



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0610554-8

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0610554-8

(22) Data do Depósito : 05/04/2006

(43) Data da Publicação do Pedido : 19/10/2006

(51) Classificação Internacional : C21D 9/573

(30) Prioridade Unionista : 12/04/2005 JP 2005-115049

(54) Título : Método de resfriamento a água para resfriar um material de aço aquecido

(73) Titular : NIPPON STEEL ENGINEERING CO., LTD., Japonesa. Endereço: 6-3 OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU TOKYO 100-8071, Japão (JP).; NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION, Sociedade Japonesa. Endereço: 6-1, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo 100-8071, JP-Japão., Japão (JP).

(72) Inventor : YASUMITU KONDO. Endereço: A/C NIPPON STEEL CORPORATION TECHNICAL DEVELOPMENT BUREAU, 20-1, SHINTOMI, FUTTSU-SHI, CHIBA 2938511, Japão. Cidadania: Japonesa.; TOORU AKASHI. Endereço: A/C NIPPON STEEL CORPORATION TECHNICAL DEVELOPMENT BUREAU, 20-1, SHINTOMI, FUTTSU-SHI, CHIBA 2938511, Japão. Cidadania: Japonesa.; HISAMOTO WAKABAYASHI. Endereço: A/C Nippon Steel Corp. Engineering Div. Group 46-59, Oaza Nakabaru ,Tobata-ku, Kitakyushu-Shi, Fukuoka 8048505, Japão. Cidadania: Japonesa.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 05/04/2006, observadas as condições legais.

Expedida em : 27 de Maio de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO DE RESFRIAMENTO A ÁGUA PARA RESFRIAR UM MATERIAL DE AÇO AQUECIDO"**.

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um método de resfriamento à água que controla a espessura de uma película oxidada de um material de aço aquecido e ao material de aço obtido pelo processo de resfriamento à água.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

Um material de aço é lingotado, e então trabalhado a quente e/ou a frio para ser conformado na forma do produto, e então é recozido. O material de aço recozido é tratado quimicamente ou revestido em sua superfície. Nesse caso, se uma película oxidada é formada na superfície, a superfície não será suficientemente tratada quimicamente ou revestida e a subsequente capacidade de revestimento, adesão do revestimento, e resistência à corrosão será prejudicada. Portanto, um material de aço recozido tem que ser resfriado de maneira não-oxidante.

Quando se resfria um material de aço de uma maneira não-oxidante, ele é resfriado pelo nitrogênio ou por outro gás não-oxidante. A razão é que se o gás contiver oxigênio ou outro gás oxidante, o material de aço será oxidado.

Se usa-se água como meio de resfriamento, uma vez que a água é por si só oxidante, não é possível evitar-se a oxidação do material de aço. Entretanto, se o material de aço for espesso ou se for necessária uma taxa de resfriamento relativamente rápida, a taxa de resfriamento requerida não pode ser obtida pelo resfriamento usando gás, e portanto o resfriamento usando água torna-se necessário. Nesse caso, a película oxidada formada na superfície do material de aço tem que ser removida após o recozimento pela decapagem ou outro tratamento posterior.

Como método de resfriamento de um material de aço por uma maneira antioxidante quando se resfria o material com água, foi proposto o método de reduzir o oxigênio dissolvido na água de resfriamento (retirando o ar da mesma).

A Publicação de Patente Japonesa (A) nº 54-24211 propõe o método de usar-se a água com o ar retirado pela fervura para o resfriamento, a Publicação de Patente Japonesa (A) nº 57-198218 propõe o método de redução da concentração do oxigênio dissolvido na água de resfriamento até 0,01 ppm ou menos, e também a Publicação de Patente Japonesa (A) nº 61-179820 propõe um equipamento de resfriamento fornecido com um dispositivo de retirada de ar.

A oxidação de um material de aço durante o resfriamento à água inclui o procedimento de oxidação usando o oxigênio dissolvido como sua fonte de oxidação e a oxidação pela própria água de resfriamento, mas nos documentos de patente acima é proposto reduzir-se simplesmente o oxigênio dissolvido sem entender suas contribuições.

A Publicação de Patente Japonesa (A) nº 63-7339 considera o fato de que há oxidação devido ao oxigênio dissolvido e água e propõe uma técnica eletroquímica para reduzir a oxidação pela água.

