



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0709419-1 A2



(22) Data de Depósito: 13/03/2007
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)

(51) Int.CI.:
C23C 2/02 2006.01

(54) Título: PROCESSO DE RECOZIMENTO E DE PREPARAÇÃO CONTINUA DE UMA FITA DE AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2006 BE 2006/0201

(73) Titular(es): CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUE ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METEKURGIE VZW

(72) Inventor(es): MICHEL BORDIGNON, XAVIER VANDER EYNDE

(74) Procurador(es): ANTONIO MAURICIO PEDRAS ARNAUD

(86) Pedido Internacional: PCT BE2007000026 de 13/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/109865de 04/10/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE RECOZIMENTO E DE PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE UMA FITA DE AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA. A presente invenção se refere a um processo de recozimento e de preparação contínua de uma fita de aço de alta resistência, em vista de seu revestimento por têmpera a quente, em um banho de metal líquido, segundo o qual é tratada a mencionada fita de aço em pelo menos duas seções, compreendendo sucessivamente, se considerado o sentido de progressão da fita:- uma seção chamada de aquecimento e de manutenção, na qual é realizado um aquecimento da fita seguido de uma manutenção em uma temperatura dada de recozimento sob uma atmosfera oxidante; - uma seção chamada de resfriamento e de transferência, na qual a fita recozida é pelo menos resfriada e sofre uma redução completa, em uma atmosfera redutora, do óxido de ferro presente na camada de óxido formada na seção precedente; tal que se separa a atmosfera oxidante da atmosfera redutora, mantém-se um teor de oxigênio regulado na seção de aquecimento e de manutenção entre 50 e 1000 ppm e se mantém um teor de hidrogênio controlado na seção de resfriamento e transferência em um valor inferior a 4% e de preferência inferior a 0,5%.

"PROCESSO DE RECOZIMENTO E DE PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE UMA FITA DE AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a um novo processo de recozimento e preparação contínua de uma fita de aço de alta resistência em vista de seu revestimento por têmpera a quente, em um banho de metal líquido, de preferência uma galvanização ou um tratamento chamado de "recozimento".

O domínio técnico considerado aqui é aquele da galvanização por degradação contínua, em um banho de revestimento composto de zinco ou de ligas de zinco, de fitas de aço fortemente carregadas de elementos de ligas de metais, mais particularmente de aços HSS (aços de alta resistência). Esses aços especiais considerados difíceis de galvanizar são, por exemplo, os aços podendo conter teores de elementos de ligas de metais (alumínio, manganês, silício, cromo, etc.) indo até 2% ou mais, os aços inoxidáveis "dupla fase", TRIP, TWIT (até 25% de Mn e 3% de Al), etc. Essas fitas de aço geralmente são destinadas a um recorte e levadas a sua forma ulterior por estampagem, dobragem, etc., para aplicações, por exemplo, no setor automotriz ou da construção.

Antecedentes da invenção

É bem conhecido que certos aços não respondem bem à galvanização ou ao tratamento de recozimento, em consequência de sua reatividade superficial específica. O poder de galvanização depende essencialmente da boa eliminação dos resíduos de óleo de laminado e da prevenção de uma oxidação superficial excessiva antes da imersão no banho de metal líquido. Dessa forma, uma falta de umidificação do zinco líquido sobre os diferentes aços fortemente carregados de elementos de ligas de metais pode ser encontrada no curso do processo de galvanização contínua. Essa diminuição de umidificação do zinco se explica pela presença de uma camada de óxidos seletivos na camada externa da superfície da fita ("superfície

extrema"). Esses óxidos seletivos são criados pela segregação dos elementos da liga de metais e sua oxidação pelo vapor de água, no curso do recozido contínuo precedente à imersão no banho de zinco. O vapor de água é gerado nesse ponto pela redução do óxido de ferro, sempre presente na folha laminada a frio, pelo hidrogênio contido na atmosfera dos fornos de recozimento.

