



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

(11) PI 0518623-4 B1



* B R P I 0 5 1 8 6 2 3 B 1 *

(22) Data do Depósito: 02/12/2005

(45) Data de Concessão: 17/05/2016
(RPI 2367)

(54) Título: PROCESSO PARA REVESTIMENTO EM BANHO DE FUSÃO DE UMA FITA DE AÇO FORTE

(51) Int.Cl.: C23C 2/02; C23C 2/06; C23C 2/40

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2004 DE 10 2004 059 566.6

(73) Titular(es): THYSSENKRUPP STEEL AG

(72) Inventor(es): RONNY LEUSCHNER, MANFRED MEURER, WILHELM WARNECKE, SABINE ZEIZINGER, GERNOT NOTHACKER, MICHAEL ULLMANN, NORBERT SCHAFFRATH

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA REVESTIMENTO EM BANHO DE FUSÃO DE UMA FITA DE AÇO".

[001] A presente invenção refere-se a construção de carrocerias de automóvel, por razões da proteção contra corrosão, são usadas chapas de aço laminadas a quente ou a frio, beneficiadas na superfície. As exigências feitas a essas chapas são múltiplas. Por um lado, devem ser facilmente deformáveis e, por outro lado, ter uma alta resistência. A alta resistência é obtida por adição ao ferro de determinados componentes de liga, tal como Mn, Si, Al e Cr. Para otimizar o perfil de propriedades desses aços, é usual recozer as chapas em banho de fusão, imediatamente antes do revestimento com zinco e/ou alumínio. Enquanto o revestimento em banho de fusão de fitas de aço, que só contêm pequenas proporções dos componentes de liga citados, não apresenta problemas, há dificuldades no revestimento em banho de fusão de chapa de aço com proporções de liga mais altas. Na superfície da chapa de aço apresentam-se deficiências de aderência do revestimento e formam-se até mesmo pontos não revestidos.

[002] No estado da técnica existe uma pluralidade de tentativas de evitar essas dificuldades. No entanto, aparentemente ainda não existe uma solução ótima do problema.

[003] Em um processo conhecido para revestimento em banho de fusão de uma fita de aço com zinco, a fita a ser revestido passa por um preaquecedor (DFF = Direct Fired Furnace). Nos queimadores de gás usados pode ser produzido um aumento do potencial de oxidação na atmosfera que circunda a fita, por modificação da mistura de gás-ar. O potencial de oxigênio aumentado leva a uma oxidação do ferro na superfície da fita. Em um segmento de forno subsequente, a camada de óxido de ferro, formada desse modo, é reduzida. Um ajuste dirigido da espessura da camada de óxido na superfície da fita é muito

difícil. A uma velocidade de fita grande, ela é mais fina do que a uma velocidade de fita menor. Consequentemente, na atmosfera redutora não se pode produzir uma constituição clara da superfície de fita. Isso, por sua vez, pode levar a problemas de aderência do revestimento na superfície de fita.

[004] Em linhas de revestimento em banho de fusão modernas, com um preaquecedor de RTF (RTF = Radiant Tube Furnace), contrariamente à instalação conhecida, descrita acima, não são usados queimadores aquecidos por gás. Portanto, não pode dar-se uma oxidação prévia do ferro através de uma modificação da mistura de gás-ar. Nessas instalações, pelo contrário, o tratamento de recozimento completo da fita ocorre em uma atmosfera de gás de proteção. Em um tratamento de recozimento desse tipo de uma fita de aço com componentes de liga mais altos, porém, esses componentes de liga podem difundir-se na superfície de fita e, nesse caso, formar óxidos não reduzíveis. Esses óxidos dificultam um revestimento perfeito com zinco e/ou alumínio no banho de fusão.

[005] Da literatura de patentes são conhecidos diversos processos para revestimento em banho de fusão de uma fita de aço com diversos materiais de revestimento.

[006] Do documento DE 689 12 243 T2 é conhecido um processo para o revestimento em banho de fusão contínuo de uma fita de aço com alumínio, no qual a fita é aquecida em um forno contínuo. Em uma primeira zona são removidas as impurezas da superfície. Para esse fim, a atmosfera do forno tem uma temperatura muito alta. Na segunda zona subsequente, que se encontra sob gás de proteção, a fita é aquecida para a temperatura do material de revestimento alumínio.