Entretanto, a técnica anterior não diferencia entre a espessura da película de óxido devida ao oxigênio dissolvido na água e a espessura da película oxidada devido ao vapor gerado devido ao contato com o material de aço aquecido (isto é, a própria água de resfriamento), identifica os fatores que afetam as espessuras das películas óxidas, e esclarece quantitativamente a relação entre as espessuras da película oxidada e os fatores que as afetam.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Conforme explicado acima, para o resfriamento de um material de aço ou um resfriamento que necessite uma taxa de resfriamento relativamente rápida, o resfriamento usando água é necessário, mas com o resfriamento usando água, a decapagem ou outro tratamento posterior são necessários para remover a película oxidada formada na superfície do material de aço.

Portanto, a presente invenção fornece um método de resfriamento à água para um material de aço que não requer tratamento posterior para remover uma película oxidada após o resfriamento à água e um material

de aço obtido por aquele método de resfriamento à água.

Os inventores investigaram em detalhes o fenômeno de oxidação devido ao oxigênio dissolvido contendo água e como resultado foram capazes de descobrir com precisão as contribuições da oxidação devida ao oxigênio e da oxidação devida ao vapor e também foram capazes de descobrir o limite da espessura da película óxida deixando a aparência limpa e não obstruindo o tratamento químico ou revestimento. Isto é, eles foram capazes de descobrir as faixas adequadas para as condições de resfriamento à água permitindo que a espessura da película óxida da superfície fosse reduzida e deixando a aparência limpa e sem obstruir o tratamento químico ou o revestimento.

A presente invenção fornece um método de resfriamento à água para resfriamento à água de um material de aço aquecido caracterizado por controlar-se a espessura da película óxida formada na superfície do material de aço pela seguinte equação:

$$d_{H_2O} + d_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) d D_o + \{5,50 \times 10^{-3} (T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)\} / C_R$$

onde

d_{H_2O} : espessura da película óxida formada usando-se vapor como fonte oxidante (nm)

$$d_{H_2O} = (5,50 \times 10^{-3} (T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)) / C_R,$$

onde $T_o \geq 573$ K

d_{O_2} : espessura da película óxida formada usando-se oxigênio dissolvido como fonte oxidante (nm)

$$d_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) d D_o, \text{ onde } T_o \geq 573 \text{ K}$$

T_i : temperatura inicial do resfriamento à água (K)

T_o : temperatura final do resfriamento à água (K)

d : espessura do material de aço (nm)

D_o : concentração do oxigênio dissolvido na água de resfriamento (mgL^{-1})

C_R : taxa de resfriamento (Ks^{-1})

Além disso, o método de resfriamento à água da presente invenção é caracterizado pelo fato de que as condições da temperatura inicial do

resfriamento à água (T_i), da temperatura final do resfriamento à água (T_o), a espessura do material de aço (d), a concentração do oxigênio dissolvido na água de resfriamento (D_o), e a taxa de resfriamento (C_R) estão em faixas que dão a espessura da película óxida ($d_{H_2O} + d_{O_2}$) da superfície do material de aço, quimicamente tratado ou revestido ao deixar a película óxida formada pelo resfriamento à água no instante do recozimento como ele é, calculada pela equação acima do método de resfriamento a água para um material de aço, de 15 nm ou menos.

Além disso, o método de resfriamento à água da presente invenção é caracterizado pelo uso de água de resfriamento reduzida no oxigênio dissolvido por um equipamento de retirada de ar para resfriar a água o material de aço aquecido.

Além disso, o material de aço da presente invenção é um material de aço obtido conforme o método de resfriamento à água da presente invenção, caracterizado pelo fato de que a espessura da película óxida da superfície do material de aço é de 15 nm ou menos.

De acordo com o método de resfriamento a água de um material de aço da presente invenção e o material de aço obtido por esse método de resfriamento à água, os efeitos a seguir podem ser obtidos.

