

CARACTERIZAÇÃO E ELIMINAÇÃO DO DEFEITO "DEPÓSITO DE CARBONO" (1)

Norberto A. Ghiggi (2)

Roberto Teixeira Renó (3)

Rogélio Souza Ruffo Filho (4)

R E S U M O

O mecanismo de formação do "depósito de carbono" em tiras lamina a frio e recozidas em fornos tipo campânula é analisado sob o enfoque da viabilidade da reação de decomposição do metano, originário do óleo de laminação residual, após a laminação a frio. As experiências realizadas, atuando-se nos parâmetros de recozimento, resultaram na eliminação do defeito.

-
- (1) Contribuição Técnica à COLAM para ser apresentada no Seminário sobre Laminação de Planos e Não-Planos - Setembro de 1983 - Volta Redonda - RJ.
 - (2) Engenheiro de Desenvolvimento da Gerência de Metalurgia e Qualidade da COSIPA.
 - (3) Engenheiro de Desenvolvimento da Gerência de Metalurgia e Qualidade da COSIPA.
 - (4) Técnico de Desenvolvimento da Gerência de Metalurgia e Qualidade da COSIPA.

1 - INTRODUÇÃO

Um dos fatores que definem a boa qualidade das tiras laminadas a frio é a limpeza de superfície e entre os defeitos que a comprometem destaca-se o "depósito de carbono", o qual ocorre durante o recozimento.

O depósito de carbono é um problema de grande importância econômica na fabricação de produtos laminados a frio de alta qualidade. As áreas por ele afetadas são inadequadas aos tratamentos de superfície como a pintura, a esmaltação, a galvanização, etc., além de comprometer a soldagem a ponto [1].

Vários pesquisadores têm se dedicado ao estudo do fenômeno da deposição de carbono sobre as tiras laminadas a frio, durante o processo de recozimento [1 - 14].

As diversas abordagens existentes sobre o assunto na literatura resultam das características particulares de cada usina, seus diferentes equipamentos e processos de fabricação e, dos fatores econômicos objetivados.

O aparecimento deste defeito, depósito de carbono, está vinculado, entre outras causas, ao tipo de atmosfera protetora utilizada no recozimento [2, 5, 9, 12], fluxo de gás protetor [1, 2] durante o ciclo, velocidade de aquecimento [9, 12], gradiente térmico entre os diversos pontos da carga [1, 2, 4], tipos e quantidade de resíduos acumulados sobre a superfície da tira antes do recozimento [4, 9].

Neste trabalho, é apresentada uma caracterização do defeito e o mecanismo de formação baseado na composição instantânea da atmosfera de proteção.

Os resultados da investigação experimental são relatados, servindo de base para uma proposta de especificação de parâmetros que, após terem sido implantados, propiciaram a eliminação da ocorrência de "depósito de carbono" nos produtos laminados a frio da COSIPA.

2 - CARACTERIZAÇÃO DO DEFEITO

O depósito de carbono é geralmente visto na forma de uma faixa preta junto às bordas da tira.

Posicionado entre 5 a 50 mm a partir da borda, variando de largura entre 2 e 40 mm, pode apresentar-se de maneira contínua ou interrompida, reta ou sinuosa. Não se observa preferência por uma face da tira, podendo aparecer na face superior ou inferior ou mesmo em ambas. Da mesma maneira, não se localiza numa borda específica, podendo ocorrer numa ou noutra ou em ambas.

As variações na localização (distância a partir da borda e intermitência) e as ondulações da faixa de depósito de carbono estão associadas às diferentes condições de separação entre as espiras do rolo, dependendo principalmente do afilamento da bitola na borda da tira e das condições de bobinamento do rolo no laminador de tiras a frio [1, 2, 12].

A sua identificação pode ser feita visualmente pela coloração e aspecto característicos (mostrado nas fotografias da figura 1), pelo manchamento produzido por contato e fricção ou, em caso de dúvida, submetendo a região em questão a um tratamento com solução decapante, o qual não conseguirá eliminar satisfatoriamente o defeito, distinguindo-o assim, de um depósito do tipo óxido.

A remoção do depósito de carbono é muito difícil, mesmo que aparentemente a ação mecânica tenha sido eficiente.

Este defeito é um depósito composto basicamente de carbono do tipo amorfo [3, 6, 7], conforme pode ser visto nas microfotografias da figura 2.