[007] Do documento DE 695 07 977 T2 é conhecido um processo de revestimento em banho de fusão de duas etapas de uma fita de liga

de aço que contém cromo, aqui, a fita é recozida em uma primeira etapa, para obter um enriquecimento de ferro na superfície da fita. Subsequentemente, a fita é aquecida em uma atmosfera não oxidante para a temperatura do metal de revestimento.

[008] Do documento JP 02285057 A é conhecido galvanizar uma fita de aço em um processo de etapas múltiplas. Para esse fim, a fita previamente limpada é tratada em uma atmosfera não oxidante, a uma temperatura de cerca de 820°C. Depois, a fita é tratada a cerca de 400°C a 700°C em uma atmosfera fracamente oxidante, antes de ser reduzido em sua superfície em uma atmosfera redutora. Finalmente, a fita resfriada para cerca de 420°C a 500°C é galvanizada de modo usual.

[009] A invenção tem por base a tarefa de desenvolver um processo para revestimento em banho de fusão de uma fita de aço forte com zinco e/ou alumínio, com o qual é produzida uma fita de aço com uma superfície beneficiada de modo ótimo em uma instalação de RTF.

[0010] A solução dessa tarefa consiste nas seguintes etapas de processo:

a) A fita é aquecida em uma atmosfera redutora, com um conteúdo de H₂ de pelo menos 2% a 8% para uma temperatura de 650°C a 750°C, na qual os componentes de liga ainda não se difundem ou se difundem apenas em pequenas quantidades para a superfície.

b) A superfície, que consiste, predominantemente, em ferro puro, é transformada em uma camada de óxido de ferro por um tratamento térmico da fita com duração de 1 a 10 segundos, a uma temperatura de 650°C a 750°C, em uma câmara de reação integrada no forno contínuo, com uma atmosfera oxidante, com um conteúdo de O₂ de 0,01% a 1%.

c) Subsequentemente, a fita é recozida em uma atmosfera

redutora, com um conteúdo de H₂ de 2% a 8%, por aquecimento adicional para, no máximo, 900°C e, subsequentemente, resfriada até a temperatura do banho de fusão, sendo que a camada de óxido de ferro em sua superfície é reduzida para ferro puro.

[0011] No processo de acordo com a invenção, na primeira etapa é impedido que no aquecimento componentes de liga essenciais se difundam para a superfície da fita. Seria mais favorável se pudesse ser impedida totalmente uma difusão de componentes de liga para a superfície da fita, o que, no entanto, é praticamente impossível por razões práticas. É decisivo que a difusão de componentes de liga para a superfície seja inibida de tal modo que na etapa seguinte possa ser formada uma camada de óxido de ferro eficiente, que impede que à temperatura de recozimento elevada outros componentes de liga se difundam para a superfície. Desse modo, no tratamento de recozimento na atmosfera redutora pode formar-se uma camada de ferro furo, que é muito bem apropriada para um revestimento de superfície total e firmemente aderente de zinco e/ou alumínio.

[0012] O resultado é o mais favorável quando a camada de óxido de ferro produzida na atmosfera oxidante é totalmente reduzida para ferro puro, porque, nesse caso, o revestimento também está otimizado no que se refere às suas propriedades de deformação e resistência.

[0013] De acordo com uma configuração da invenção, no tratamento da fita, no trecho com a atmosfera oxidante, a espessura da camada de óxido que está se formando é medida e, na dependência dessa espessura e do tempo de tratamento dependente da velocidade de passagem da fita, o conteúdo de O₂ é ajustado de tal modo que, subsequentemente, a camada de óxido pode ser reduzida totalmente. A alteração da velocidade de passagem da fita, por exemplo, em consequência de falhas, pode, desse modo, ser levada em consideração, sem desvantagem para a qualidade de superfície da fita revestida em

banho de fusão.

[0014] Foram obtidos bons resultados na realização do processo, quando é produzida uma camada de óxido com uma espessura de, no máximo 300 nanômetros. Foram ainda obtidos bons resultados quando o aquecimento da fita para 650 a 750°C, precedente à oxidação, dura, no máximo, 250 sec. O tratamento térmico subsequente à oxidação, com subsequente resfriamento da fita, deve durar mais do que 50 sec.

[0015] Como componentes de liga o aço duro deve conter pelo menos uma seleção dos seguintes componentes: Mn > 0,5%, Al > 0,2%, Si > 0,1%, Cr > 0,3%. Outros componentes, tal como, por exemplo, Mo, Ni, V, Ti, Nb e P podem ser adicionados.

