



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 634**

51 Int. Cl.:  
**C23C 2/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07719191 .4**

96 Fecha de presentación : **13.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1999287**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Procedimiento de recocido y de preparación en continuo de una banda de acero de alta resistencia con vistas a su galvanización por templado.**

30 Prioridad: **29.03.2006 BE 2006/0201**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.01.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.01.2010**

73 Titular/es: **CENTRE DE RECHERCHES  
METALLURGIQUES asbl - CENTRUM VOOR  
RESEARCH IN DE METALLURGIE vzw  
avenue Ariane 5  
B-1200 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es: **Bordignon, Michel y  
Vanden Eynde, Xavier**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 331 634 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de recocido y de preparación en continuo de una banda de acero de alta resistencia con vistas a su galvanización por templado.

## Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de recocido y de preparación en continuo de una banda de acero de alta resistencia con vistas a su revestimiento por templado en caliente en un baño de metal líquido, preferentemente una galvanización o un tratamiento denominado de "galvannealing".

El campo técnico considerado en la presente invención es el de la galvanización por desplazamiento en continuo, en un baño de revestimiento compuesto por zinc o por una aleación de zinc, de bandas de aceros fuertemente cargados con elementos de aleación, más particularmente aceros HSS (*high strength steels*). Estos aceros especiales con fama de difíciles de galvanizar son, por ejemplo, unos aceros que pueden contener unas proporciones en elementos de aleación (aluminio, manganeso, silicio, cromo, etc.) que alcanzan 2% o más, unos aceros inoxidables, "dual phase", TRIP, TWIP (hasta 25% Mn y 3% Al), etc. Por lo general estas bandas de acero están destinadas a un corte y conformado posterior por embutido, plegado, etc., con vistas a aplicaciones por ejemplo en el sector del automóvil o de la construcción.

## Estado de la técnica

Teniendo en cuenta su reactividad superficial específica, es muy conocido que ciertos aceros no responden bien a la galvanización o al tratamiento de galvannealing. El poder de galvanización depende esencialmente de la buena eliminación de los residuos de aceite de laminado y de la prevención de una oxidación superficial excesiva antes de la inmersión en el baño de metal líquido. Así, se puede presentar una falta de mojabilidad del zinc líquido sobre unas variantes de aceros fuertemente cargadas en elementos de aleación durante el procedimiento de galvanización en continuo. Esta disminución de mojabilidad del zinc se explica por la presencia de una capa de óxidos selectivos en la capa externa de la superficie de la banda ("superficie extrema"). Estos óxidos selectivos son creados por la segregación de los elementos de aleación y su oxidación por el vapor de agua, en el momento en que se produce el recocido en continuo que precede a la inmersión en el baño de zinc. El vapor de agua es generado en este lugar por la reducción del óxido de hierro, siempre presente sobre la chapa laminada en frío, por el hidrógeno contenido en la atmósfera de los hornos de recocido.

Desde entonces, se ha intentado suprimir la oxidación selectiva en modo externo o hacerla migrar al interior del acero, a 1 ó 2  $\mu\text{m}$  bajo la capa externa de la superficie, para permitir presentar al zinc líquido una capa de hierro metálico prácticamente puro, independientemente de la composición de aleación y que favorezca la adhesión del revestimiento de zinc o de aleación de zinc. Se puede obtener este resultado mediante diferentes procedimientos:

- aumento del punto de rocío durante el mantenimiento a alta temperatura (por ejemplo JP-A-2005/068493), de manera que se bascula la oxidación selectiva de los elementos de aleación del modo externo al modo interno;
- oxidación total del hierro durante la etapa de calentamiento, aumentando por ejemplo la relación aire/gas combustible en los quemadores del horno de llamas directas, y después reducción en hierro metálico durante el mantenimiento a alta temperatura por el hidrógeno (por ejemplo JP-A-2005/023348, JP-A-07 034210, etc.) o reducción por el carbono libre del acero que se difunde, en caso necesario, a través de la capa de óxido e intercambio del oxígeno a la superficie de ésta (véase por ejemplo BE-A-1 014 997);
- depósito previo de hierro o de níquel (por ejemplo JP-A-04 280925, JP-A-2005/105399).

