxidos alcalinos, que dentre outras funções tem a função de baixar o ponto de fusão do esmalte e aumentar o coeficiente de expansão do mesmo; agentes de adesão, compostos por óxidos específicos tais como NiO (óxido de níquel), MoO (óxido de molibdênio), CoO (óxido de cobalto), CuO (óxido de cobre), os quais são os principais promotores das reações de oxi-redução responsáveis pela adesão da camada de esmalte ao substrato metálico; e finalmente, os agentes colorantes, compostos por óxidos minerais específicos tais como TiO_2 (dióxido de titânio), Sb_2O_5 (óxido de antimônio) e ZrO_2 (óxido de zircônio) que conferem o aspecto visual do esmalte.

2.2.1 Esmalte, Tipos e Propriedades Associadas

Existem atualmente poucos produtores de esmaltes a nível mundial. Neste seleto grupo de empresas, destacam-se aí dois grandes produtores independentes, um sediado na América do Norte e outro na Ásia. Assim como acontece em outras indústrias, de um modo geral os esmaltes são produzidos utilizando processos de fabricação já bastante conhecidos, aceitos e dominados, revelando-se as propriedades finais apresentadas pelos esmaltes mas mantendo as suas características químicas como informação sigilosa.

Como apresentado anteriormente, a sílica e os demais constituintes formadores do esmalte (materiais refratários, fluxantes, agentes de adesão e colorantes), são devidamente fracionados, pesados para que em seguida possam ser misturados homogeneamente. Dependendo do processo produtivo e equipamentos utilizados, esta mistura pode acontecer diretamente dentro de fornos rotativos ou através de tanques misturadores. Em ambos os casos, os processos normalmente ocorrem em atmosfera não controlada, sendo os elementos misturados no estado sólido. No caso de uso de tanques misturadores, após a obtenção da massa homogênea, através de uma mecanismo de transferência de carga (normalmente um eixo de rotação do tipo “sem fim”) a mesma é transferida para um forno de passagem (elétrico ou a gás) no qual a carga é submetida a uma temperatura de cerca de 1100 °C a 1300 °C (dependendo do tipo de esmalte a ser produzido), durante o tempo de uma hora, sendo completamente fundida. No caso de fornos rotativos, o processo de mistura da carga e sua fusão ocorrem simultaneamente dentro de um mesmo equipamento. Logo após finalizado o ciclo de fusão a carga deixa o forno (rotativo ou de passagem) sendo transferida para uma zona primária de resfriamento onde é imediatamente laminada em forma de chapas planas, apresentando uma estrutura amorfa uniforme ao longo de todo o material. O processo de resfriamento do material é completado pelo processo de trituração onde o material ganha uma forma granulométrica fina sendo considerado um material semi-acabado. O material vítreo neste estado produtivo é conhecido comumente no jargão da esmaltação como “frita”. A frita então quando devidamente tratada posteriormente se transformará no esmalte de recobrimento o qual poderá ser aplicado sobre as superfícies metálicas na forma de pó (“seca”), através de uso de pistolas pneumáticas (“*sprays guns*”) e técnicas eletrostáticas atrativas, ou na forma líquida (“úmida”), através de imersão ou do uso de pistolas pneumáticas. Para chegar na forma de pó, em seu estado final pronta para o uso, a frita passa primeiramente por um processo de moagem e peneiramento, remoção magnética de eventuais impurezas metálicas deletérias à qualidade do esmalte, e por último

recebe a adição de silicone para auxiliar a deposição e fixação dos grãos de fritas à superfície metálica na sua aplicação inicial (via processo eletrostático). Estes processos normalmente são feitos pelos produtores do esmalte/frita sendo vendidos para os esmaltadores em embalagens comerciais específicas. No caso da forma líquida, em seu estado final pronta para o uso, a fritas recebe a adição de água e agentes aditivos específicos que auxiliarão na dispersão (argilas, Al_2O_3 e SiO_2), propriedades específicas (borax, ácido bórico, nitrato de sódio, ácido cítrico, etc.) e coloração da solução (Fe_2O_3 – para cor vermelha, CoO – para cor azul, etc) bem como na sua adesão à superfície metálica. O esmaltador pode receber esta solução “pronta para o uso”, em forma de pó, adicionando apenas água a mesma assim com também o próprio esmaltador pode receber a fritas do produtor de esmalte e fazer as adições necessárias descritas anteriormente. A Tabela 2.2 agrupa os principais elementos minerais que são normalmente empregados na produção dos diferentes tipos de esmaltes (ANDREWS, 2011).

Comercialmente existem hoje diferentes tipos de esmaltes que apresentam formulações químicas específicas para atender um amplo espectro de diferentes aplicações e necessidades, o que é traduzido nas propriedades físico-químicas finais destes esmaltes. Neste contexto, uma das preocupações iniciais na seleção e escolha do esmalte adequado é conhecer o tipo de substrato a ser recoberto pelo esmalte isto porque torna-se mandatório que tanto o esmalte como o substrato apresentem certas propriedades compatíveis um ao outro para que o processo de esmaltação possa produzir uma camada de esmalte com qualidade. No caso específico de esmaltação de peças metálicas, especialmente aquelas produzidas em aço, escopo deste trabalho, dois fatores mostram-se extremamente relevantes nesta relação esmalte-substrato: o coeficiente de expansão de ambos materiais bem como a temperatura de cura do esmalte. Por razões óbvias, a qualidade da camada esmaltada ficará prejudicada se não existir coerência entre os coeficientes de expansão do esmalte e do aço. A temperatura de cura do esmalte (“*firing temperature*”) deve ser tal que produza as reações físico-químicas necessárias para uma boa esmaltação e não produza mudanças indesejáveis de fase do aço e por consequência mudança nas propriedades mecânicas da peça a ser esmaltada.

É de se observar ainda que para o desenvolvimento de uma nova formulação de esmalte que atenda a uma aplicação comercial distinta, informações tais como aplicação final desejada, temperatura de cura do esmalte, propriedades térmicas requeridas e estabilidade do esmalte a agentes ácidos ou básicos devem ser apontadas.

Tabela 2.2 Principais componentes minerais dos esmaltes vítreos.

COMPOSIÇÃO TÍPICA DE ESMALTES VÍTREOS		
Componente	Mineral	Funções
SiO ₂	Quartzo - Feldspato	Componente refratário, óxido formador do vidro, confere dureza ao sistema vítreo, resistência a agentes químicos,
B ₂ O ₃	Boratos	Fluxante que produz a matriz vítrea, reduz viscosidade e aumenta a dureza superficial
Na ₂ O K ₂ O Li ₂ O	Albita Feldspato - Microclina Espodumênio Petalita Lepidolita	Componentes alcalinos que reduzem a temperatura de amolecimento do vidro, reduzem sua elasticidade e aumentam seu brilho
Al ₂ O ₃	Feldspato - Corundum	Aumenta a viscosidade e a resistência química, mecânica e térmica, reduz o coeficiente de expansão e favorece o acabamento opaco
ZrO ₂	Zirconio	Melhora a resistência a ácidos, a batidas e choques, atua como um opacificador
ZnO	Zincite, Blenda, Wurzita	Excelente fluxante, reduz o coeficiente de expansão e melhora a qualidade
CoO	Cobaltita	Forte agente promotor da aderência, produz uma estrutura de muitas bolhas pequenas e bem distribuídas
NiO	Nicolita	Um segundo agente promotor de aderência, produz um estrutura com poucas bolhas grandes
CuO	Óxido de Cobre	Quando combinado com ligações primárias, dispara a reação de aderência a baixas temperaturas
MnO ₂	Dióxido de Manganês	Produz fritas marrons, intensifica a coloração escura e atua com um oxidante, fraco agente de ligação
Sb ₂ O ₃	Antimonita	Produz uma opacidade de alto grau e melhora a resistência a ácidos
TiO ₂	Rutilo, Anatase, Brookite	O melhor dos opacificadores, melhora o branco, brilho e a resistência a ácidos e ao calor
BaO CaO MgO	Barita, Whiterita Calcita Dolomita Periclase	Componentes alcalino-terrosos que integram esmaltes anti ácidos, aumenta sua resistência, fusibilidade e viscosidade
P ₂ O ₅	Apatita	Altera a opacidade do acabamento, melhora a estabilidade da cor e reduz resistência a agentes químicos
F ₂	Fluorita	Amolesce o vidro and influencia a opaciade

Fonte: ANDREWS, 2011.

A nível industrial, as características de resistência de certos esmaltes ao contato frequente de agentes químicos, sejam estes de caráter ácido ou básico, bem como a

resistência de certos esmaltes a altas temperaturas, fazem da esmaltação um processo extremamente atrativo não só sob o ponto de vista funcional requerido mas como também sob o ponto de vista estético das peças esmaltadas.

Por último, dependendo do arranjo das variáveis de propriedades e aplicação anteriormente descritas, é prática aceitável do processo de esmaltação proceder a aplicação de esmalte em uma simples camada depositada sobre o substrato metálico ou em camada múltipla o que requer múltiplo tratamento de cura (“*firing*”). Evidentemente que o uso diferenciado destas práticas está associado ao uso de esmaltes específicos para a obtenção de características especiais da camada esmaltada (cores específicas, texturas, espessuras, etc.) implicando em custos diferenciados da peça final esmaltada.