A partir de então, tem-se procurado suprimir a oxidação seletiva no modo externo ou fazê-la migrar para o interior do aço, a 1 ou 2 µm baixo a camada externa da superfície, para permitir apresentar no zinco líquido uma camada de ferro metálico praticamente pura, independentemente da composição da liga de metais e favorecendo o agarre do revestimento de zinco ou da liga de zinco. Esse resultado pode ser obtido por diferentes processos:

- aumento do ponto de condensação durante a manutenção a alta temperatura (por exemplo, JP-A-2005/068493), de maneira a fazer passar a oxidação seletiva dos elementos de liga do modo externo ao modo interno;
- oxidação total do ferro durante a etapa de aquecimento, aumentando, por exemplo, a relação ar/gás combustível nos queimadores do forno a chamas diretas, em seguida a redução de ferro metálico durante a manutenção a alta temperatura pelo hidrogênio (por exemplo, JP-A-2005/023348, JP-A-07 034210, etc.) ou redução pelo carbono livre do aço que se espalha, eventualmente, através da camada de óxido e troca do oxigênio na superfície da mesma (ver, por exemplo, BE-A-1 014 997);
- pré-depósito de ferro ou de níquel (por exemplo, JP-A-04 230925, JP-A-2-5/105399).

Esses processos geralmente exigem trabalhar em atmosfera redutora para o aço durante a fase de manutenção a alta temperatura, necessitando-se um baixo ponto de condensação e um teor elevado de hidrogênio (até 75% do gás da atmosfera) que é um gás custoso. Eles todos permitem melhorar a "possibilidade de galvanização" dos

aços de alta resistência com uma eficácia significativa porém insuficiente, sobretudo no caso de certos aços contendo, por exemplo, teores importantes de silício (aproximadamente 1,5% em peso). Por outro lado, os 5 processos precisam de um pré-depósito, apresentando custos muito elevados.

Segundo um exemplo de processo já conhecido da técnica anterior, uma instalação de recozimento e preparação de uma fita de aço para a galvanização compreende 10 tipicamente, no caso de progressão da fita:

- uma primeira secção de pré-aquecimento assegurando o aquecimento da fita até uma temperatura permitindo a formação de um filme de óxido de espessura adequada (aproximadamente 50 nanômetros) para a sua redução 15 ulterior; essa secção se encontra sob uma atmosfera tornada oxidante pela adição de ar ou de oxigênio, por exemplo, sob a forma de uma mistura de ar/gás combustível no caso de um forno com chama direta ou de ar só no caso de um forno a radiação;
- 20 - uma segunda secção de recozimento, separada da secção de aquecimento por uma peneira convencional, onde a fita é mantida a alta temperatura de recozimento e que se encontra sob uma atmosfera inerte em supressão, para impedir a entrada de gás da secção de aquecimento;
- 25 - uma terceira secção de redução, igualmente separada da segunda secção por uma peneira convencional, sob uma atmosfera em ligeira supressão em relação ao ambiente; essa secção é destinada a terminar o ciclo de recozimento (fim do período de manutenção), para resfriar a fita e 30 eventualmente para efetuar um envelhecimento antes de transferi-la ao banho de metal líquido via uma trompa de imersão; nessa zona, a camada de óxido criada na primeira secção é idealmente reduzida completamente por uma atmosfera hidrogênio/gás inerte a um ponto de condensação 35 muito baixo.

Naturalmente, conhecem-se também os fornos de recozimento mais simples ou mais complexos, compreendendo tipicamente

entre uma e quatro secções distintas, para realizar as funções respectivas de pré-aquecimento, manutenção, resfriamento, envelhecimento, etc.

Sumário da invenção

5 A presente invenção visa prover uma solução que permite franquear os inconvenientes da técnica anterior.

Em particular, a invenção visa prover um processo de recozimento e preparação em vista de uma galvanização de aços de alta resistência que seja mais econômico, esta 10 última sendo efetuada com ou sem tratamento térmico de acompanhamento de tipo tratamento de recozimento.