3 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO

Na laminação a frio, para proporcionar boas condições de lubrificação e refrigeração do sistema cilindro-tira, é utilizada uma emulsão de óleo em água. A maior parte desta emulsão é removida na saída do laminador, porém uma quantidade residual permanece contaminando a superfície da tira.

Ao ser aquecida a tira no forno de recozimento ocorrem os seguintes fenômenos [12, 14]:

- 1) - 100°C - evaporação da água da emulsão
- 2) 150 - 500°C - destilação do óleo de laminação (figura 3)
- 3) 500 - 650°C - craqueamento do óleo de laminação

O craqueamento do óleo de laminação propicia a formação de hidrocarbonetos gasosos como eteno, etano e, em grande parte, metano (CH_4) [1, 2, 3, 12, 14], o qual irá se misturando à atmosfera protetora de hidrogênio e nitrogênio. Neste ponto, a reação de precipitação do carbono a partir do metano, conforme a equação 1,



é de grande importância. Observa-se então que a quantidade de CH_4 que consegue permanecer no estado gasoso nesta atmosfera é definida pela curva de equilíbrio metano/hidrogênio, conforme figura 4, onde

$$K_G = \frac{p^2\text{H}_2}{p\text{CH}_4} \quad (2)$$

Assim, mantendo-se constante H_2 , numa mesma temperatura, à medida que CH_4 cresce, a reação (eq. 1) é deslocada para a direita a fim de ser mantido o equilíbrio (eq. 2), ocorrendo então a deposição de carbono. Este é o carbono que se junta aos finos de ferro para formar o defeito "depósito de carbono" [14].

A partir destas considerações, deve-se ressaltar as variáveis do processo de recozimento que podem ser críticas para o aparecimento do defeito "depósito de carbono":

- 1) Teor de hidrogênio de atmosfera protetora
- 2) Fluxo de gás de proteção durante o ciclo
- 3) Composição instantânea da atmosfera protetora
- 4) Temperaturas máximas instantâneas
- 5) Velocidade de aquecimento

4 - DESENVOLVIMENTO

4.1 - Considerações Gerais

Reportando-se às curvas de equilíbrio metano/hidrogênio (figura 4) observa-se que a quantidade de metano (CH_4) que irá permanecer como gás numa atmosfera hidrogênio-nitrogênio de proporções fixas, diminui consideravelmente com o aumento da temperatura dos gases. Considerando-se uma atmosfera similar à utilizada nas instalações de recozimento da COSIPA ($\text{H}_2\text{N}_2 - 5:95$) verificamos que para um acréscimo de 100°C na temperatura, a quantidade de CH_4 que pode ser mantida em equilíbrio como gás diminui em 80%, e qualquer quantidade adicional será então decomposta ocorrendo a deposição de carbono.

4.2 - Procedimento Experimental

A eliminação da possibilidade de ocorrência do depósito de carbono consiste em manter o teor de CH_4 em níveis tais que não seja ultrapassada a condição de equilíbrio metano/hidrogênio em qualquer ponto do ambiente de recozimento.

Isto pode ser realizado de algumas maneiras, dentre as quais se destacam:

O aumento do teor de hidrogênio para valores da ordem de 75%, que corresponde a uma atmosfera de amônia dissociada (75% H_2 - 25% N_2). Este processo tem sido considerado inviável devido ao alto custo (no caso de tratamento de bobinas de aço comum de baixo carbono) e por limitações da capacidade das instalações existentes.

O aquecimento da carga até a temperatura de craqueamento do óleo de laminação com alta vazão de gás de proteção e, neste ponto, um aumento do teor de hidrogênio para valores da ordem de 20%, assim permanecendo até a temperatura final de recozimento. Entretanto, este procedimento tem sido considerado inviável pelos motivos anteriormente citados, principalmente no que se refere à capacidade da instalação.

Uma outra alternativa consiste em aquecer a carga com o máximo fluxo possível de gás de proteção, cujas características constam da Tabela I, mantendo sob controle a velocidade de aquecimento e acompanhando as variações na composição da atmosfera protetora, mais precisamente, a evolução dos hidrocarbonetos gasosos, em particular o metano. Este foi o método utilizado na realização deste trabalho.