Estos procedimientos obligan, por lo general, a trabajar en una atmósfera reductora para el acero durante la fase de mantenimiento a alta temperatura, necesitando un punto bajo de rocío y un contenido elevado en hidrógeno (hasta el 75% del gas de la atmósfera) que es un gas costoso. Todos estos procedimientos permiten mejorar la "galvanizabilidad" de los aceros de alta resistencia con una eficacia significativa pero sin embargo insuficiente, sobre todo en el caso de ciertos aceros que tienen, por ejemplo, unos contenidos importantes en silicio (aproximadamente 1,5% en peso). Por otra parte, los procedimientos que necesitan un depósito previo presentan costes muy elevados.

Según un ejemplo de procedimiento ya conocido en el estado de la técnica, una instalación de recocido y de preparación de una banda de acero para su galvanización comprende típicamente, en el sentido de progresión de la banda:

- una primera sección de (pre)calentamiento que asegura el calentamiento de la banda hasta una temperatura que permite la formación de una película de óxido de un espesor adecuado (aproximadamente 50 nanómetros) para su reducción posterior; esta sección se encuentra bajo una atmósfera convertida en oxidante mediante adición de aire o de oxígeno, por ejemplo en forma de una mezcla de aire/gas combustible en el caso de un horno de llama directa o de únicamente aire en el caso de un horno radiante;

- una segunda sección de recocido, separada de la sección de calentamiento por una esclusa convencional, en la que la banda es mantenida a alta temperatura de recocido y que se encuentra bajo una atmósfera inerte en sobrepresión, para impedir la entrada de gases de la sección de calentamiento;

- una tercera sección de reducción, también separada de la segunda sección por una esclusa convencional, bajo una atmósfera en ligera depresión con respecto a ésta pero en ligera sobrepresión con respecto al ambiente; esta sección está destinada a terminar el ciclo de recocido (fin del periodo de mantenimiento), a enfriar la banda y eventualmente a realizar un sobreenvejecimiento antes de transferirla al baño de metal líquido a través de una tobera de inmersión; en esta zona, la capa de óxido creada en la primera sección es reducida idealmente completamente por una atmósfera hidrógeno/gas inerte con un punto de rocío muy bajo.

Evidentemente, se conocen asimismo unos hornos de recocido más simples o más complejos, que comprenden típicamente entre una y cuatro secciones distintas, para realizar las funciones respectivas de precalentamiento, mantenimiento, enfriado, sobreenvejecimiento, etc.

### Objetivos de la invención

La presente invención prevé proporcionar una solución que permita liberarse de los inconvenientes del estado de la técnica.

En particular la invención prevé proporcionar un procedimiento de recocido y de preparación con vistas a una galvanización de aceros de alta resistencia que sea más económico, realizándose esta última con o sin tratamiento térmico de acompañamiento de tipo galvannealing.

La invención tiene asimismo por objetivo permitir una preparación de aceros de alta resistencia para la galvanización, que estén exentos de defectos de fragilidad.

En particular, la invención tiene por objetivo proporcionar un procedimiento de recocido bajo una atmósfera confinada exenta de hidrógeno añadido.

Un objetivo complementario de la invención es impedir la oxidación selectiva de elementos de aleación en la capa más externa de la superficie de la banda, durante la etapa de oxidación total, durante el recocido continuo que precede al enfriado y a la inmersión en el baño de zinc.

### Principales elementos característicos de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de recocido y de preparación en continuo de una banda de acero de alta resistencia, con vistas a su revestimiento por temple en caliente en un baño de metal líquido, según el cual, se trata dicha banda de acero en por lo menos dos secciones, que comprenden sucesivamente, si se considera el sentido de progresión de la banda:

- una sección denominada de calentamiento y de mantenimiento, en la que se realiza el calentamiento de la banda seguido de un mantenimiento a una temperatura determinada de recocido bajo una atmósfera oxidante que comprende una mezcla de aire (u oxígeno)/gas no oxidante o inerte, con vistas a formar sobre la superficie de la banda una película fina de óxido cuyo espesor, que está comprendido preferentemente entre 0,02 y 0,2  $\mu\text{m}$ , esté controlado, realizándose dicho calentamiento de la banda o bien por llama directa, o bien por radiación;
- una sección denominada de enfriamiento y de transferencia, en la que, antes de su transferencia al baño de revestimiento, por lo menos la banda recocida es enfriada y sometida a una reducción completa en hierro metálico del óxido de hierro presente en la capa de óxido formada en la sección de calentamiento y de mantenimiento, bajo una atmósfera reductora que comprende una mezcla de bajo contenido en hidrógeno y gas inerte, estando separadas dichas dos secciones entre sí por una esclusa convencional;

caracterizado porque se separa por lo menos parcialmente la atmósfera oxidante de la atmósfera reductora, porque se mantiene un contenido en oxígeno controlado en la sección de calentamiento y de mantenimiento entre 50 y 1.000 ppm y porque se mantiene un contenido en hidrógeno controlado en la sección de enfriamiento y de transferencia en un valor inferior al 4% y preferentemente inferior a 0,5%.