[0016] Uma característica essencial da invenção é que o tratamento térmico da fita na atmosfera redutora, dura muitas vezes mais, tanto no aquecimento, como também no recozimento subsequente, em comparação com o tratamento térmico na atmosfera oxidante. Isso leva ao fato de que o volume da atmosfera oxidante é muito pequeno, em comparação com o volume restante da atmosfera redutora. Isso tem a vantagem de que pode-se reagir rapidamente a alterações do processo de tratamento, particularmente, da velocidade de passagem e da formação da camada de oxidação. Nesse sentido, o tratamento térmico da fita dá-se na atmosfera redutora, em um forno contínuo com uma câmara integrada com a atmosfera oxidante, sendo que o volume da câmara é muitas vezes menor em relação ao volume restante do forno contínuo.

[0017] O processo de acordo com a invenção é particularmente bem apropriado para a galvanização. Mas o banho a quente também pode consistir em zinco-alumínio ou alumínio com aditivos de silício. Em todo o caso, quer zinco ou alumínio sozinho ou em conjunto, a proporção do mesmo na fusão deve perfazer, na soma, pelo menos

85%. Revestimentos característicos, conhecidos para esse fim, são, por exemplo:

Z: 99% de Zn

ZA: 95% de Zn + 5% de Al

AZ: 55% de Al + 43,4% de Zn + 1,5% de Si

AS: 89-92% de Al + 8-11% de Si

[0018] No caso de um revestimento de zinco (Z), o mesmo pode ser transformado por tratamento térmico (recozimento de difusão) em uma camada de zinco-ferro (revestimento galvanizado), apta para deformação preliminar.

[0019] A seguir, a invenção é explicada mais detalhadamente por meio de um desenho, que mostra esquematicamente uma instalação de galvanização com um forno contínuo, sendo que para o forno contínuo está inscrita a temperatura ao longo do tempo de passagem.

[0020] Uma fita 1 laminada a quente ou laminada a frio de aço forte, com conteúdos de Mn, Al, Si e Cr ou alguns desses componentes de liga, mas, opcionalmente, também com outros componentes de liga, particularmente, aço de TRIP, é retirado de uma bobina 2 e guiado através de um banho de decapagem 3 e/ou uma outra instalação para limpeza da superfície. A fita 1 limpada chega então a um forno contínuo 5. Do forno contínuo 5 a fita 1 chega através de uma comporta 6 fechada para a atmosfera a um banho de fusão 7 com zinco. Daí, ela chega através de um trecho de resfriamento 8 ou um dispositivo para tratamento térmico, para uma estação de enrolamento 9 na forma de uma bobina. Diversamente do que está representado no desenho, a fita 1, na realidade, não passa em linha reta pelo forno contínuo 5, mas em forma de meandro, para que, a um comprimento praticável do forno contínuo 5, possam ser obtidos tempos de tratamento suficientemente longos.

[0021] O forno contínuo 5 está dividido em três zonas 5a, 5b, 5c. A

zona central 5b forma uma câmara de reação e está fechada atmosfericamente em relação à primeira e à última zona 5a, 5c. Seu comprimento perfaz apenas cerca de 1/100 do comprimento total do forno contínuo 5. Por razões de uma melhor apresentação, nesse sentido, o desenho não é fiel em escala. De acordo com os comprimentos diferentes das zonas, também são diferentes os tempos de tratamento da fita 1 de passagem nas zonas individuais 5a, 5b, 5c.

[0022] Na primeira zona 5a, prevalece uma atmosfera redutora. Uma composição típica dessa atmosfera consiste em 2% a 8% de H₂ e, o restante, em N₂. Nessa zona 5a do forno contínuo 1 dá-se um aquecimento da fita para 650 a 750°C. A essa temperatura, os componentes de liga citados só se difundem em quantidades pequenas para a superfície da fita 1.

[0023] Na zona central 5b, a temperatura da primeira zona 5a substancialmente só é mantida. Mas sua atmosfera contém oxigênio. O conteúdo de O₂ situa-se entre 0,01% a 1%. O mesmo pode ser ajustado. Depende da duração do tempo de tratamento. Se o tempo de tratamento for curto, o conteúdo de O₂ é alto, enquanto ele é baixo a um tempo de tratamento longo. Nesse tratamento, forma-se uma camada de óxido de ferro na superfície da fita. A espessura dessa camada de óxido de ferro pode ser medida por meios ópticos. Na dependência da espessura medida e da velocidade de passagem é ajustado o conteúdo de O₂ da atmosfera. Como a zona central 5b é muito curta em comparação com o comprimento total do forno, o volume da câmara é correspondentemente pequeno. Por esse motivo, o tempo de reação para uma alteração da composição da atmosfera é pequeno.