(1) A espessura da película óxida formada usando-se o oxigênio dissolvido na água de resfriamento como fonte oxidante é descoberta como uma função da temperatura inicial do resfriamento à água, da temperatura final do resfriamento à água, da espessura do material de aço, e da concentração do oxigênio dissolvido na água de resfriamento, a espessura da película óxida formada usando-se o vapor produzido pela evaporação da água de resfriamento como fonte oxidante foi descoberta como sendo uma função da temperatura inicial da água de resfriamento, da temperatura final da água de resfriamento, e da taxa de resfriamento, então as condições para se obter a espessura de película óxida necessária após o resfriamento à água pode ser ajustada quantitativamente.

(2) Foi descoberto o limite da espessura da película óxida para deixar limpa na aparência a superfície do material de aço resfriado à água e

não obstruindo o tratamento químico e o revestimento, de forma que o valor alvo da espessura da película óxida após o resfriamento à água pode ser claramente ajustado.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

- 5 A Figura 1 é uma vista mostrando a relação da taxa de resfriamento e da espessura da película óxida no método de resfriamento a água da presente invenção.

MELHOR FORMA DE EXECUÇÃO DA INVENÇÃO

- Os inventores investigaram em detalhes o fenômeno da oxidação devido à água contendo oxigênio dissolvido. Como resultado, eles descobriram que o fenômeno da oxidação devido à água inclui a oxidação usando-se o oxigênio dissolvido como uma fonte oxidante e a oxidação usando-se vapor como uma fonte oxidante. Além disso, os inventores foram bem-sucedidos em descobrir quantitativamente as taxas de oxidação usando essas fontes oxidantes e descobriram que a soma das espessuras das películas óxidas usando essas fontes oxidantes torna-se a espessura da película óxida formada no momento do resfriamento à água.

- Enquanto se resfia à água o material de aço, este material de aço está constantemente sendo oxidado pelo vapor. Os inventores mediram com precisão a oxidação pelo vapor do material de aço e portanto descobriram quantitativamente a taxa de oxidação pelo vapor. Como resultado, eles aprenderam que na oxidação pelo vapor (i) a taxa de oxidação não é dependente da espessura da película óxida, (ii) a taxa de oxidação é proporcional à velocidade do vapor, e (iii) a taxa de oxidação aumenta exponencialmente em relação à temperatura.

Expressando isto em uma fórmula matemática, é obtida a seguinte:

$$dw / dt = 1,60 \times 10^{-5} \exp(-E / RT) P_{H_2O}$$

onde,

- 30 dw / dt : taxa de oxidação ($\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

E : energia de ativação

$E = -27100 \text{ (Jmol}^{-1}\text{)}$

R : constante do gás

T : temperatura (K)

P_{H_2O} : pressão parcial do vapor (atm)

É possível descobrir a espessura da película óxida da superfície

- 5 do material de aço no caso de mudança da temperatura inicial do resfriamento à água e da taxa de resfriamento no momento do resfriamento à água de um material de aço pela equação a seguir. Nesse caso, a pressão parcial do vapor é de 1 atm.

$$d_{H_2O} = \{5,50 \times 10^{-3}(T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)\} / C_R$$

- 10 onde $T_o \geq 573$ K

onde,

d_{H_2O} : espessura da película óxida formada usando-se vapor como fonte oxidante (nm)

T_i : temperatura inicial do resfriamento à água (K)

- 15 T_o : temperatura final do resfriamento à água (K)

C_R : taxa de resfriamento (Ks^{-1})

- Durante o resfriamento à água, o aço é também oxidado pelo oxigênio dissolvido na água de resfriamento, a taxa de oxidação devido ao oxigênio é extremamente rápido, e o oxigênio dissolvido contido na água evaporada é completamente consumido para a oxidação. Portanto, a espessura da película óxida formada pela quantidade de evaporação de água é determinada pela equação a seguir a partir do calor específico do aço, da espessura do material de aço, da temperatura inicial do resfriamento a água, e da temperatura final do resfriamento a água:
- 20

- 25 $D_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) dD_o$, onde $T_o \geq 573$ K

onde

d_{O_2} : espessura da película óxida usando oxigênio dissolvido como fonte oxidante (nm)

T_i : temperatura inicial do resfriamento à água

- 30 T_o : temperatura final do resfriamento à água

d : espessura do material de aço (mm)

D_o : concentração de oxigênio dissolvido na água de resfriamen-

to (mgL⁻¹)