TABELA I - Características do Gás de Proteção

% H_2	- 5
% N_2	- 95
ppm O_2	5
P.O.	- 40 ^o F

As experiências realizadas atenderam duas condições fundamentais:

- A) Ciclo de rotina - ciclo (A) - com "set point" ajustado para a temperatura máxima de forno especificada para o final do tratamento e, portanto, com aquecimento liberado sem restrições quanto à velocidade.

B) Ciclo em que o aquecimento foi controlado com o acompanhamento da evolução dos hidrocarbonetos gasosos - ciclo (B).

No ciclo de rotina (A), a curva de aquecimento característica é do tipo da ilustrada na figura 5.

Para o segundo caso, ciclo (B), o aquecimento se fez segundo uma curva do tipo da ilustrada na figura 6.

As diferentes velocidades médias de aquecimento obtidas nos ciclos (A) e (B) estão ilustradas na figura 7.

A análise do perfil térmico de recozimento de cargas experimentais chamou a atenção para o fato de que existem locais da carga em que a temperatura é superior à indicada pelo TC-1 (termopar de controle do forno, conforme figura 8) e pontos da carga com temperaturas bastante inferiores à indicada pelo TC-2 (termopar em contato com a base da carga e através do qual é controlado o atendimento da especificação do ciclo programado, mostrado na figura 8). Estes pontos estão indicados na figura 8, como X e Y.

Com base nestas constatações os experimentos do tipo (B) foram efetuados utilizando-se o controle manual dos parâmetros de aquecimento, enquanto a evolução de gases hidrocarbonetos o exigisse, de modo a atender as seguintes condições:

- i) favorecer a destilação da máxima quantidade de óleo de laminação depositada sobre a tira;
- ii) evitar que fossem proporcionadas as condições que favorecem a reação $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$.

As amostras da atmosfera protetora foram coletadas durante os ciclos de recozimento a intervalos definidos pela temperatura da carga ou tempo, dependendo da velocidade de aquecimento da carga.

As análises destas amostras foram realizadas em cromatógrafo por condutividade térmica marca VARIAN, modelo 1420 e utilizando-se integrador de áreas modelo CDS-111.

5 - RESULTADOS

O controle da velocidade de aquecimento e a limitação da temperatura máxima na fase de destilação do óleo de laminação depositado sobre a tira foram obtidos através das condições operacionais objetiva

das no procedimento experimental e caracterizaram a introdução de uma curva de aquecimento específica.

A evolução dos hidrocarbonetos gasosos (C_2H_4 , C_2H_6 e CH_4) durante os ciclos (A) e (B) é mostrada nas figuras 9 e 10 respectivamente.

As análises instantâneas da atmosfera do ciclo (A) indicaram que o teor de hidrogênio aumentou, quando comparado com o do ciclo (B) (tabela II) bem como em relação ao teor de hidrogênio da atmosfera introduzida. Isto se deve certamente à ocorrência da reação $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$.

Tabela II - Evolução Comparativa dos Teores de Metano e Hidrogênio entre Ciclos (A) e (B)

T	Ciclo (B)		Ciclo (A)	
	%CH ₄	%H ₂	%CH ₄	%H ₂
T ₁	-	5,00	traços	5,65
T ₂	-	5,02	0,02	6,18
T ₃	-	5,02	0,19	6,52
T ₄	0,05	5,39	0,34	5,93
T ₅	0,05	5,21	0,42	6,71
T ₆	0,03	5,51	0,62	7,05

O material utilizado nas cargas recozidas, objeto das experiências efetuadas, foi acompanhado no desbobinamento para a laminação de encruamento e, posteriormente, nas linhas de inspeção final. Deste acompanhamento resultaram as seguintes observações:

- Rolos tratados com ciclo tipo (A)
Todos apresentaram "depósito de carbono"
- Rolos tratados com ciclo tipo (B)
Todos isentos de "depósito de carbono"

6 - CONCLUSÕES

Para uma atmosfera protetora composta de hidrogênio/nitrogênio (5% H₂/95% N₂) as experiências realizadas indicaram que a presença de hidrocarbonetos, essencialmente metano, é a origem da deposição de carbono na superfície das tiras laminadas a frio e recozidas em fornos tipo campânula.

A atuação no controle da velocidade de aquecimento e a limitação da temperatura máxima no ambiente da carga em tratamento, na fase de destilação do óleo de laminação, atuou como fator de equilíbrio da reação $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ no sentido do metano, proporcionando a eliminação da ocorrência do defeito "depósito de carbono".