Se debe entender por reducción completa del óxido de hierro, una reducción de éste a por lo menos 98%.

Ventajosamente, se mantiene el contenido en oxígeno controlado en la sección de calentamiento y de mantenimiento entre 50 y 400 ppm.

Según un primer modo preferido de realización de la invención, se realiza la separación de la atmósfera oxidante de la atmósfera reductora mediante la supresión de la atmósfera oxidante, para que el oxígeno arrastrado por la banda

en la zona de enfriamiento y transferencia a través de la esclusa, a consecuencia de esta sobrepresión, reaccione completamente con el hidrógeno contenido en la atmósfera de enfriado formando vapor de agua.

Según un segundo modo preferido de realización de la invención, se deja reaccionar el hidrógeno, presente en la sección de enfriamiento y de transferencia, arrastrado en el flujo gaseoso caliente dirigido corriente arriba, con el oxígeno procedente de la sección de calentamiento y de mantenimiento para formar vapor de agua. En este caso, la sección de enfriamiento y de transferencia es mantenida en sobrepresión con respecto a la sección de calentamiento y de mantenimiento. Como el gas en sobrepresión no puede escapar hacia el baño de metal líquido, remonta efectivamente hacia la zona de calentamiento y de mantenimiento.

Según la invención, se obtiene el control del contenido en oxígeno de la capa de óxido formada en la sección de calentamiento y de mantenimiento o bien por modificación de la mezcla gaseosa que contiene el aire comburente que alimenta unos medios de calentamiento por llama directa, o bien por inyección controlada de la mezcla de aire (u oxígeno)/gas inerte en el caso de un calentamiento por radiación o inducción.

Preferentemente, el gas no oxidante o inerte es el nitrógeno o el argón.

Ventajosamente, el metal líquido es el zinc o una de sus aleaciones.

Siempre ventajosamente, la zona de calentamiento y mantenimiento está desprovista de atmósfera reductora.

Preferentemente, el procedimiento de revestimiento por templado en caliente es una galvanización o un tratamiento de galvannealing.

Siempre según la invención, la atmósfera tanto en la sección de calentamiento y de mantenimiento como en la sección de enfriamiento y de transferencia tiene un punto de rocío inferior o igual a  $-10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Según un modo de funcionamiento preferido, se calienta la banda a una temperatura comprendida entre  $650^{\circ}\text{C}$  y  $1.200^{\circ}\text{C}$ , incluida la temperatura de mantenimiento.

Según otro modo de funcionamiento preferido, se enfría a continuación la banda hasta una temperatura superior a  $450^{\circ}\text{C}$ , con una velocidad de enfriamiento comprendida entre 10 y  $100^{\circ}\text{C/s}$ .

## Descripción de una forma de realización preferida de la invención

Un procedimiento económico, propuesto según la invención, prevé realizar la etapa de recocido preparatoria de la galvanización, sin añadir hidrógeno, gas que es diez veces más caro que un gas más común como el nitrógeno y que es la causa además de graves defectos de fragilidad de los aceros de resistencia.

La invención prevé obtener una galvanización perfecta para todas las variantes de aceros de resistencia. Para evitar la oxidación de los elementos de aleación en la superficie extrema, se ha propuesto inyectar una mezcla de aire/nitrógeno en el horno durante todo el ciclo de (pre)calentamiento y de mantenimiento de la chapa a alta temperatura.

Este procedimiento no precisa por lo tanto ninguna separación de atmósfera en toda la parte de calentamiento/mantenimiento, como se produce en otros procedimientos (por ejemplo JP-A-2003/342645) en los que unas zonas reactivas en depresión son incluidas a nivel de esta parte del horno.

El oxígeno contenido en la mezcla aire/nitrógeno creará en la sección de recocido dos reacciones simultáneas y competitivas:

- la oxidación del hierro por el oxígeno en la superficie extrema con crecimiento del óxido de hierro por difusión de hierro en superficie. Así, mientras subsiste una fina capa de óxido de hierro en la superficie de la chapa, los elementos de aleación, excepto el manganeso, son bloqueados en la interfaz acero/óxido de hierro;
- la reducción subsecuente del óxido de hierro por difusión del carbono libre hacia la interfaz acero/óxido de hierro.