A soma das espessuras da película óxida formada devido à água e da espessura da película óxida formada devido ao oxigênio dissolvido é a espessura da película óxida formada devido ao resfriamento à água.

$$5 \quad d_{H_2O} + d_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) d D_o + \{5,50 \times 10^{-3} (T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)\} / C_R$$

T_i : temperatura inicial do resfriamento a água (K)

T_o : temperatura final do resfriamento a água (K)

d : espessura do material de aço (mm)

D_o : concentração de oxigênio dissolvido na água de resfriamento

10 to (mgL⁻¹)

C_R : taxa de resfriamento (Ks⁻¹)

Os inventores prepararam películas óxidas em dados materiais de aço pelo resfriamento usando água no momento do recozimento e verificaram suas aparências. Os inventores foram capazes de confirmar que os

15 materiais de aço resfriados à água foram coloridos de acordo com as espessuras das películas óxidas. Isto é, com a espessura da película óxida de 15 nm ou menos, quase nenhuma têmpera colorida resultou e os materiais tinham um brilho metálico. Entretanto, com uma película óxida acima de 15 nm, resultou uma têmpera amarelo clara. Juntamente com o aumento na

20 espessura da película óxida, a cor da têmpera tornou-se mais escura. Quando acima de 30 nm, resultou uma têmpera de cor marrom.

A seguir, os inventores prepararam películas óxidas em dados materiais de aço pelo resfriamento usando água no momento do recozimento, trataram-nas quimicamente, e avaliaram-nas das três formas a seguir:

25 [1] Observação a olho nu para determinar se a superfície estava irregular em sua cor após o tratamento químico, isto é, macro-observação.

[2] Observação por um SEM (microscópio eletrônico do tipo varredura) para determinar se havia partes sem cristalização do tratamento químico, isto é, microobservação.

30 [3] Medição da quantidade de deposição para determinar se a película do tratamento químico é depositada suficientemente.

(Nota 1. O material de aço foi desengraxado alcalinamente em

ortossilicato de sódio, e então lavado com água, a superfície foi condicionada, e então tratado quimicamente com fosfato de zinco).

(Nota 2. Para a solução de tratamento químico, foi usado Palbond WL35 (marca registrada). O tratamento foi executado a 35°C por 2 minutos para avaliação).

Além disso, os inventores prepararam películas óxidas em dados materiais de aço pelo resfriamento usando água no momento do recozimento e avaliando-as também quanto à adesão do revestimento.

(Nota 3. A adesão do revestimento foi avaliada pelo teste do martelo prescrito na JIS H0401. Foi avaliada pela ausência de flocos ou empolamentos após ser golpeado em 5 pontos).

A Tabela 1 mostra os resultados da avaliação do tratamento químico e da adesão do revestimento. Com uma espessura da película óxida de 15 nm ou menos, não ocorreu nenhum problema no tratamento químico e na adesão do revestimento. Com uma espessura de película óxida de 15 a 30 nm, nenhum problema ocorreu na micro-observação nem na quantidade de deposição do tratamento químico ou na adesão do revestimento, mas uma cor irregular resultou do tratamento químico. Com uma espessura de película óxida de 30 nm ou mais, ocorreram problemas em todos os itens da avaliação do tratamento químico e da adesão do revestimento.

Na técnica anterior, a remoção da película óxida formada pelo resfriamento a água no momento do recozimento foi senso comum. Não havia idéia da aplicação de tratamento químico ou revestimento enquanto se deixava intacta a película óxida. Na presente invenção, a idéia foi mudada para uma em que mesmo se for formada uma película óxida, está tudo bem se não houver problemas na capacidade de tratamento químico ou na capacidade de revestimento. A aparência foi também considerada e o valor limite da espessura da película de óxido foi ajustada para 15 nm.

Tabela 1

Espessura da camada óxida	Tratamento químico			Adesão do revestimento
	Regularidade de cor	Micro-observação	Quantidade do revestimento	
15 ou menos	Bom	Bom	Bom	Bom
15 a 30	Pobre	Bom	Bom	Bom
30 ou mais	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre

Quando se resfia um material de aço aquecido pelo resfriamento a água, para tornar a espessura da película óxida 15 nm ou menos é suficiente ajustar-se adequadamente às condições ajustáveis entre as condições tendo um efeito na espessura da película óxida tais como a temperatura inicial do resfriamento à água (T_i), temperatura final do resfriamento à água (T_o), espessura do material de aço (d), concentração de oxigênio dissolvido na água de resfriamento (D_o), e taxa de resfriamento (C_R). Em particular, a concentração de oxigênio dissolvido na água de resfriamento pode ser ajustada usando-se um equipamento de resfriamento tendo um dispositivo para retirar o ar.