2.2.2 Aço, Tipos e Propriedades Associadas

O primeiro aspecto importante a mencionar é que apesar das rotas de fabricação de aço continuarem as mesmas usadas a muitos anos atrás, principalmente via usinas siderúrgicas integradas (uso de alto fornos) e semi-integradas (uso de “*mini mills*”), o que se observa nas últimas décadas é uma migração paulatina de volumes de aços que até então eram produzidos somente pelas siderúrgicas integradas e que agora já fazem parte da oferta de produtos siderúrgicos das usinas semi-integradas. É dentro deste contexto que muito tipos de aços utilizados hoje, principalmente os aços planos que fazem parte do escopo deste trabalho, são produzidos e fornecidos por uma grande variedade de empresas siderúrgicas ao redor do mundo, possuindo práticas de fabricação ligeiramente diferentes umas das outras. O exemplo dos aços planos fornecidos à indústria automobilística é um exemplo clássico disto onde aços produzidos em usinas semi-integradas (“*mini mills*”), via uso de sucata metálica e fornos elétricos a arco, conseguem produzir uma série de aços de baixo e médio carbono de alta resistência e baixa liga para espessuras de chapas extremamente desafiadoras para a obtenção das propriedades requeridas para tal setor industrial. Com características metalúrgicas bastante diferenciadas, os aços para a indústria da esmaltação podem ser arrolados nesta evolução do processo siderúrgico e de mercado.

A norma americana ASTM A424/A424M apresenta os principais requisitos aplicados às chapas de aço laminadas para uso na esmaltação as quais são classificadas em três tipos distintos de aço a saber: Tipo I, Tipo II e Tipo III. O aço do Tipo I apresenta um teor de carbono extremamente baixo obtido através do processo de descarbonetação da chapa de aço, um processo industrial patenteado na década de 50. Este aço é apropriado para

esmaltação de camada simples ou dupla, apresentando uma boa resistência à deformação mecânica quando aquecido (“*sag resistance*”) e uma adequada formabilidade. Pelas características do processo e equipamento siderúrgico, este tipo de aço normalmente é produzido por siderúrgicas integradas. O aço do Tipo II é apropriado também para aplicações de esmaltação de camada simples ou dupla, sendo produzido normalmente por siderúrgicas semi-integradas. O aço do Tipo III por sua vez, é um aço da classe IF (“*Interstitial-Free steel*”) apropriado para aplicações de esmaltação de dupla camada. Este último é um aço que apesar de ser produzido normalmente por siderúrgicas semi-integradas, apresenta características de resistência a deformação mecânica quando aquecido (“*sag resistance*”) e formabilidade similares ao apresentado pelo aço do Tipo I.

Ainda conforme a norma ASTM anteriormente citada, os tipos de aços I e II podem ser fornecidos para duas classes de aplicação: aço de qualidade comercial (“*commercial steel*”) e aços para estampagem leve (“*drawing steel*”). Os aços de qualidade comercial são recomendados para fabricação de peças onde operações de dobramento, estampagem e conformação moderada são consideradas. O aço para estampagem leve são recomendados para produção de peças onde o processo de estampagem apresenta uma exigência maior ou em situações onde o aço deve estar livres de modificações de suas propriedades mecânicas ao longo de um determinado período de tempo (“*envelhecimento*”). O aço do Tipo III, por ser classificado como “*Interstitial-Free steel*” é recomendado para a fabricação de peças que realmente exijam um severo grau de estampagem ou deformação e, assim como apontado para o aço do Tipo II, deve estar livre de modificações de suas propriedades mecânicas ao longo de um determinado período de tempo bem como livres de descontinuidades superficiais sem a necessidade de posteriores operações de desempenamento.

Uma abordagem complementar é fornecida pela norma Europeia EN10209 (1996) a qual descreve as qualidades dos três tipos de aços anteriormente descritos (Tipo I, Tipo II e Tipo III) para uso na esmaltação. As propriedades mecânicas (tensão de escoamento e ruptura) e composição química são apresentadas na Tabela 2.3. A variação estrutural destes aços pode ser vista no diagrama binário Ferro-Carbono de acordo mostra a Figura 2.3. O mesmo permite a visualização de que aços contendo teores de carbono acima 0,02% a 723 °C experimentarão uma transformação de fase, que é a razão pela qual chapas de aço com elevado teor de carbono quando usadas para esmaltação sofrem deformação mecânica quando submetidas à ação de altas temperaturas. A razão para esta deformação do aço reside no fato do aumento do volume do aço devido a transição da estrutura do mesmo da austenita

com um reticulado de face centrada para a ferrita com um reticulado de corpo centrado durante o processo de resfriamento do aço esmaltado. Por este mesmo gráfico observa-se também que a temperatura de transformação de fase aumenta com o decréscimo do teor de carbono, rapidamente ultrapassando a temperatura final de cura usada na esmaltação. Com aços descarburizados do Tipo I e aços IF do Tipo III a temperatura de transformação é maior do que a temperatura de esmaltação e como resultado disto não há variação de volume devido não haver a transformação de fase nesta faixa de temperatura. Consequentemente nenhuma deformação mecânica devido a temperatura será percebida na peça estampada se a mesma tiver seus dois lados esmaltados (ANDREWS, 2011).

Tabela 2.3 Características das chapas de aços laminados a frio para uso na esmaltação de acordo com a norma EN 10209.

Tipo do Aço	Método de Desoxidação	Escoamento MPa	Ruptura MPa	Composição Química %C max	%Ti max
Descarburizado (DC03ED - Tipo I)	Acalmado	240	270 - 370	0,004*	-
Descarburizado (DC04ED - Tipo I)	Acalmado	210	270 - 350	0,004*	-
Normal (DC01EK - Tipo II)	Acalmado	270	270 - 390	0,080	-
Normal (DC04EK - Tipo II)	Acalmado	220	270 - 350	0,080	-
IF (DC06EK - Tipo III)	Acalmado	190	270 - 350	0,020	0.30**
IF (DC06ED - Tipo III)	Acalmado	190	190	0,020	0.30**

Notas:

(*) A descarburização acontece na fase sólida (na operação de recozimento da bobina)

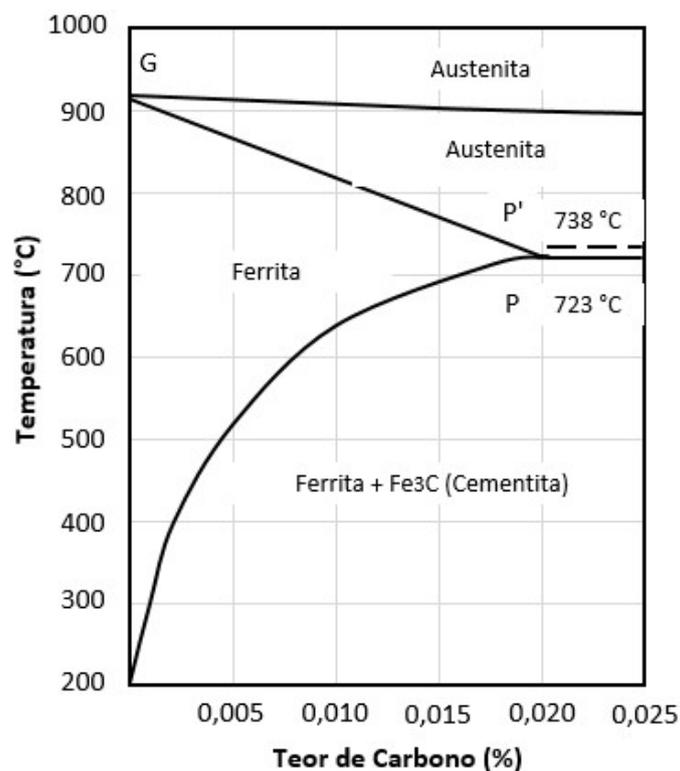
(**) Ti pode ser substituído por Nb; teores de C e N devem ser extremamente reduzidos

Fonte: ANDREWS, 2011.

Faz-se ainda necessária uma importante consideração metalúrgica complementar relativa aos aços baixo carbono convencionais acalmados com uso do alumínio (do Tipo II) e o os aços do tipo IF (Tipo III). Os aços acalmados com o uso de alumínio, são aços otimizados com teores de carbono abaixo de 0,08% sendo bastante adequados para a esmaltação. Normalmente apresentam uma composição química bastante uniforme, um baixo teor de inclusões não-metálicas, uma relativa superfície livre de defeitos, e uma boa resistência ao envelhecimento devido ao Nitrogênio ser fixado pela adição do alumínio. A resistência ao fenômeno do “*fish scale*” é dada pela introdução de vazios na estrutura interna do aço e a presença de finos precipitados de cementita distribuídos na matriz ferrítica. A cementita de granulação grosseira é formada durante o resfriamento lento após bobinamento

a quente da chapa laminada, sendo fragmentada pela ação da laminação a frio. No caso dos aços do tipo IF, o teor de carbono do aço líquido é reduzido via desgaseificação a vácuo ou até mesmo via o uso de convertedores a oxigênio. Por meio da adição do titânio, o qual é um forte formador de precipitados do tipo nitretos e carbonetos, é possível sequestrar todo o carbono e o nitrogênio remanescentes, desta forma conferindo ao aço uma estrutura atômica com seus interstícios livres destes elementos. Aços com teores de carbono entre 0,003% e 0,03%, na presença de titânio, são caracterizados por suas excelentes propriedades de estampabilidade. Devido a alta afinidade do titânio pelo oxigênio, o balanço de oxigênio na interface aço-esmalte é de certa forma afetado durante o processo de cura do esmalte, propiciando uma certa degradação da aderência do esmalte (ANDREWS, 2011).

Figura 2.3 Diagrama binário Ferro-Carbono simplificado para zona de aços de baixo carbono.



Fonte: ANDREWS, 2011.