[0024] Na última zona subsequente, 5c, ocorre um outro aquecimento para até cerca de 900°C, na qual a fita 1 é recozida. Esse tratamento térmico dá-se em uma atmosfera redutora, com um conteúdo de H₂ de 2% a 8% e o restante, N₂. Durante esse tratamento de reco-

zimento, a camada de óxido de ferro impede que componentes de liga se difundam para a superfície da fita. Como o tratamento de recozimento se dá em uma atmosfera redutora, a camada de óxido de ferro é transformada em uma camada de ferro puro. A fita 1, nesse caso, é esfriada adicionalmente, em seu percurso adicional em direção ao banho de fusão 7, de modo que ao deixar o forno contínuo 5 ela tem aproximadamente a temperatura do banho de fusão 7, de aproximadamente 480°C. Como ao deixar o forno contínuo 5, a fita 1 consiste em ferro puro em sua superfície, ela oferece uma base ótima para o zinco do banho de fusão 7, para uma união fixamente aderente.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para revestimento em banho de fusão de uma fita de aço, tendo um ou mais elementos de liga incluindo um ou mais entre Mn, Al, Si e Cr, em um banho de fusão de, no total, $\geq 85\%$ de zinco, alumínio ou ambos, na passagem da tira o processo caracterizado por envolver as seguintes etapas:

a) aquecimento da fita em uma atmosfera redutora, com um conteúdo de H₂ de 2% a 8%, em uma temperatura de 650°C a 750°C, onde a tira aquecida apresenta uma superfície de difusão inibida na qual os elementos de liga ainda não se difundem ou se difundem apenas em quantidades pequenas de modo que uma camada de óxido de ferro pode ser formada na mesma superfície de difusão inibida na etapa seguinte;

b) conversão da superfície de difusão inibida, que consiste predominantemente em ferro puro, em uma camada de óxido ferro por um tratamento térmico da fita, com duração de tratamento de 1 a 10 s a uma temperatura de 650°C a 750°C, em uma câmara de reação que é integrada em um forno contínuo e apresenta uma atmosfera oxidante, com um conteúdo de O₂ de 0,01% a 1%; e

c) recozimento da fita em uma atmosfera redutora, com um conteúdo de H₂ de 2% a 8%, por aquecimento adicional da fita até, no máximo, 900°C, e o resfriamento da tira até uma temperatura do banho de fusão, a camada de óxido de ferro sendo reduzida a ferro puro ao menos na sua superfície

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de óxido de ferro produzida é reduzida totalmente para ferro puro.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que no tratamento da fita no segmento com a atmosfera oxidante, a espessura da camada de óxido em formação é medida e, na dependência dessa espessura e do tempo de tratamento depen-

dente da velocidade de passagem da fita, o conteúdo de O₂ é ajustado de tal modo que a camada de óxido é subsequentemente reduzida totalmente.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que é produzida uma camada de óxido com uma espessura de, no máximo, 300 nm.