A eliminação deste defeito na usina da COSIPA pode ser avaliada a través dos resultados comparativos de Nível de Qualidade e Índice de Desvios obtidos, apresentados nas figuras 11 e 12, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1) HOWKINS, J.E. e McCALL, R.J.: Iron and Steel Engineer, vol. 45, (1970), p. 73.
- 2) LILLIE, C.R. e LEVINSON. D.W.: Ibidem, vol. 34, (1957), p. 69.
- 3) SCHOSSBERGER, F.V.; HATTORI, K. e MARVER, H.: Ibidem, vol. 34, (1957), p. 74.
- 4) MELESHKO, V.I. et. al.: Steel in the USSR, (1971), Jul., p. 539.
- 5) MATZ, M.A.: Iron and Steel Engineer, vol. 34, (1957), p. 105.
- 6) BURNS, R.S. e MINCK, W.H.: "Recent Developments in Annealing", 43; (1963), Londres, The Iron and Steel Institute.
- 7) MINCK, W.H.: Citado na referência 6.
- 8) HOWKINS, J.E. e BINGAMAN, M.J.: Iron and Steel Engineer, (1981), Fev., p. 66.
- 9) UEKI, Y. et al.: Comunicação particular, (1982).
- 10) INOKUTI, Y.: Transactions ISIJ, (1975), vol. 15, p. 314.
- 11) INOKUTI, Y.: Transactions ISIJ, (1975), vol. 15, p. 324.
- 12) ANDERSON, T. e SMITH, U.: Metals Technology, (1977), Fev., p. 106.
- 13) STREFFORD, R. e McCALLUM, N.: "Tribology in Iron and Steel Works", 313; (1970), Londres, The Iron and Steel Institute.
- 14) HILL, R.R.: Comunicação Interna.

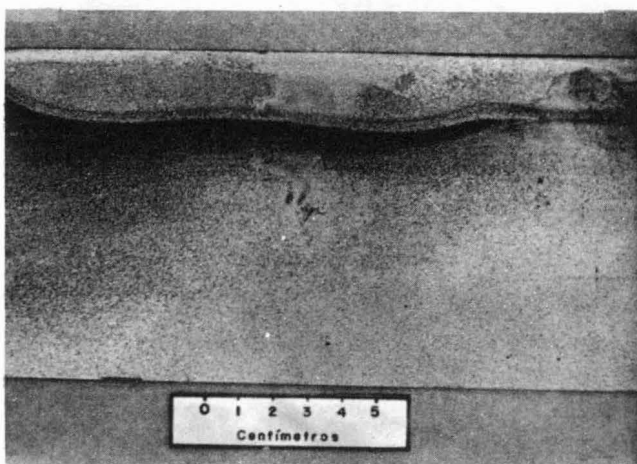
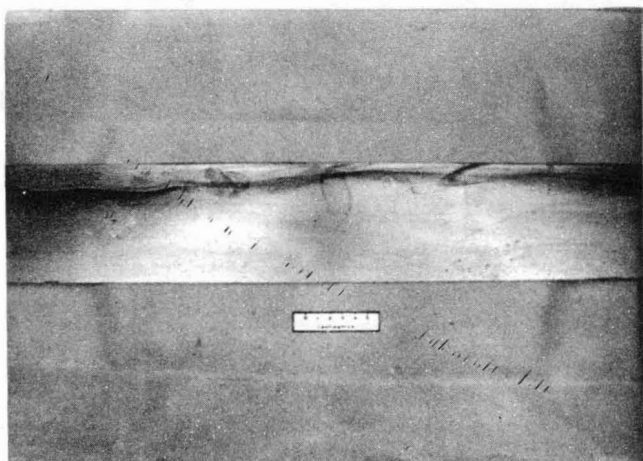
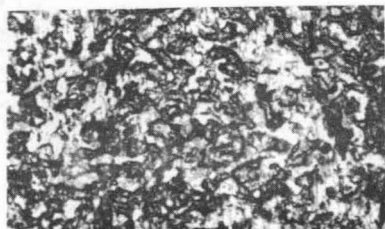


Figura 1 - Aspecto do "depósito de carbono" sobre a tira de aço laminada a frio e recozida.