2.2.3 Aplicações Comerciais de Aços Esmaltados

A esmaltação industrial de aços oferece uma ampla variedade de características aos produtos finais pela associação de características específicas do aço e do esmalte em um só material. Pelo lado do substrato metálico, neste caso o aço, uma vez que as superfícies a

serem expostas ao meio de interesse são revestidas pelo esmalte, a condição de resistência mecânica do aço (rigidez) se sobressai sobre demais outras características que este material possa oferecer. A importância deste atributo de qualidade é notada principalmente em aplicações comerciais onde o produto final é submetido a esforços mecânicos diversos sem que haja uma indesejada variação dimensional/estrutural que possa comprometer o componente mecânico nem tampouco que possa provocar avarias ou descontinuidades do revestimento esmaltado. Já pelo lado da camada esmaltada, como já mencionado anteriormente, apesar dos fatores da estética da superfície do esmalte assim como da proteção do componente mecânico contra processos corrosivos diversos se sobressaírem sobre outros fatores técnicos, é importante ressaltar outras características que agregam um valor percebido ao produto final. Citam-se aí questões como a versatilidade do uso de diferentes esmaltes resistentes a diferentes meios corrosivos (ácidos ou básico), maior estabilidade da cor do esmalte ao longo do tempo de uso da peça esmaltada quando comparado a outras técnicas de revestimento, maior resistência da camada esmaltada a riscos e arranhões provenientes do manuseio de peças esmaltadas, rugosidade e impermeabilidade da superfície esmaltada que facilita sua limpeza de forma manual ou mecanizada.

Inúmeras são as aplicações comerciais de aços esmaltados tanto na linha de produtos e equipamentos de uso doméstico assim como industrial. A Tabela 2.4 mostra a participação da esmaltação no mercado americano em 1990.

Tabela 2.4 Participação da esmaltação no mercado americano em 1990 nos diversos produtos comerciais da época. Porcentagens relativas à área total esmaltada.

Mercado da Esmaltação nos EUA em 1990	Participação
Cooktops & Fornos	32%
Lavadoras & Secadoras	18%
Aquecedores de Água	18%
Metais para Banheiros	18%
Produtos/Componentes Especiais	12%
Lavadoras de Louça	10%
Aplicações em Arquitetura & Sinalização	7%

Fonte: CERAMICS AND GLASSES, VOLUME IV, 2000.

2.3 Processo de Esmaltação de Chapas de Aço Laminadas a Frio

O processo de esmaltação de chapas de aço laminadas a frio pode ligeiramente apresentar diferentes nuances entre os esmaltadores e seus processos internos mas, de uma maneira geral, as seguintes etapas produtivas básicas são consideradas:

- Preparação e limpeza superficial;
- Aplicação do esmalte na superfície metálica;
- Tratamento térmico de cura do esmalte;
- Inspeção da peça esmaltada;

Evidentemente que uma grande parte das chapas de aço laminadas a frio passa por processos de conformação mecânica (estampagem) ou até mesmo soldagem antes de serem submetidas ao processo de esmaltação. Em função do escopo do presente trabalho focar especificamente a análise da condição superficial das chapas de aço para aplicação na esmaltação, o detalhamento destas fases produtivas adicionais será propositalmente omitido neste trabalho.

2.3.1 Preparação e Limpeza Superficial

Como dito anteriormente, a esmaltação é um processo de revestimento que se aplica em diversos substratos de naturezas diferentes, sejam estes metálicos ou não-metálicos. No grupo de materiais envolvendo o aço como substrato metálico, basicamente é possível esmaltar substratos de aços laminados a quente bem como aços laminados a frio. Devido a estes materiais apresentarem características superficiais distintas em função dos seus processos produtivos, os mesmos requerem uma preparação e limpeza superficial distintas. Na verdade, a grande diferença está em atividades de limpeza adicionais para o caso de aços laminados a quente como jateamento mecânico (“*shot blasting*”) e decapagem química via uso de soluções de ácidos clorídricos e sulfúricos basicamente, para remoção primária da carepa e óxidos associados bem como visando uma maior regularidade da rugosidade da superficial da peça a ser tratada. Dependendo ainda de características específicas do substrato, o processo de niquelação pode ainda ser utilizado para fins de se obter uma camada intermediária depositada no substrato metálico e que ajudará a deposição, ancoragem e a adesão do esmalte sobre a mesma. Como este trabalho foca a análise da

esmaltação de peças de chapas de aço laminadas a frio, detalhamentos da preparação e limpeza superficial se concentrará para este grupo específico de materiais.

Muito embora as chapas de aço laminadas a frio a serem esmaltadas são normalmente fornecidas oleadas e apresentando uma superfície com baixo nível de sujidades, as mesmas não podem ser consideradas perfeitamente limpas. Entre os resíduos possíveis de serem encontrados estão: óxidos de ferro, resultantes da laminação a quente das chapas de aço, finos de óxidos ou provenientes durante o recozimento do aço; particulados de carbono primário (amorfo), proveniente dos óleos remanescentes da laminação a frio das chapas de aço; particulados de carbono secundário (grafita), provenientes da difusão do carbono para a superfícies da chapa de aço durante ciclos de recozimento em altas temperaturas; finos de ferro, provenientes da decapagem ácida, e laminação a frio das chapas de aço; soluções líquidas, provenientes da laminação a frio das chapas de aço; e, óleos preventivos de corrosão, intencionalmente usados pelas usinas siderúrgicas de acordo com a exigência do cliente. Por esta razão o processo de preparação e limpeza mostra-se mandatório para que a superfície a ser esmaltada apresente as condições ideais não só de molhamento e ancoragem do esmalte mas como também para que a mesma possa propiciar condições onde as reações físico-químicas na interface metal-esmalte se desenvolva de forma uniforme e controlada permitindo uma boa adesão e solidificação do esmalte sobre a superfície metálica (PORCELAIN ENAMEL INSTITUTE, PEI-201, 1995).

As atividades produtivas a serem realizadas nesta etapa do processo de preparação e limpeza superficial dependem muito da condição de acabamento da superfície das chapas de aço, das etapas anteriores de processamento da chapa laminada a frio (estampagem, soldagem, furação, etc.), do *lay-out* das instalações industriais da planta de esmaltação (tempos e movimentos), do próprio processo de esmaltação a ser adotado bem como dos aspectos da produtividade física a ser objetivada (PEMCO HANDBOOK, 2008).

Em se tratando de limpeza superficial de chapas de aço, dois métodos alternativos de preparação e limpeza são usualmente empregados: imersão das peças de aço numa sequência de banhos químicos; e a passagem das peças de aço por cortinas de jatos de agentes químicos (“*sprays*”). No primeiro método, que podem ser em linha contínua ou estacionária, as peças metálicas são imersas nos banhos com auxílio de gancheiras ou cestões de acordo com a geometria da peça a ser tratada. No segundo método, normalmente em linha contínua, as peças metálicas são suspensas em suportes verticais (gancheiras) que transportam, através de um sistema tracionado de correntes, as peças metálicas para o interior das câmaras de

“*spray*” onde são tratadas. Independentemente do método a ser utilizado, o importante é que ao final do processo de limpeza a peça esteja isenta de sujidades e particulados que possam eventualmente atuar negativamente nos processos posteriores de aplicação do esmalte e tratamento térmico de cura do mesmo. Neste sentido, a escolha dos agentes químicos (soluções alcalinas, ácidas ou neutras), os agentes mecânicos (ar comprimido para remoção de resíduos de banhos), os tempos e metodologia de aplicação devem garantir a limpeza superficial considerando a geometria da peça a ser produzida.

Existem três tipos principais de substâncias apropriadas para limpeza de superfícies metálicas: soluções alcalinas, solventes orgânicos, emulsificantes. As soluções alcalinas contém misturas de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de potássio, entre outros elementos, além de conter agentes molhantes e agentes quelantes. Normalmente são soluções aquecidas entre 50 °C e 80 °C. Os solventes orgânicos por sua vez contém destilados de petróleo, solventes carvão, hidro carbonos clorados, e solventes especiais. Normalmente são produtos de alta toxicidade podendo ser operado a frio ou a quente. Por último, os emulsificantes que são uma mistura de solventes e emulsificadores sendo usados em geral em temperatura ambiente até 80 °C, dependendo da composição da solução (PORCELAIN ENAMEL INSTITUTE – PEI 301, 1995).

No caso específico abordado neste trabalho, a empresa esmaltadora adota o segundo método de limpeza, utilizando uma solução química alcalina, de propriedade desengraxante, aquecida a 80 °C e aspergida contra a peça metálica por bicos injetores posicionados em diferentes ângulos de ataque. Na sequência, os agentes químicos da solução alcalina são neutralizados e removidos da chapa metálica através do uso de jatos de água e ar. Ao passar por uma mufla de aquecimento estacionária, eventuais resíduos líquidos sobre a superfície das chapas metálicas são evaporados.

Embora existam algumas maneiras práticas de se avaliar qualitativamente e quantitativamente a efetividade da limpeza das chapas metálicas são poucos os métodos que se mostram adequados para serem aplicados em linhas seriadas de produção. O teste da fita adesiva (“*tape test*”), apesar de ser um teste totalmente manual, é um dos testes que se apresenta de fácil execução e com uma boa leitura quantitativa direta de resíduos sólidos remanescente na superfície da chapa metálica. Trata-se de aplicar uma fita adesiva sobre a superfície e removê-la em seguida, confrontando-a com padrões comparativos. Outros métodos de aplicação prática mas também bastante manuais que dizem respeito e aplicação de substâncias químicas que reagem quando expostas a determinadas sujidades ou componentes orgânicos/inorgânicos (ácido nítrico, sulfato de cobre, etc). Existem ainda

outras tecnologias disponíveis no mercado como o uso de “*lasers*” para detecção automática de limpeza superficial de chapas metálicas utilizando o conceito de refletividade da luz. Entretanto, em função de custos operacionais, estes recursos métricos e de inspeção ainda são poucos utilizados pela indústria da esmaltação.