EXEMPLOS

A Figura 1 é uma vista mostrando a relação entre a taxa de resfriamento e a espessura da película óxida conforme o método de resfriamento à água da presente invenção.

A Tabela 2 mostra as condições da espessura do material de aço (d), da temperatura inicial de resfriamento (T_i), da temperatura final do resfriamento (T_o), e da concentração de oxigênio dissolvido (D_o) usados nos exemplos.

Tabela 2

	Exemplo 1	Exemplo 2
Temperatura inicial do resfriamento à água	948K	948K
Temperatura final do resfriamento à água	573K	573K
Concentração do oxigênio dissolvido	8 ppm	0,1 ppm
Espessura do material de aço	1,6 mm	1,6 mm

Da Figura 1 fica claro que a concentração de oxigênio dissolvido afeta a espessura da película óxida. Além disso, da Figura 1 é possível des-

cobrir a taxa de resfriamento capaz de manter a espessura da película óxida no limite da espessura da película de oxigênio de 15 nm ou menos onde o tratamento químico e o revestimento não são obstruídos após o resfriamento à água.

- 5 De acordo com a equação para determinar a espessura da película óxida da presente invenção, é possível determinar a espessura da película óxida ajustando-se as condições da temperatura inicial do resfriamento à água, da temperatura final do resfriamento à água, da espessura do material de aço, da concentração do oxigênio dissolvido na água de resfriamento, 10 e da taxa de resfriamento de forma que seja possível obter-se um controle quantitativo sobre em que faixas ajustar-se as condições controláveis de modo a se obter a espessura de película óxida desejada após o resfriamento à água.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

- 15 De acordo com a presente invenção, torna-se possível ajustar-se quantitativamente as condições para obtenção da espessura da película óxida requerida na superfície do material de aço após o resfriamento a água. Além disso, torna-se possível ajustar-se claramente um valor alvo da espessura da película óxida após o resfriamento a água. Portanto, a presente invenção tem grande aplicabilidade na indústria de produção de material de 20 aço.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de resfriamento a água para resfriar um material de aço aquecido, **caracterizado** pelo controle da espessura da película óxida formada na superfície do material de aço pela seguinte equação:

5
$$d_{H_2O} + d_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) d D_o + \{5,50 \times 10^{-3} (T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)\} / C_R$$

onde

d_{H_2O} : espessura da película óxida formada usando-se vapor como fonte oxidante (nm)

$$d_{H_2O} = \{5,50 \times 10^{-3} (T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)\} / C_R,$$

10 onde $T_o \geq 573 \text{ K}$

d_{O_2} : espessura da película óxida formada usando-se oxigênio dissolvido como fonte oxidante (nm)

$$d_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) d D_o, \text{ onde } T_o \geq 573 \text{ K}$$

T_i : temperatura inicial do resfriamento à água (K)

15 T_o : temperatura final do resfriamento à água (K)

d : espessura do material de aço (nm)