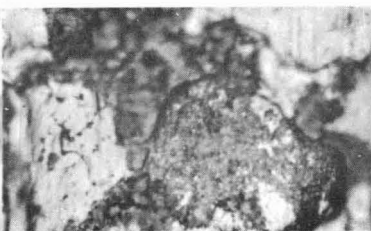
50X



100X



200X



500X

Figura 2 - Microfotografias da superfície da tira na região afetada pelo "depósito de carbono".

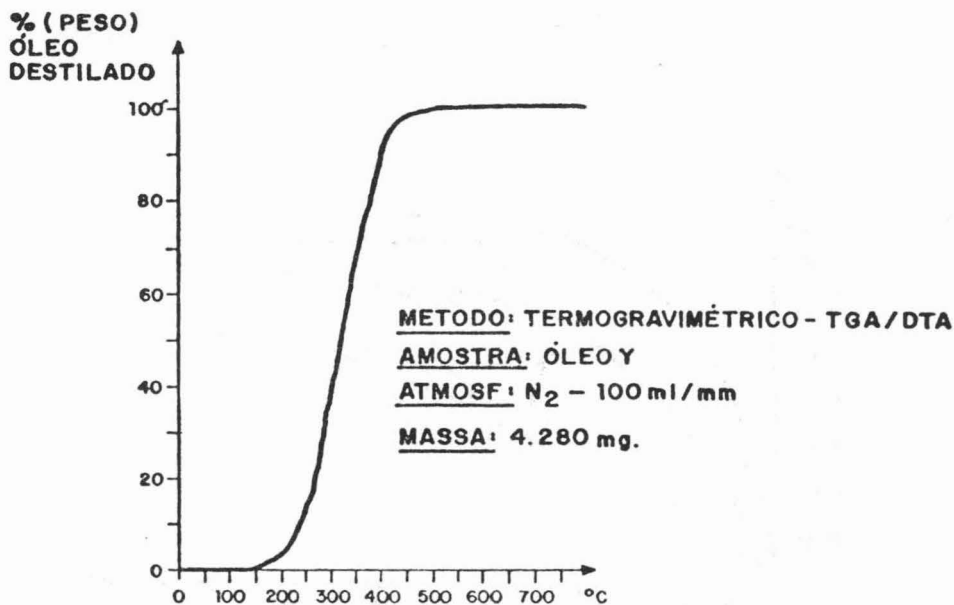


FIG.3 - CURVA DE DESTILAÇÃO DE UM ÓLEO DE LAMINAÇÃO

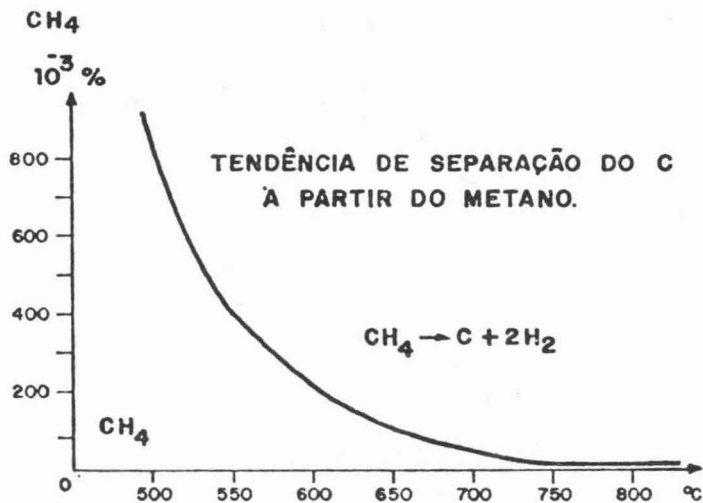


FIG.4 - CURVA DE EQUILÍBRIO METANO/HIDROGÊNIO PARA
6% H₂ E $K_G = \frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}}$