Efetivamente, a prática comum entre os esmaltadores é adotar um processo de preparação e limpeza que seja desenvolvido e testado para um “*mix*” produtivo de variáveis e parâmetros operacionais bem conhecidos. Ensaio laboratoriais utilizando recursos analíticos diversos (analisadores de gás Leco, cromatografia gasosa, gravimetria, espectrometria de fluorescência, etc...) estão disponíveis no mercado para auxiliar os esmaltadores a estabelecer tais parâmetros operacionais. Uma série de fatores operacionais podem influenciar o resultado final da esmaltação tais como a saturação de banhos de lavagem, a contaminação de linhas de ar comprimido, a falta de manutenção e limpeza de filtros de ar, bem como alteração da condição de fornecimento das chapas de aço laminadas, entre tantos outros fatores. Entretanto, além dos próprios parâmetros intrínsecos de um processo de limpeza, aparentemente, ainda o melhor indicador de uma limpeza superficial efetiva é a própria qualidade de esmaltação obtida.

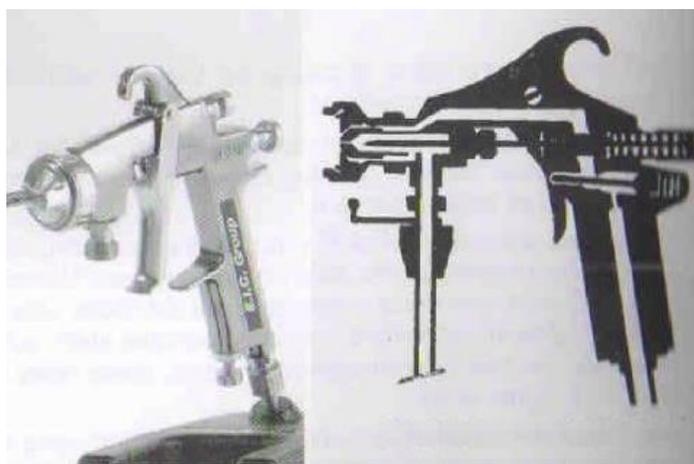
2.3.2 Métodos de Aplicação do Esmalte

Sobre a superfície de uma chapa de aço laminada o esmalte pode ser aplicado de duas formas distintas: a úmido (esmaltação convencional), e a seco (via deposição eletrostática). O uso de tais técnicas de aplicação de esmalte estão associadas a fatores produtivos que traduzem não só a obtenção de um revestimento de qualidade mas principalmente a busca de um processo produtivo que seja confiável e repetitivo em seus resultados e itens de controle, de baixo custo e de preferência que tenha o menor impacto ambiental possível para as instalações produtivas dos esmaltadores. Embora equipamentos automatizados, com recursos tecnológicos de última geração, para ambas as técnicas de aplicação do esmalte, encontram-se hoje disponíveis no mercado possibilitando um amplo atendimento de formas geométricas e tamanhos diferenciados de peças a esmaltar, a aplicação manual do esmalte através de uso das tradicionais pistolas aplicadoras de “*spray*” é não só uma realidade entre os esmaltadores mas como também uma necessidade dos mesmos para algumas aplicações específicas. É ainda neste última técnica de aplicação que um seleto grupo de esmaltadores respondem por uma significativa parte da produção de produtos esmaltados.

A aplicação do esmalte a seco ganhou impulso na década de 70 tanto no mercado americano como no europeu por ocasião da introdução e desenvolvimento da técnica de

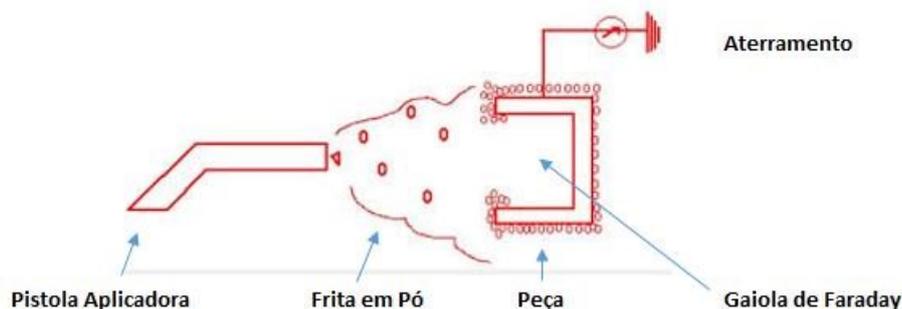
deposição eletrostática a qual se caracteriza pelo uso de uma pistola aplicadora da frita e a geração de um campo elétrico entre a pistola e a chapa de aço a ser recoberta. O pó de esmalte (frita) quando carregado negativamente é disparado pela pistola aplicadora conduzido por um jato de ar que arrasta o pó em direção da chapa de aço que se encontra aterrada (carregada positivamente). Resultado de um processo atrativo, o pó se deposita sobre a peça metálica em uma camada uniforme até que a atratividade do mesmo seja reduzida em função da espessura de revestimento formado. Em geral é um processo bastante usado para esmaltação de peças oriundas de chapas de aço que apresentam uma geometria sem detalhes e reentrâncias muito acentuadas, e de caráter mais complexo evitando assim o efeito da “Gaiola de Faraday” e por consequência falhas no revestimento. A Figura 2.4 apresenta esquema ilustrativo de uma pistola aplicadora de esmalte enquanto que a Figura 2.5 apresenta uma representação esquemática do efeito da Gaiola de Faraday na aplicação da frita via deposição eletrostática. A possibilidade de uso do esmalte/frita que é recolhido como excesso na cabine de aplicação, o fato de ser uma frita/esmalte pronta para uso sem a necessidade de tratamentos químicos, bem como otimização de custos de energia elétrica fazem do processo a seco uma opção operacional de menor custo total quando comparado com o processo tradicional de esmaltação via úmido. A Figura 2.6 apresenta um exemplo de aplicação automatizada de esmaltação. Vários são os fatores que podem afetar a aplicação da frita via deposição eletrostática, entre eles o campo de força gerado, o tamanho e a resistividade das partículas da frita (PORCELAIN ENAMEL INSTITUTE, PEI-501, 1995).

Figura 2.4 Representação esquemática de uma pistola aplicadora “*spray*”.



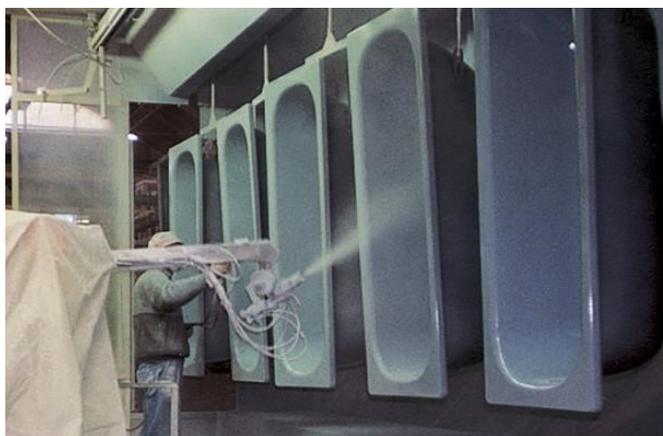
Fonte: PORCELAIN ENAMEL INSTITUTE, PEI-503, 1995.

Figura 2.5 Efeito da Gaiola de Faraday na aplicação da frita via deposição eletrostática.



Fonte: O autor.

Figura 2.6 Exemplo de aplicação automatizada de esmaltação para um item residencial.



Fonte: IMEL, 2017.

Em termos de equipamentos utilizados na esmaltação via deposição eletrostática, a principal diferenciação dá-se pelo uso de pistolas aplicadoras manuais e automáticas ou até mesmo de equipamentos automáticos com pistolas estáticas ou móveis o que dá um grau maior de flexibilidade para recobrimento de geometrias críticas. Importância é dada também ao sistema de ar comprimido (mangueiras e tubulações de transporte do esmalte, reguladores de pressão, filtros removedores de óleo e água, tanques misturadores, etc) a ser utilizado para o qual destaca-se como uma das principais recomendações técnicas o uso de filtros para separação de óleos, umidade e impurezas diversas provenientes da linha de alimentação.

Já na aplicação da frita via úmido, duas práticas operacionais são comumente empregadas: revestimento por imersão e revestimento por pistola aplicadora. No primeiro caso, no revestimento por imersão, as peças a serem esmalçadas são mergulhadas em um

tanque de banho líquido de composição química controlada que contém a frita e água com principais componentes. Após um tempo curto de imersão as peças metálicas são retiradas do tanque e mantidas suspensas sobre o mesmo para que o excesso de solução seja removido utilizando-se o efeito de arraste pela ação da gravidade conseguindo-se assim uma espessura desejada do revestimento. Para que isto ocorra de modo controlado, a viscosidade e a densidade do banho são monitoradas constantemente bem como em algumas situações operacionais as peças podem ser movimentadas para evitar deformação e empenamento auxiliando também na regularidade da espessura da camada aplicada. Uma preocupação produtiva importante para estes tipos de revestimentos por imersão é a possível contaminação dos banhos uma vez que os mesmos são normalmente usados para a imersão de diferentes peças e componentes. Estes contaminantes em forma de resíduos principalmente podem eventualmente serem arrastados para as camadas esmaltadas influenciando na qualidade das mesmas. O revestimento por imersão no caso de aplicação do esmalte por via úmida com o uso de pistola aplicadora, pode-se ter o “*spray*” propelido da pistola via o uso de ar comprimido apenas assim como também o uso da técnica de deposição eletrostática onde o esmalte atomizado no bico da pistola aplicadora será transferido para a peça metálica recobrando a mesma até que a força atrativa entre a peça metálica carregada positivamente e o esmalte carregado negativamente diminua. O monitoramento das características elétricas do esmalte da solução (“*slurry*”) a ser depositada no substrato metálico constitui-se num dos controles produtivos mais importantes neste tipo de aplicação.