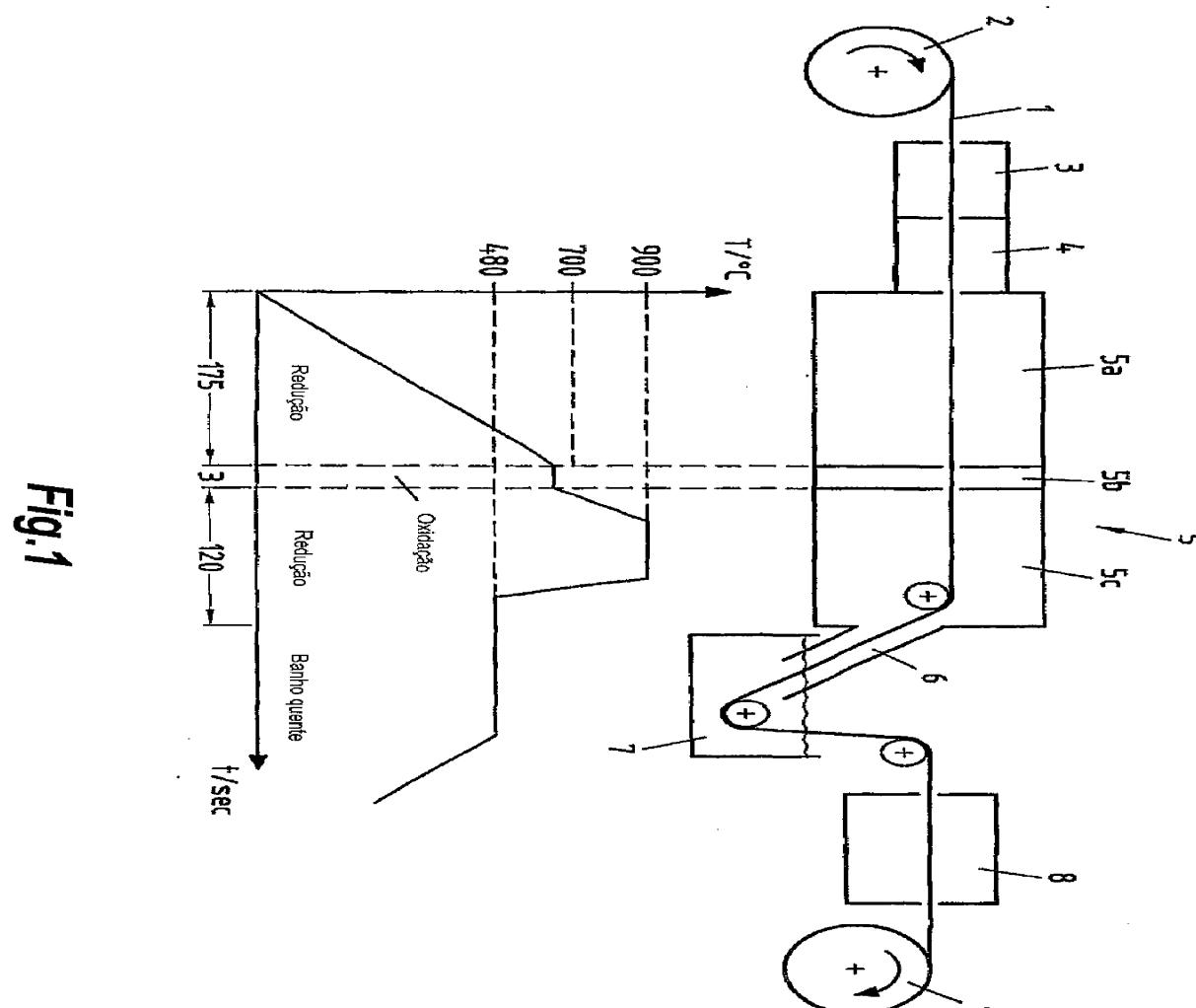
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o aquecimento da fita anteposto à oxidação para 650°C a 750°C dura, no máximo, 250 sec.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico adicional, disposto posteriormente, com subsequente resfriamento da fita dura mais do que 50 sec.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o aço contém uma seleção dos seguintes componentes de liga: Mn > 0,5%, Al > 0,2%, Si > 0,1%, Cr > 0,3%.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o tratamento térmico da fita na atmosfera reduzida se dá em um forno contínuo com uma câmara integrada com a atmosfera oxidante, sendo que o volume da câmara é muitas vezes menor em relação ao volume restante do forno contínuo.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a fita é tratada termicamente depois da galvanização.



11

Fig.1

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA REVESTIMENTO EM BANHO DE FUSÃO DE UMA FITA DE AÇO**".

A presente invenção refere-se a um processo para revestir em banho de fusão uma tira de aço com diversos componentes de liga, que compreendem zinco e/ou alumínio. De acordo com a invenção, a tira é primeiramente aquecida em um forno contínuo em uma atmosfera redutora para uma temperatura de aproximadamente 650°C, à qual apenas quantidades pequenas dos componentes de liga se difundem para a superfície da tira. A superfície, que consiste, predominantemente, em ferro puro, é convertida em uma camada de óxido de ferro por tratamento térmico extremamente curto, a uma temperatura de até 750°C, em uma câmara de reação que está integrada no forno contínuo e contém uma atmosfera oxidante. A referida camada de óxido de ferro evita a difusão dos componentes de liga para a superfície da tira durante um tratamento de recozimento subsequente, a uma temperatura elevada em uma atmosfera redutora. A camada de óxido de ferro é convertida na atmosfera redutora em uma camada de ferro puro, à qual é aplicado zinco e/ou alumínio no banho de fusão, com aderência ótima.