A invenção tem então por objetivo permitir uma preparação de aços de alta resistência para a galvanização que estejam isentos de falhas de fragilidade.

15 Em particular, a invenção tem por objetivo prover um processo de recozimento sob atmosfera confinada isenta de hidrogênio adicionado.

Um objetivo complementar da invenção é impedir a oxidação seletiva de elementos de liga de metais na camada mais 20 externa da superfície da fita durante a etapa de oxidação total na ocasião do recozimento contínuo precedendo o resfriamento e a imersão no banho de zinco.

Principais elementos característicos da invenção:

A presente invenção refere-se a um processo de 25 recozimento e de preparação contínua de uma fita de aço de alta resistência, em vista de seu revestimento por têmpera a quente, em um banho de metal líquido, segundo o qual, se trata a mencionada fita de aço, em pelo menos duas secções, compreendendo sucessivamente, se 30 considerado o sentido de progressão da fita:

- uma seção chamada de aquecimento e de manutenção, na qual é realizado um aquecimento da fita seguido de uma manutenção em uma temperatura dada de recozimento sob uma atmosfera oxidante compreendendo uma mistura de ar (ou 35 oxigênio)/gás não oxidante ou inerte, para formar sobre a superfície da fita um filme fino de óxido cuja espessura, compreendida preferivelmente entre 0,02 e 0,2 μm , é

controlada, o mencionado aquecimento da fita sendo efetuado seja por chama direta, seja por radiação; - uma seção chamada de resfriamento e de transferência, na qual, antes de sua transferência para o banho de revestimento, a fita recozida é pelo menos resfriada, e sofre uma redução completa de ferro metálico do óxido de ferro presente na camada de óxido formada na seção de aquecimento e de manutenção, em uma atmosfera redutora compreendendo uma mistura de baixo teor de hidrogênio e gás inerte, as duas mencionadas seções sendo separadas uma da outra por um peneira tradicional; caracterizado por separar-se, pelo menos parcialmente, a atmosfera oxidante da atmosfera redutora, sendo que se mantém um teor de oxigênio controlado na seção de aquecimento e de manutenção entre 50 e 1000 ppm e se mantém um teor de hidrogênio controlado na seção de resfriamento e transferência em um valor inferior a 4% e de preferência inferior a 0,5%.

É preciso entender por redução completa do óxido de ferro, uma redução do mesmo de pelo menos 98%.

Vantajosamente, mantém o teor de oxigênio controlado na seção de aquecimento e de manutenção entre 50 e 400 ppm. De acordo com um primeiro modo preferido de concretização da invenção, a separação da atmosfera oxidante e da atmosfera redutora é realizada por uma supressão da atmosfera oxidante, para que o oxigênio conduzido pela fita na zona de resfriamento e transferência através da peneira, após essa supressão, reaja completamente com o hidrogênio contido na atmosfera de resfriamento formando vapor de água.

De acordo com um segundo modo preferido de concretização da invenção, se deixa reagir o hidrogênio presente na seção de resfriamento e transferência, levado ao fluxo gasoso quente dirigido para cima, com o oxigênio proveniente da seção de aquecimento e de manutenção para formar o vapor de água. Nesse caso, a seção de resfriamento e transferência é mantida em pressão

excessiva em relação à seção de aquecimento e de manutenção. Como o gás a pressão excessiva não pode escapar para o banho de metal líquido, ele sobe efetivamente para a zona de aquecimento e manutenção.

- 5 De acordo com a invenção, o controle do conteúdo de oxigênio da camada de óxido formada na seção de aquecimento e de manutenção é obtido seja por modificação da mistura gasosa contendo o ar combustível alimentando os meios de aquecimento por chama direta, seja por
10 injeção controlada da mistura de ar (ou oxigênio)/gás inerte no caso de um aquecimento por radiação ou indução. De preferência, o gás não oxidante ou inerte é o nitrogênio ou o argônio.