Os diferentes processos de esmaltação, sejam eles produzidos via úmido ou via seco, necessitam de ambientes produtivos controlados principalmente no que diz respeito às condições de segurança dos trabalhadores envolvidos bem como para minimizar os possíveis impactos ao meio ambiente por agentes físico-químicos diversos envolvidos no processo de aplicação do esmalte. Estações de trabalho do tipo baias ou cabines com um apropriado sistema de monitoramento do ambiente de trabalho via um eficiente e robusto sistema de exaustão do ar, bem como da coleta e recuperação dos excessos de esmalte estão entre as principais características destes ambientes de trabalho.

2.3.3 Tratamento Térmico do Esmalte e Reações Químicas Associadas

Uma vez que a frita do esmalte foi depositada sobre o substrato metálico, via aplicação úmida ou a seco, a mesma deve ser submetida a um ciclo de tratamento térmico contínuo o qual apresenta como objetivo principal promover a adesão do esmalte ao substrato metálico como resultado da interação do aço e o esmalte. O processo de tratamento

térmico pode ser entendido como a sequência da secagem da frita aplicada, cura do esmalte (“firing”) e alívio de tensões residuais da camada esmaltada. Em função de características específicas a serem obtidas do esmalte numa peça final acabada, a frita pode ser depositada diretamente sobre o substrato metálico através de uma única aplicação (“*ground coat*” e “*direct on*”) ou até mesmo sobre uma camada de frita anteriormente aplicada sobre o substrato metálico (“*cover coat*”). É importante observar que como uma prática comum dos esmaltadores, sempre que uma camada de frita for aplicada, seja sobre o substrato metálico ou até mesmo sobre uma outra camada de frita pré-existente, a nova camada de frita deve ser submetida ao ciclo de tratamento térmico para que ocorra sua cura.

Num primeiro momento, principalmente quando a frita é aplicada via úmido, por imersão ou eletro deposição, a camada revestida e ainda não curada fica susceptível a defeitos mecânicos causados pelo manuseio e transporte das peças da seção de aplicação para o interior do forno, bem como a possibilidade de arraste de resíduos e contaminações diversas. A secagem da peça a ser esmaltada é então fundamental sob o ponto de vista operacional, não só por uma questão do manuseio e transporte das peças como descrito anteriormente, mas como também porquê uma atmosfera no interior do forno com uma elevada umidade é uma situação totalmente indesejada para o tratamento térmico e suas reações. Após devidamente seco (desidratado) o revestimento aplicado é conhecido tecnicamente como “*bisque*” ou “*biscuit*” já apresentando condições de manuseio sem comprometer a qualidade do revestimento. Operacionalmente, os esmaltadores podem escolher em usar dois tipos básicos de secadores: secadores via ar quente soprado e secadores via luz infravermelha. Em ambos os casos, uma secagem ineficiente do revestimento pode ocasionar trincamento do esmalte durante seu processo de cura. O primeiro tipo de secador via ar quente soprado é o mais comum encontrado nos esmaltadores. Neste processo de secagem a peça passa através de cabine de secagem contendo bicos sopradores de ar quente capazes de remover a umidade do revestimento. A quantidade de bicos sopradores e seus parâmetros de sopro (temperatura do ar, pressão, etc), o posicionamento dos bicos em relação à geometria da peça (ângulo de ataque em relação a superfície e reentrâncias da peça), o tempo de passagem das peças e a taxa de evaporação da água contida no revestimento ao longo da cabine de secagem, a capacidade de recirculação do ar quente e exaustão do ar saturado no interior da cabine de secagem constituem-se nos principais fatores de controle e monitoramento produtivo para um adequado processo de secagem via sopradores de ar quente. Uma forma alternativa de

secagem encontrada em alguns esmaltadores é o uso de secadores via luz infravermelha onde a água do revestimento absorve os raios emitidos vindo a aquecer e evaporar na sequência. Mesmo neste processo, principalmente por uma limitação da propagação e ataque dos raios infravermelhos, é preciso que a cabine de secagem receba uma insulflação complementar de ar quente bem como permita a recirculação do ar saturado pela umidade removida da peça de trabalho.

As peças metálicas com seus revestimentos devidamente secos são então transferidas para um sistema de transporte mecânico, normalmente via trilhos aéreos com guancheiras suspensas, onde manualmente as peças são adequadamente posicionadas em suportes metálicos especiais que permitirão sua introdução e passagem para o interior de um forno contínuo de passagem, de velocidade constante, para se obter primeiramente o processo de cura do revestimento (“*firing*”) e posteriormente um alívio de tensões residuais do esmalte. Nesta etapa produtiva, os fornos a serem utilizados podem diferir em suas formas, tamanhos e fontes de suas energias térmicas necessárias. Por sua praticidade operacional de uso, controle e manutenção e menor quantidade de emissões, o uso de fornos de resistência elétrica se sobressai quando comparados aos fornos que usam outras fontes térmicas tais como óleos brutos não refinados ou até mesmo gás natural. É o contexto operacional, produtivo e estratégico de cada esmaltador que irá definir o tipo de forno a ser utilizado. No caso específico do presente trabalho, o esmaltador utiliza forno contínuo em forma de “U”, com 3 zonas distintas de aquecimento, alimentado por resistências elétricas instaladas ao longo das paredes laterais do forno. A primeira zona de aquecimento, compreendida entre a temperatura ambiente e 550 °C, tem como principal função a elevação gradual da temperatura ambiente de recebimento da peça metálica até que a segunda zona de temperatura seja alcançada, onde o fenômeno de cura (“*firing*”) se consolida, na faixa de temperatura de 780 °C a 860 °C. A terceira zona de aquecimento tem a função de estabelecer a rampa de resfriamento controlado do material até que o mesmo deixe o forno numa temperatura abaixo de 450 °C. A Tabela 2.5 amplia e sintetiza as principais reações e efeitos da temperatura no aço, na interface aço-esmalte e no esmalte.

Tabela 2.5 Reações e efeitos da temperatura associados ao processo de cura (“*firing*”).

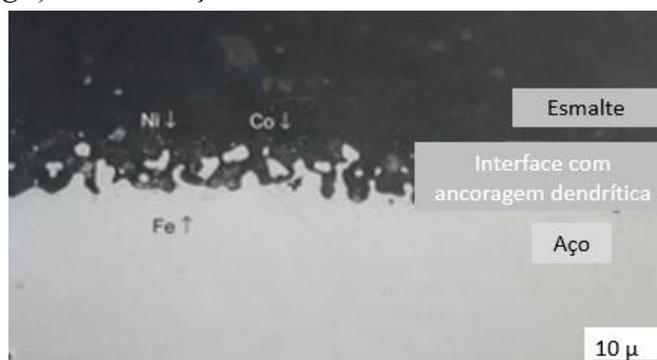
Efeitos da Variação de Temperatura	24 °C - 550 °C	550 °C - 720 °C
No aço	Absorção de H ₂	Desgaseificação (H ₂) Difusão de Carbono Aprisionamento de H ₂ ↑
Na interface aço-esmalte	Oxidação do Ferro: Fe → Fe ₂ e Fe ₃ Fe + H ₂ O → FeO + H ₂ ↑ 2Fe + O ₂ → FeO	Decomposição resíduos orgânicos gerando H ₂ , CO e CO ₂) Molhamento do aço pelo esmalte Desgaseificação inicial (H ₂ , CO e CO ₂) Célula voltaica: oxidação do Fe e redução de óxidos de Mn, Ni, Co
No esmalte	Desidratação do esmalte (H ₂ O) Decomposição do Silicose Aumento da viscosidade do esmalte	Amolecimento do esmalte (T _{soft}) Difusão inicial dos íons alcalis (Na, F, Co, Ni) Geração de gases (H ₂ , CO e CO ₂)
Efeitos da Variação de Temperatura	720 °C - 860 °C	860 °C - 24 °C
No aço	Difusão de Carbono Aprisionamento de H ₂ ↑ Mudança de fase do Fe α→γ	Diminuição da solubilidade do H ₂
Na interface aço-esmalte	CoO (NiO) + Fe → Co(Ni)↓ + FeO CoO (NiO) + CO → Co(Ni)↓ + CO ₂ Saturação do FeO e Fe ₃ O ₄ Formação e liberação de CO e CO ₂ Formação de dendritas (Fe _x Co _y)	Excesso de H ₂ causando "fish scale"
No esmalte	Difusão final dos íons alcalis (Na, F, Co, Ni) Geração de gases (H ₂ , CO e CO ₂) Formação de bolhas no esmalte	Solidificação do esmalte cessando a evolução de gases

Fonte: O autor.