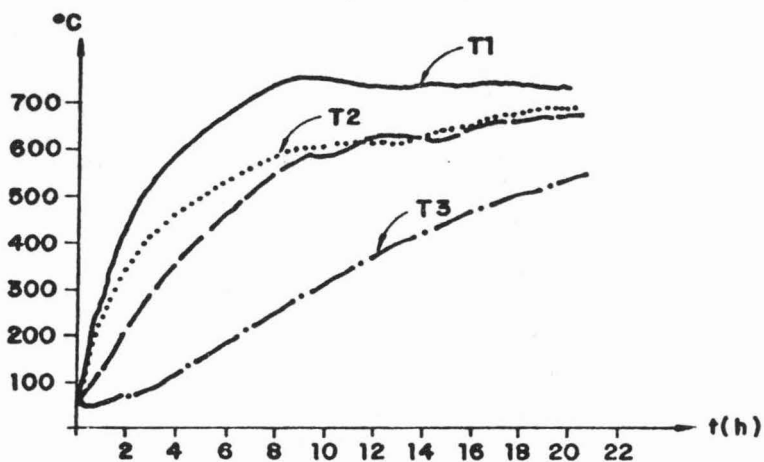


FIG. 5 - CURVA DE AQUECIMENTO DE UM CICLO (A)

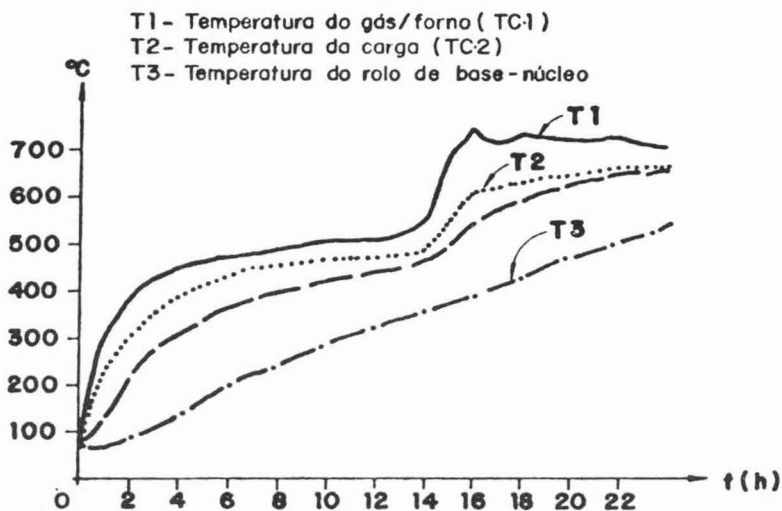


FIG. 6 - CURVA DE AQUECIMENTO DE UM CICLO (B)

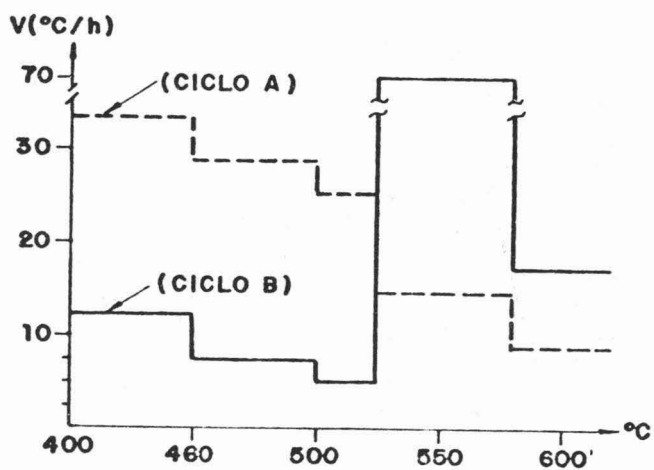


FIG. 7 - VELOCIDADE MÉDIA DE AQUECIMENTO.

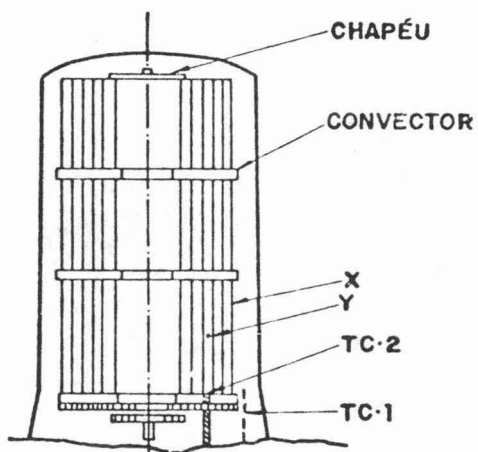


FIG. 8 - VISTA ESQUEMÁTICA DE UMA CARGA DE RECOZIMENTO.