Vantajosamente, o metal líquido é o zinco ou uma de suas
15 ligas.

Sempre vantajosamente, a zona de aquecimento e manutenção ser desprovida de atmosfera redutora.

De preferência, o processo de revestimento por têmpera a quente é uma galvanização ou um tratamento de
20 recozimento.

Sempre conforme a invenção, a atmosfera tanto na seção de aquecimento e de manutenção como na seção de resfriamento e de transferência tem um ponto de condensação inferior ou igual a -10°C, de preferência a -20°C.

25 Segundo um modo operacional preferido, aeronave aquece a fita a uma temperatura compreendida entre 650°C a 1200°C incluindo a temperatura de manutenção.

Segundo um outro modo operacional preferido, se resfria em seguida a fita até uma temperatura superior a 450°C,
30 com uma velocidade de resfriamento compreendida entre 10 a 100°C/s.

Descrição de uma forma de concretização preferida da invenção:

Um processo econômico, proposto de acordo com a invenção,
35 visa realizar a etapa de recozimento preparatório para a galvanização, sem adicionar hidrogênio, gás que é dez vezes mais caro que um gás mais comum, tal como o

argônio, e que é causa ademais de graves defeitos de fragilidade dos aços de resistência.

A invenção visa obter uma galvanização perfeita pra todos os diferentes aços de resistência. Para evitar a oxidação dos elementos de liga em superfície extrema, propõe-se injetar uma mistura de ar/argônio no forno durante todo o ciclo de pré-aquecimento e de manutenção da folha laminada a alta temperatura.

Esse processo não precisa então de separação de atmosfera em toda a parte aquecimento/manutenção como é o caso nos outros processos (por exemplo, JP-A-2003/342645) onde as zonas reativas em depressão são inclusas no nível dessa parte do forno.

O oxigênio contido na mistura de ar/argônio emana para efeito de criar na secção de recozimento duas reações simultâneas e competitivas:

- a oxidação do ferro pelo oxigênio em superfície extrema com aumento do óxido de ferro por difusão de ferro na superfície. Assim, enquanto uma fina camada de óxido de ferro subsiste na superfície da folha laminada, os elementos de liga, com exceção do manganês, são bloqueados na interfase aço/óxido de ferro;
- a redução subsequente do óxido de ferro por difusão do carbono livre para a interfase aço/óxido de ferro.

Os elementos de liga participam igualmente da redução do óxido de ferro quando eles migram para a interfase aço/óxido de ferro.

A atmosfera ar/argônio da parte aquecimento/manutenção deverá, porém, ser separada e parcialmente isolada da atmosfera não oxidante das etapas de resfriamento e de transferência da fita até no banho de zinco. Para isso, a atmosfera oxidante será, preferivelmente, mantida em pressão excessiva em relação à atmosfera não oxidante de tal maneira que o oxigênio conduzido pela folha laminada reage completamente com o hidrogênio contido na atmosfera da secção de resfriamento.

Em uma configuração tal, um aço contendo dentre outros

1,2% de alumínio será, por exemplo, aquecido e recozido até uma temperatura de 800°C em uma atmosfera contendo 100 ppm de oxigênio em do argônio. No fim da manutenção que dura um minuto, a folha laminada é resfriada até 5 500°C com uma velocidade de 50°C/s, em uma atmosfera contendo 4% de hidrogênio e 0,1% de vapor de água, o qual corresponde a um ponto de condensação de -20°C. Essa folha laminada é em seguida introduzida à temperatura de 470°C em um banho de zinco, contendo 0,2% de alumínio, 10 que é mantido a 460°C. Após uma imersão de 3 segundos, o revestimento é enxugado de maneira a guardar uma camada de zinco de 8 µm. Um tal depósito de zinco é então perfeitamente aderido e apresenta qualidades de aderência comparáveis àquelas obtidas para um aço a baixo carbono ordinário. Para citar um outro exemplo, o mesmo processo poderá ser aplicado em um aço contendo dentre outros 1,5% 15 de silício. Nesse caso, entretanto, se precisará aumentar o teor de oxigênio durante a etapa de aquecimento/manutenção a 300 ppm para obter um resultado comparável. Este aumento do teor de oxigênio é necessário, pois o silício freia a difusão do ferro assegurando uma barreira de óxido de silício na interfase aço/óxido de ferro.