Como o forno de aquecimento normalmente opera numa atmosfera oxidante, com o aumento gradativo da temperatura ambiente até uma temperatura ao redor de 550 °C, o oxigênio presente no interior do forno (seja na forma atômica ou associado a moléculas de água) penetra a camada da frita que ainda se apresenta bem porosa, difundindo-se até o substrato metálico, reagindo com o mesmo produzindo uma fina camada de óxidos. Em paralelo, como a solubilidade do hidrogênio no aço aumenta com o aumento da temperatura, a decomposição da molécula de água presente na camada da frita gera hidrogênio atômico que irá penetrar e difundir na estrutura do aço. Aumentando-se a temperatura até a faixa de aproximadamente 720 °C, atinge-se o ponto de amolecimento do esmalte fazendo com que o mesmo se espalhe, molhando a superfície metálica uniformemente, dissolvendo o óxido de ferro da superfície anteriormente criado, gerando assim uma camada mais compacta de esmalte reduzindo sua permeabilidade gasosa. Elevando-se a temperatura até a faixa dos 850 °C e mantendo a peça metálica nesta temperatura durante cerca de 3 a 4 minutos, promove-

se a formação de reações químicas de oxi-redução no par galvânico aço-esmalte. O oxigênio promove a oxidação do ferro presente no esmalte e os íons alcalis antes associados aos óxidos presentes na fritas tais como o MnO, CuO, NiO, CoO, reduzem-se quimicamente e nesta forma reduzida irão migrar em direção da interface esmalte-aço, e reagindo com o ferro dissolvido anteriormente no esmalte, irão promover a formação de uma camada dendrítica extremamente aderente ao substrato metálico. A Figura 2.7 apresenta a caracterização da interface aço-esmalte como resultado do processo de cura (“*firing*”) do esmalte. O carbono do aço reage com o oxigênio formando gás CO o qual tende a migrar para fora da camada esmaltada bem como o gás CO₂, produto da reação do gás CO e óxidos não-metálicos presentes na composição da fritas. Ainda nesta faixa temperatura de 860 °C, a quantidade do hidrogênio dissolvido no aço atinge seu nível mais elevado quando então inicia-se o processo de resfriamento do conjunto esmalte-aço. Com a redução da temperatura tem-se a redução da solubilidade do hidrogênio no aço o que faz com que a cinética deste elemento aumente no interior do aço. É neste momento que a estrutura interna do aço deve ser adequada, apresentando “armadilhas” para fazer com que os átomos de hidrogênio ao colidirem uns aos outros formem moléculas cujo tamanho das mesmas permita que elas sejam aprisionadas nestes elementos micro-estruturais no interior do aço os quais, dependendo do tipo de aço a ser esmaltado, podem ser vazios provenientes de inclusões não-metálicas, de descontinuidades diversas, ou de precipitados fracionados pelo processo de laminação a frio. A evolução gasosa no interior da camada esmaltada reduz drasticamente com a redução da temperatura até que o esmalte atinja seu ponto final de solidificação. Como parte deste processo de cura do esmalte, ao se reduzir ainda mais a temperatura do forno, a peça esmaltada experimenta um ciclo curto de revenimento que ajuda a peça metálica esmaltada a relaxar as tensões internas do conjunto.

Figura 2.7 Caracterização da interface aço-esmalte como resultado do processo de cura (“*firing*”) da esmaltação.



Fonte: PEMCO, 2008.

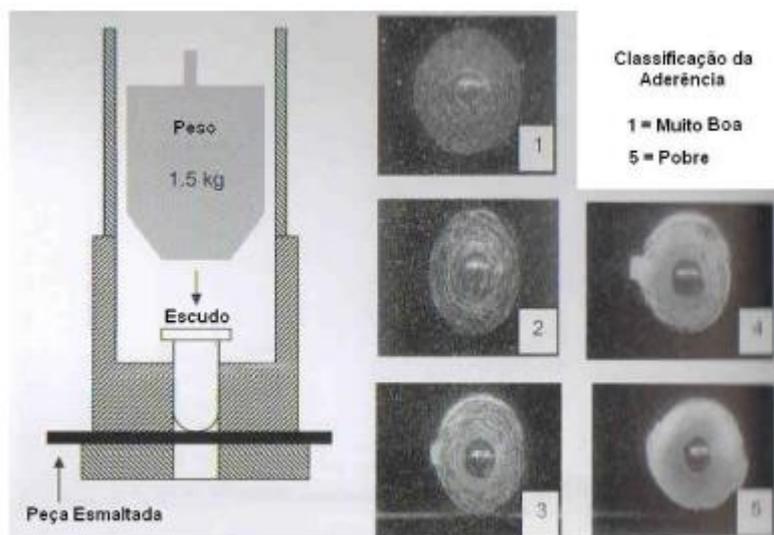
2.3.4 Principais Métodos de Avaliação de Camadas Esmaltadas

Vários são os métodos de avaliação de camadas esmaltadas os quais muitos destes já são padronizados e bem conhecidos da indústria da esmaltação. Citam-se aí a medição da espessura da camada esmaltada, o teste de resistência à abrasão, o teste de avaliação do empenamento da peça esmaltada, teste de impacto da superfície esmaltada, teste de refletância e refletividade da superfície esmaltada, teste de aderência do esmalte ao substrato metálico, teste de brilho do esmalte, teste de resistência da superfície esmaltada a produtos ácidos, teste de resistência da superfície esmaltada a produtos alcalinos, teste de manutenção da cor do esmalte, teste de continuidade da cor do esmalte, resistência da camada esmaltada ao choque térmico, entre outros.

De um modo geral, uma vez que os esmaltes vítreos são escolhidos de acordo com sua aplicação final, a prática operacional comum dos esmaltadores é realizar uma bateria de testes pilotos considerando o tipo de aço a esmaltar e sua geometria, e características importantes do produto acabado utilizando-se dos testes anteriormente citados aqueles que mais se adequam aos requisitos técnicos da peça esmaltada. Após um lote piloto ser testado e aprovado em testes de preliminares de laboratório, na sequência o mesmo normalmente passa por testes produtivos o que dá a real dimensão do conjunto a ser esmaltado frente às características de processo de equipamentos existentes. Uma vez que o processo produtivo é aprovado, apenas alguns testes rotineiros ao final da linha de esmaltação são empregados. Sendo o apelo visual uma das principais características de qualidade das peças esmaltadas, este quesito de qualidade é normalmente avaliado pelos próprios operadores da saída da linha de esmaltação de forma manual, a olho nú, utilizando-se padrões comparativos auxiliares para detecção de defeitos relativos a possíveis descontinuidades e variações superficiais tais com falhas pontuais da esmaltação, escorrimentos, rugosidade, presença de sujidades. Alguns defeitos superficiais em peças esmaltadas, são passíveis de operações de retrabalho podendo ser recuperados, outros, dependendo da natureza do defeito e intensidade em que se apresentam na peça esmaltada são considerados refugo. Outros dois quesitos citados anteriormente, que normalmente são testados nas linhas de esmaltação com uma frequência regular é a avaliação da espessura e da aderência da camada esmaltada. Os equipamentos que medem espessuras utilizam o princípio de atração magnética entre o sensor colocado sobre a superfície esmaltada e a chapa metálica do substrato. Para medição da aderência, emprega-se o uso o método do impacto de uma ponteira padrão de peso padronizado que atinge a superfície esmaltada gerando uma zona de ataque em que a

aderência do esmalte residual aderido é categorizada. A Figura 2.8 mostra a representação esquemática do ensaio de aderência e a forma final da área afetada após o ensaio.

Figura 2.8 Representação esquemática do ensaio de aderência (esquerda) e a forma final da área afetada após o ensaio (direita).



Fonte: PEMCO, 2008.

2.3.5 Principais Defeitos de Camadas Esmaltadas

Dos vários métodos de avaliação de camadas esmaltadas, não só propriedades e comportamento das camadas esmaltadas podem ser avaliadas mas como também defeitos podem ser apontados, caracterizados e medidos. Estes defeitos podem estar associados ao substrato metálico, ao esmalte aplicado ou até mesmo a uma associação destes dois materiais. Isto resulta numa enorme diversidade de defeitos e falhas no produto final esmaltado que devem ser consideradas para uma correto controle e gerenciamento dos processos produtivos. A Figura 2.9 mostra alguns exemplos de diferentes defeitos na camada esmaltada causados pelo aço. Em função do escopo deste trabalho e pela significância que os mesmos apresentam tanto para os siderurgistas como para os esmaltadores, dois defeitos relativos ao substrato metálico serão a seguir abordados: “*fish scale*” e “*outgassing*”.

O defeito conhecido como “*fish scale*” diz respeito a pequenas trincas superficiais da camada esmaltada, em forma de uma meia lua, identificável a olho nú, que aparecem após o término do processo de esmaltação, num espaço de tempo que podem ser minutos, horas, dias ou até mesmo meses após o término do processo de esmaltação. Estas trincas podem

ocorrer aleatoriamente ao longo da superfície esmaltada, individualmente ou associadas a regiões de alta densidade de trincas. Bem conhecidas dos esmaltadores, estas trincas são resultado da difusão do hidrogênio no aço e sua posterior passagem pela camada esmaltada solidificada. As moléculas de hidrogênio se desprendem da micro-estrutura do aço em forma de micro bolhas migrando para a interface aço-esmalte, onde experimentam uma pressão superficial muito grande fazendo com que a bolha rompa a camada do esmalte até atingir a superfície externa. Este defeito está diretamente associado a capacidade do aço esmaltado em reter (“aprisionar”) o hidrogênio de forma permanente e duradoura. Segundo a norma europeia EN 10209, o tempo de permeação do hidrogênio é um fator a ser considerado no emprego de aços a serem esmaltados ($T_H = 15.t_0 / d^2$, onde “ t_0 ” é tempo de permeação do hidrogênio em minutos e “ d ” é a espessura da chapa metálica em mm). Este fator é indicativo da capacidade de um específico aço a resistir a ocorrência do defeito do “*fish scale*”. Segundo a referida norma, aços com um $T_H > 100$ são aços que dificilmente apresentarão problemas relacionados com “*fish scale*” (PEMCO, 2008).