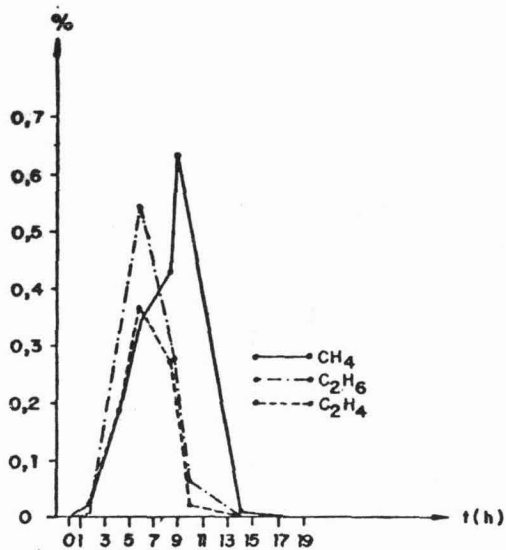


FIG. 9 - EVOLUÇÃO DE ETENO, ETANO E METANO DURANTE A ETAPA DE AQUECIMENTO DE UM CICLO TIPO (A).

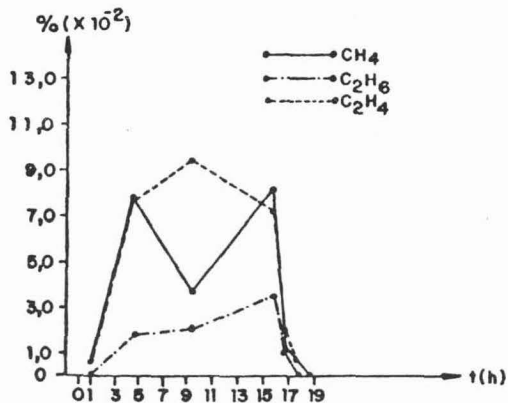


FIG. 10 - EVOLUÇÃO DE ETENO, ETANO E METANO DURANTE A ETAPA DE AQUECIMENTO DE UM CICLO TIPO (B).

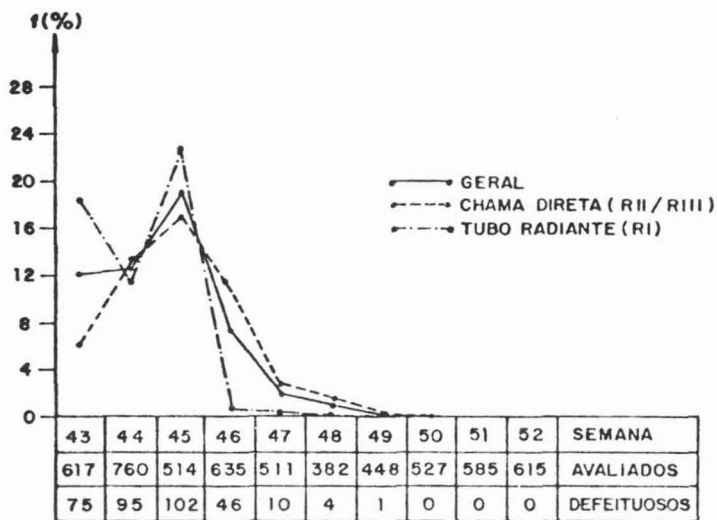


FIG. 11- NÍVEL DE QUALIDADE PARA "DEPÓSITO DE CARBONO", MOSTRANDO A ELIMINAÇÃO DA OCORRÊNCIA DO DEFEITO APÓS A IMPLANTAÇÃO DAS NOVAS CURVAS DE AQUECIMENTO PARA O RECOZIMENTO.

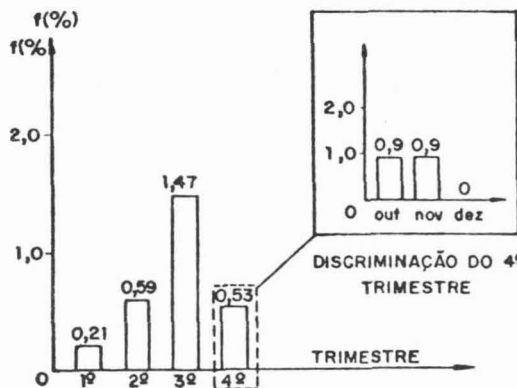


FIG. 12- ÍNDICE DE DESVIOS POR "DEPÓSITO DE CARBONO"