Uma outra maneira de proceder é deixar o fluxo habitual 25 se estabelecer a partir do banho de zinco na direção da secção de aquecimento e de deixar o teor muito fraco de hidrogênio (< 0,5%), contido na secção de transferência/resfriamento, reagir com o oxigênio da parte aquecimento/manutenção para formar o vapor de água. 30 Uma adição suplementar de oxigênio, na saída da secção de manutenção, poderá ser feita para neutralizar a entrada de hidrogênio, os teores aplicados estando sempre situados muito abaixo do domínio perigoso, ou seja, explosivo (4% H₂ no ar). 35 Um teor elevado de hidrogênio não é em efeito necessário na secção de resfriamento, pois o carbono do aço será suficiente para reduzir a fina camada de óxido de ferro

criada na parte de aquecimento/manutenção e o ferro metálico assim preparado assegurará um bom umedecimento pelo zinco no momento da imersão da folha laminada no banho.

5 Para ser eficaz, esse processo deverá prever o controle do teor de oxigênio no forno dentro do intervalo compreendido entre 50 e 1000 ppm. Efetivamente, um teor muito fraco não permitirá realizar uma camada de óxido de ferro suficientemente hermética à difusão dos elementos
10 de liga para a superfície extrema e um teor muito elevado de oxigênio produzirá uma camada de óxido de ferro muito espessa, a qual não poderá ser reduzida durante as etapas de resfriamento e de transferência para o banho de zinco. Esse teor de oxigênio será preferivelmente situado em um
15 intervalo de 50 a 400 ppm.

A invenção apresenta um certo número de vantagens, das quais nota-se o fato de que:

- procede-se a uma adição de hidrogênio muito mais fraca que na técnica anterior, até mesmo zero, na zona de aquecimento/manutenção o que constitui uma importante economia de exploração e garante a obtenção do aço de alta resistência apresentando menos defeitos de fragilidade;
- não se separa mais a secção de aquecimento da secção de
25 manutenção na temperatura de recozido, o que permite economizar uma peneira assim como evitar eventualmente um desdobramento de equipamentos de controle da atmosfera gasosa;
- este processo é muito mais eficaz que os processos
30 conhecidos na técnica anterior, do ponto de vista da aderência do revestimento ou do umedecimento da fita;
- a atmosfera gasosa utilizada é menos fragilizante para o equipamento (por exemplo, os tubos de radiação), especialmente em consequência da redução do teor
35 hidrogênio da mesma.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de recozimento e de preparação contínua de uma fita de aço de alta resistência, em vista de seu revestimento por têmpera a quente em um banho de metal líquido, segundo o qual é tratada a mencionada fita de aço em pelo menos duas seções, compreendidas sucessivamente, se considerado o sentido de progressão da fita:
 - uma seção chamada de aquecimento e de manutenção, na qual é realizado um aquecimento da fita seguido de uma manutenção em uma temperatura dada de recozimento sob uma atmosfera oxidante compreendendo uma mistura de ar (ou oxigênio)/gás não oxidante ou inerte, para formar sobre a superfície da fita um filme fino de óxido cuja espessura, compreendida preferivelmente entre 0,02 e 0,2 μm , é controlada, o mencionado aquecimento da fita sendo efetuado seja por chama direta, seja por radiação;
 - uma seção chamada de resfriamento e de transferência, na qual, antes de sua transferência para o banho de revestimento, a fita recozida é pelo menos resfriada e sofre uma redução completa de ferro metálico do óxido de ferro presente na camada de óxido formada na seção de aquecimento e de manutenção, em uma atmosfera redutora compreendendo uma mistura de baixo teor de hidrogênio e gás inerte, as duas mencionadas seções sendo separadas uma da outra por um câmara tradicional;
caracterizado pelo fato de que separa-se, pelo menos parcialmente, a atmosfera oxidante da atmosfera redutora, sendo que se mantém um teor de oxigênio controlado na seção de aquecimento e de manutenção entre 50 e 1000 ppm e sendo que se mantém um teor de hidrogênio controlado na seção de resfriamento e transferência em um valor inferior a 4% e de preferência inferior a 0,5%.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se mantém o teor de oxigênio controlado na seção de aquecimento e de manutenção entre 50 e 400 ppm.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a separação da atmosfera oxidante e a atmosfera redutora é realizada por uma supressão da atmosfera oxidante, para que o oxigênio 5 conduzido pela fita através da peneira reaja completamente com o hidrogênio contido na atmosfera de resfriamento formando vapor de água.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de deixar reagir o hidrogênio, na 10 presente seção de resfriamento e transferência que está a pressão excessiva em relação à seção de aquecimento e de manutenção, conduzido ao fluxo gasoso quente dirigido para cima, com o oxigênio proveniente da seção de aquecimento e de manutenção para formar o vapor de água.
- 15 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o controle do conteúdo de oxigênio da camada de óxido formada na seção de aquecimento e de manutenção é obtido seja por modificação da mistura gasosa contendo o ar 20 combustível alimentando os meios de aquecimento por chama direta, seja por injeção controlada da mistura de ar (ou oxigênio)/gás inerte no caso de um aquecimento por radiação ou indução.
6. Processo, de acordo com qualquer uma das 25 reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de o gás não oxidante ou inerte é o nitrogênio ou o argônio.
7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de o metal líquido é o zinco ou uma de suas ligas.
- 30 8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a zona de aquecimento e manutenção é desprovida de atmosfera redutora.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o procedimento de 35 revestimento por têmpera a quente é uma galvanização ou um tratamento de recozimento.
10. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de a atmosfera na seção de aquecimento e de manutenção e na seção de resfriamento e de transferência tem um ponto de condensação inferior ou igual a -10°C, de preferência a 5 -20°C.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de o aquecimento da fita ser efetuado a uma temperatura compreendida entre 650°C a 1200°C da temperatura de 10 manutenção.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o resfriamento contínuo da fita até uma temperatura superior a 450°C, ser com uma velocidade de resfriamento compreendida entre 10 a 15 100°C/s.

RESUMO

"PROCESSO DE RECOZIMENTO E DE PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE UMA FITA DE AÇO DE ALTA RESISTÊNCIA".

A presente invenção se refere a um processo de recozimento e de preparação contínua de uma fita de aço de alta resistência, em vista de seu revestimento por têmpera a quente, em um banho de metal líquido, segundo o qual é tratada a mencionada fita de aço em pelo menos duas seções, compreendendo sucessivamente, se considerado o sentido de progressão da fita:- uma seção chamada de aquecimento e de manutenção, na qual é realizado um aquecimento da fita seguido de uma manutenção em uma temperatura dada de recozimento sob uma atmosfera oxidante; - uma seção chamada de resfriamento e de transferência, na qual a fita recozida é pelo menos resfriada e sofre uma redução completa, em uma atmosfera redutora, do óxido de ferro presente na camada de óxido formada na seção precedente; tal que se separa a atmosfera oxidante da atmosfera redutora, mantém-se um teor de oxigênio regulado na seção de aquecimento e de manutenção entre 50 e 1000 ppm e se mantém um teor de hidrogênio controlado na seção de resfriamento e transferência em um valor inferior a 4% e de preferência inferior a 0,5%.