A ocorrência do “*fish scale*” pode então ser relacionada a composição do aço e sua micro-estrutura. É conhecido o fato de que o uso de um aço com um teor de carbono muito baixo reduz em muito a ocorrência do defeito mencionado principalmente devido a sua menor capacidade de absorção de hidrogênio a altas temperaturas e sua alta capacidade para reter hidrogênio a baixas temperaturas. Por sua vez, para aços de elevado teor de carbono, que apresentam transformação de fases na temperatura de cura do esmalte, para evitar a ocorrência de “*fish scale*” emprega-se a niquelação sobre o substrato metálico antes de submeter o mesmo ao processo de esmaltação (YANG, X., et al., 2003).

O defeito conhecido como “*outgassing*” por sua vez, está diretamente associado a uma intensa evolução gasosa do monóxido de carbono (CO), gerada na interface aço-esmalte que migra para a superfície esmaltada em forma de bolhas. A formação do monóxido de carbono é considerada elevada quando o substrato metálico apresenta uma grande oferta de carbono disponível para reagir com o oxigênio presente na frita durante o seu processo de cura, seja esta oferta de carbono oriunda da composição química do aço ou até mesmo de eventual resíduos de carbono presentes na superfície metálica.

Figura 2.9 Exemplos de defeitos na camada esmaltada causados pelo aço: (a) ruptura da camada de esmalte causada por reação gasosa, (b) imperfeições, (c) defeito de aderência e (d) rugosidade.



Fonte: INSTITUTE VITREOUS ENAMELLERS, *Atlas of Enamels Defects*, 1995.

Investigações experimentais para a determinação dos gases emitidos pelo substrato metálico do aço, absorvidos e liberados pelo mesmo, quando este é aquecido continuamente em atmosfera não controlada, indicam que no processo de esmaltação antes da etapa de amolecimento do esmalte, a composição dos gases próximos a superfície do aço não difere muito daquela encontrada na atmosfera do forno. Após o amolecimento do esmalte, o acesso do ar até a superfície do aço é drasticamente reduzida e na interface aço-esmalte são esperadas mudanças na composição gasosa tais como o decréscimo da quantidade de vapor, oxigênio, e dióxido de carbono assim como também nota-se o aumento significativo de monóxido de carbono. Desta forma o efeito do substrato metálico na composição das bolhas de gás no revestimento de esmalte será manifestado pela geração de monóxido de carbono e hidrogênio emitidos pelo aço (SHARDAKOV, N.T. et al.,1996).

2.4 Processamento Siderúrgico para Obtenção do Aço para a Esmaltação

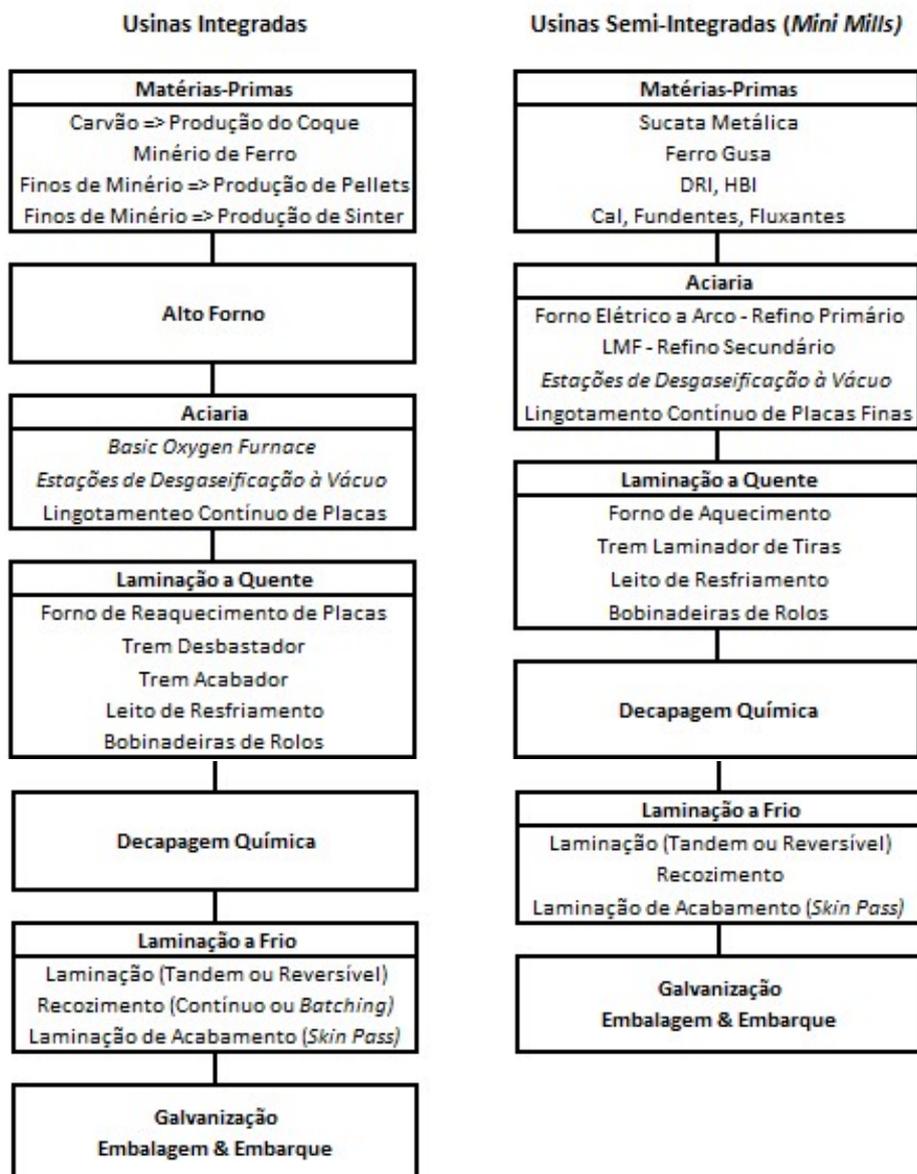
Em linhas gerais, para que uma boa qualidade do revestimento esmaltado seja garantida pelos esmaltadores, sob o ponto de vista da produção e processamento do aço o mesmo deve ser produzido com um baixo teor de carbono, livre de carbonetos próximos a superfície esmaltada quando os mesmos estão presentes na estrutura do aço, uma superfície relativamente livre de sujidades que venham a interferir negativamente no processo de

esmaltação e ao mesmo tempo este grupo de aços deve apresentar a característica de ser capaz de reter o hidrogênio introduzido no aço quando o mesmo é submetido ao processo de cura do esmalte (“*firing*”). Desta forma, atendendo a estes condicionantes produtivos e de qualidade, é esperado que o aço destinado para indústria de esmaltação apresente condições adequadas que propiciem ao conjunto aço-esmalte uma adequada aderência entre estes materiais, não apresente defeitos superficiais na camada externa do esmalte provenientes dos fenômenos “*fish scale*” e “*outgassing*”. Adicionalmente a estes condicionantes, considera-se ainda o fato de que o aço seja capaz de atender as propriedades mecânicas requeridas da peça metálica antes, durante e após o processo de esmaltação.

Já se passam algumas décadas desde que a siderurgia a nível global iniciou o fornecimento de aços para a indústria de esmaltação. Isto se deu inicialmente via processos siderúrgicos tradicionais com o uso de usinas integradas e logo após simultaneamente também com a entrada neste mercado dos aços produzidos pelas usinas semi-integradas (“*mini mills*”). Muito embora grande parte do fornecimento de aços planos para indústria de esmaltação se dê vias os centros de serviços e redes de distribuição associados direta ou indiretamente às usinas siderúrgicas, a relevância das diferentes formas produtivas do aço diz respeito muito mais a uma questão das suas diferentes rotas produtivas de obtenção e processamento do aço e conseqüentemente a estrutura de custos e disponibilidade do produto final do que propriamente a tecnologia disponível para se atingir a qualidade final requerida. A Figura 2.10 apresenta as principais etapas dos processos produtivos de um aço plano tanto numa siderúrgica do tipo integrada como para uma do tipo semi-integrada ou “*mini mill*”.

Em função do escopo do presente trabalho, a seguir serão traçados algumas considerações específicas dos processos produtivos de chapas de aço de baixo carbono em usinas semi-integradas do tipo “*mini mill*”. Quando necessário, comentários específicos do processo produtivo de usinas integradas são abordados.

Figura 2.10 Representação do fluxo produtivo básico da fabricação de aços planos em usinas integradas e semi-integradas.



Fonte: O autor.

2.4.1 Aciaria Elétrica

É na área da aciaria que as matérias-primas básicas que constituem os aços são preparadas, primeiramente num ambiente produtivo denominado pátio de sucata, sendo após fundidas nos fornos elétricos a arco onde as reações químicas de refino primário acontecem. Em seguida são processadas nos fornos panelas (e em estações de tratamento à vácuo das mesmas quando necessário) onde o refino secundário nos seus devidos tempos e condições

termodinâmicas é o responsável principal pelo ajuste químico da corrida produzida. O aço assim processado e com uma composição química e nível térmico correto é então lingotado para o estado sólido, na condição semi-acabada, no formato de placas finas com um dimensional aproximado de 60 mm de espessura e 1.900 mm de largura (“*thin slabs*”).