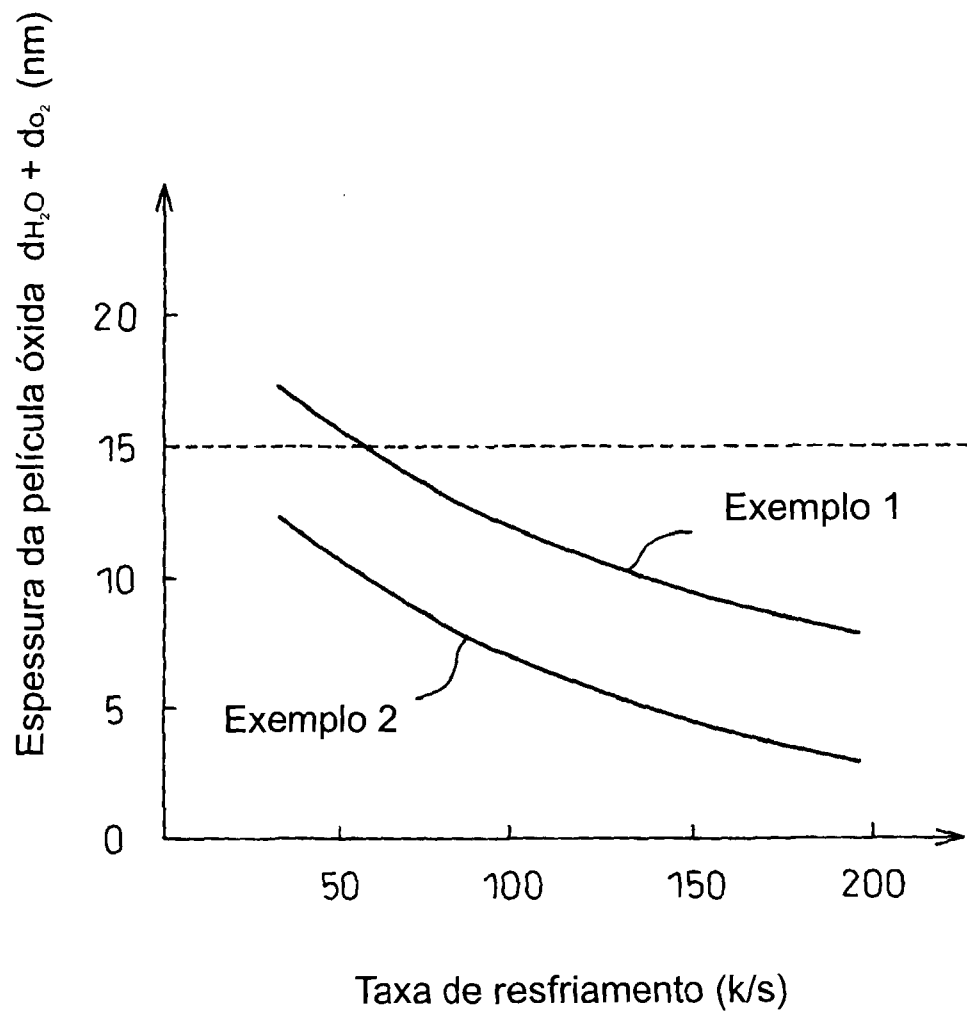
D_o : concentração do oxigênio dissolvido na água de resfriamento (mgL^{-1}),

C_R : taxa de resfriamento (Ks^{-1});

20 sendo que as condições da temperatura inicial do resfriamento a água (T_i), da temperatura final do resfriamento à água (T_o), da espessura do material de aço (d), da concentração de oxigênio dissolvido na água de resfriamento (D_o), e da taxa de resfriamento (C_R) estão em faixas dando uma espessura de película óxida ($d_{H_2O} + d_{O_2}$) da superfície do material de aço,

25 quimicamente tratado ou revestido ao deixar a película óxida formada pelo resfriamento à água no instante do recozimento como ela é, calculada pela equação acima do método de resfriamento à água para um material de aço, de 15 nm ou menos

30 2. Método de resfriamento à água para resfriar um material de aço aquecido, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo uso de água de resfriamento reduzida no oxigênio dissolvido por um equipamento de retirada de ar para resfriar à água o material de aço aquecido.



RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO DE RESFRIAMENTO A ÁGUA PARA RESFRIAR UM MATERIAL DE AÇO AQUECIDO"**.

A presente invenção refere-se a espessura da película óxida da
5 superfície do material de aço ($d_{H_2O} + d_{O_2}$), que é feito tornar-se 15 nm ou
menos onde o tratamento posterior após o resfriamento a água não é neces-
sário pelo ajuste adequado das condições da temperatura inicial do resfria-
mento a água (T_i), da temperatura final do resfriamento a água (T_o), da es-
pessura do material de aço (d), da concentração de oxigênio dissolvido na
10 água de resfriamento (D_o) e da taxa de resfriamento (C_R) na equação de
$$d_{H_2O} + d_{O_2} = 7,98 \times 10^{-4} (T_i - T_o) dD_o + \{5,50 \times 10^{-3} (T_i^2 - T_o^2) - 6,51 (T_i - T_o)\} / C_R.$$