Em se tratando de aços de baixo teor de carbono para a aplicação na indústria de esmaltação, permite-se o uso de algumas composições químicas diferenciadas a fim de se obter os três tipos de aços referendados pela norma ASTM A424/424M (Tipo I, II e III). Basicamente os aços dos tipos II e III são possíveis de serem produzidos utilizando-se composições químicas provenientes do uso da sucata metálica como principal matéria-prima para a fabricação do aço. É importante notar que diferentemente de outros tipos de aços que requerem uma condição micro-estrutural “limpa”, isto é, com baixo nível de inclusões, vazios, e outras descontinuidades metalúrgicas, no caso dos aços a serem esmaltados, é a sinergia de certas descontinuidades micro-estruturais que conferem ao aço sua habilidade de resistir ao defeito de “*fish scale*”, como por exemplo. Assim sendo, o emprego de sucatas metálicas comuns na elaboração destes aços é uma prática usual, objetivando-se sempre um nível reduzido de elementos residuais na composição química para garantir uma boa aderência do esmalte ao substrato do aço. Para os aços a serem esmaltados, os elementos fósforo e o cobre são os mais relevantes para a característica de aderência citada acima. A Tabela 2.6 apresenta a composição química típica para os aços tradicionais produzidos para a esmaltação.

Tabela 2.6 Composição química típica para os aços tradicionais produzidos para a esmaltação segundo a norma ASTM A424/A424M.

Aço para Esmaltação	% na composição química, máx.				
	C	Mn	P	S	Outros
Tipo I	0,008	0,400	0,020	0,030	
Tipo II	0,050	0,500	0,020	0,030	(a)
Tipo III	0,020	0,350	0,020	0,030	(b)

(a) é permitida adição de microligantes conforme especificação cliente
(b) Adições de Nb ou Ti, ou ambos, são usuais para produção de aços IF.

Fonte: ASTM, 2009.

Principalmente para os aços do tipo II e III, é importante observar que as composições químicas típicas apresentadas na Tabela 2.6 foram ligeiramente modificadas pelas siderúrgicas, em função do seus processos produtivos, para que as propriedades finais dos aços a serem esmaltados pudessem ser mantidas. É neste contexto que se encaixa a variação dos teores residuais de elementos cobre e molibidênio, e especificamente para aços do tipo II, a adição de outros elementos para a formação de nitretos e carbonetos (titânio, por exemplo).

2.4.2 Laminação à Quente

A placa fina (“*thin slab*”) produzida pela área da aciaria através do seu lingotamento contínuo se constitui na principal matéria-prima para o processo da laminação à quente. No caso específico de uma usina siderúrgica semi-integrada (“mini mill”), a alimentação sequencial da placa do lingotamento contínuo para o forno de aquecimento de passagem objetivando a uniformização da temperatura em toda a extensão da placa, a retirada mecânica dos óxidos formados na superfície da placa via remoção mecânica pelo uso de jatos de água, a conformação e redução da geometria da placa pela passagem forçada da mesma em múltiplas cadeiras sequenciais de laminação (das cadeiras de desbaste às cadeiras de acabamento), o resfriamento controlado da tira obtida pelo processo de laminação tanto no leito de resfriamento como na operação de bobinamento da tira para fins de consolidação da formação micro-estrutural do aço, constituem-se na síntese dos processo produtivos básico da laminação à quente de chapas de aços de baixo carbono.

Vários são os controles e parametrizações existentes num processo de laminação à quente para a fabricação de aços planos, sejam estes de caráter metalúrgico, mecânico, elétrico, eletrônico ou até mesmo dos sistemas informatizados responsáveis pela integração das informações produtivas de registro e controle. O objetivo principal do conjunto dos processo produtivos desta área é fundamentalmente transformar a placa em uma tira de aço plano que apresente uma geometria, superfícies e estrutura interna definidas e controladas para que as propriedades posteriores dos produtos finais acabados sejam garantidas. A Tabela 2.7 apresenta as propriedades mecânicas típicas de aços planos aplicados na esmaltação.

Tabela 2.7 Propriedades mecânicas típicas de aços planos aplicados na esmaltação segundo tipos de aços disponíveis no mercado de acordo com a norma ASTM A424/A424M.

Aço	Tensão		Alongamento % 50 mm ref	Tamanho Grão ASTM	Dureza HB	N-value	r _m
	Escoamento MPa	Ruptura MPa					
Tipo I	172	310	45	8	30	0,235	1,2
Tipo II	207	310	40	9	40	0,225	1,0
Tipo III	138	276	48	-	30	0,255	1,8

Fonte: O autor.

Portanto, não só a definição das temperaturas, tempos e velocidades de aquecimento/resfriamento em cada etapa do processo de laminação é importante mas como também as reduções e condições de laminação aplicadas nas diversas cadeiras laminadoras.

É consenso entre os laminadores que para aços planos que tenham a esmaltação como sua aplicação final as tiras devam ser bobinadas em temperaturas ligeiramente superiores as usadas tradicionalmente para outros tipos de aço, por volta de 730 °C, para que o aço produzido, em detrimento da sua característica de formabilidade bem como da facilidade de remoção da sua carepa na decapagem química, possa desenvolver precipitados dispersos na matriz ferrítica (carbonetos e nitretos principalmente) de formas e tamanhos adequados para seu posterior processamento e fragmentação pelas operações de redução na laminação a frio. É a fragmentação destes precipitados que criará condições de criação de vazios e interfaces no interior da estrutura do aço que propiciará a característica de aprisionamento e retenção do hidrogênio em sua forma atômica. Observa-se ainda que mesmo para os aços para a esmaltação que não produzam precipitados a serem fragmentados, caso dos aços tipo III, é ainda prática operacional do bobinamento das tiras em temperaturas elevadas, conforme mencionado anteriormente, em função das propriedades mecânicas objetivadas.

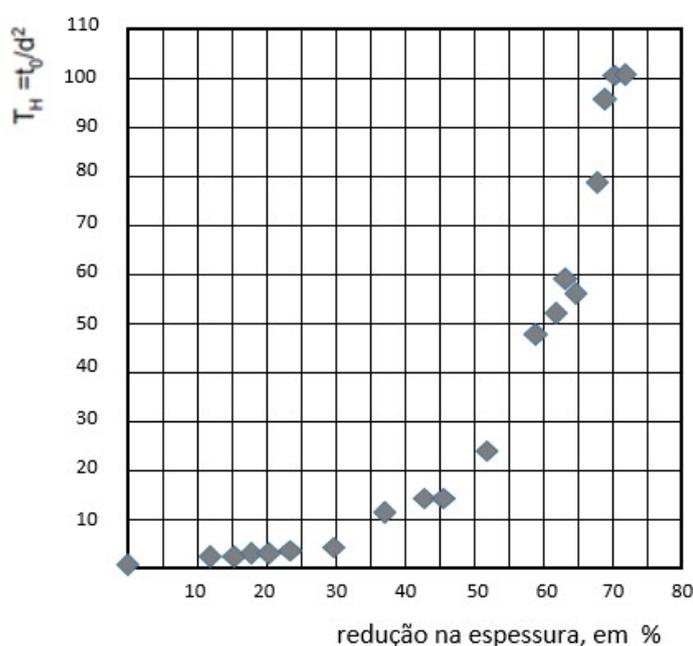
2.4.3 Laminação a Frio

Recorre-se ao emprego do processo de laminação a frio para que sejam produzidas bobinas de chapas de aço em espessuras finais abaixo de 3 mm com tolerâncias dimensionais restritas e uma condição superficial de acabamento variável em termos de rugosidade, limpeza e acabamento. No caso específico de chapas de aços para uso na indústria de esmaltação, como já mencionado anteriormente, é a intensidade total das reduções da

espessura do aço (geralmente da ordem de 70% de redução total), realizadas por sucessivos passes da laminação a frio, sejam estas realizadas em equipamentos laminadores reversíveis ou contínuos (*tandem*), que irá propiciar a fragmentação dos precipitados (carbonetos e nitretos, principalmente) presentes na estrutura do aço, criando os vazios e interfaces internas desejáveis para o aprisionamento e retenção do hidrogênio na forma atômica resultante do processo de cura do esmalte (“*firing*”).

A laminação a frio contribui então para a absorção, difusividade e a adsorção do hidrogênio. Com o aumento das reduções de espessura do material após cada passe de laminação, o encruamento do aço aumenta, aumentando a densidade de discordâncias do material (elevado acúmulo de energia interna no material). Esta presença de discordâncias é em grande parte responsável pela difusividade do hidrogênio no ferro em temperatura ambiente. Ao se atingir reduções totais na espessura do material da ordem de 70% e com o aparecimento de vazios devido a fragmentação dos precipitados é que se pode observar uma permeabilidade de hidrogênio (T_H) no aço de quase 100 vezes maior do que quando o material se encontra nos primeiros passes da laminação a frio. A Figura 2.11 apresenta o efeito das reduções de espessura na laminação a frio de um aço baixo carbono para uso na esmaltação no tempo de permeação do hidrogênio. Já a Figura 2.12 apresenta a morfologia de carbonetos de ferro após sucessivas reduções de espessura.

Figura 2.11 Efeito das reduções de espessura na laminação a frio de um aço baixo carbono para uso na esmaltação no tempo de permeação do hidrogênio.



Fonte: RÉKA & BALÁZS, 2008.