Los elementos de aleación participan también en la reducción del óxido de hierro cuando migran a la interfaz acero/óxido de hierro.

Sin embargo, la atmósfera aire/nitrógeno de la parte calentamiento/mantenimiento deberá ser separada y parcialmente aislada de la atmósfera no oxidante de las etapas de enfriado y de transferencia de la banda hasta el baño de zinc. Para llevar esto a cabo, la atmósfera oxidante será mantenida, preferentemente, en sobrepresión con respecto a la atmósfera no oxidante de tal forma que el oxígeno arrastrado por la chapa reaccione completamente con el hidrógeno contenido en la atmósfera de la sección de enfriamiento.

## ES 2 331 634 T3

En una configuración de este tipo, un acero que contiene entre otros 1,2% de aluminio será por ejemplo calentado y recocido hasta una temperatura de 800°C en una atmósfera que contiene 100 ppm de oxígeno en nitrógeno. Al final del mantenimiento que dura un minuto, la chapa es enfriada hasta 500°C a una velocidad de 50°C/s en una atmósfera que contiene 4% de hidrógeno y 0,1% de vapor de agua, lo que corresponde a un punto de rocío de -20°C. Esta chapa es introducida a continuación, a la temperatura de 470°C, en un baño de zinc, que contiene 0,2% de aluminio, que es mantenido a 460°C. Después de una inmersión de 3 segundos, el revestimiento es escurrido de manera que conserve una capa de zinc de 8  $\mu\text{m}$ . Un depósito de zinc de este tipo es entonces perfectamente mojante y presenta unas calidades de adherencia comparables a las obtenidas para un acero con un bajo contenido en carbono ordinario.

Para citar otro ejemplo, se podrá aplicar el mismo procedimiento sobre un acero que contiene entre otros 1,5% de silicio. Sin embargo en este caso, habrá que aumentar a 300 ppm el contenido en oxígeno durante la etapa de calentamiento/mantenimiento para obtener un resultado comparable. Este aumento del contenido en oxígeno es necesario puesto que el silicio frena la difusión del hierro asegurando una barrera de óxido de silicio en la interfaz acero/óxido de hierro.

Otra manera de proceder es dejar que se establezca el flujo habitual desde el baño de zinc hacia la sección de calentamiento y dejar reaccionar la proporción muy pequeña de hidrógeno (<0,5%), contenida en la sección de transferencia/enfriamiento, con el oxígeno de la parte de calentamiento/mantenimiento para formar vapor de agua. Se podrá realizar un aporte suplementario de oxígeno, a la salida de la sección de mantenimiento, para neutralizar la entrada de hidrógeno, estando los contenidos empleados siempre situados muy lejos de la zona peligrosa, es decir explosiva (4%  $\text{H}_2$  en el aire).

En efecto, no es necesario un contenido elevado de hidrógeno en la sección de enfriamiento puesto que el carbono del acero será suficiente para reducir la fina capa de óxido de hierro creada en la parte de calentamiento/mantenimiento y el hierro metálico preparado de esta forma asegurará una buena mojabilidad por el zinc durante la inmersión de la chapa en el baño.

Para ser eficaz, este procedimiento deberá prever controlar el contenido en oxígeno en el horno en un intervalo comprendido entre 50 y 1.000 ppm. En efecto un contenido demasiado pequeño no permitirá realizar una capa de óxido de hierro suficientemente estanca a la difusión de los elementos de aleación hacia la superficie extrema y un contenido demasiado elevado en oxígeno producirá una capa de óxido de hierro demasiado espesa, que no podrá ser reducida durante las etapas de enfriamiento y de transferencia hacia el baño de zinc. Este contenido en oxígeno se situará preferentemente en un intervalo de 50 a 400 ppm.

La invención presenta un cierto número de ventajas, en particular el hecho de que.

- se procede a una adición de hidrógeno mucho más pequeña que en el estado de la técnica, incluso nulo, en la zona de calentamiento-mantenimiento, lo que constituye un importante ahorro de explotación y garantiza la obtención de acero de alta resistencia que presenta menos defectos de fragilidad;
- ya no se separa más la sección de calentamiento de la sección de mantenimiento a la temperatura de recocido, lo que permite economizar una esclusa así como evitar eventualmente un desdoblamiento de los equipos de control de la atmósfera gaseosa;
- este procedimiento es mucho más eficaz que los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, desde el punto de vista de la adherencia del revestimiento o de la mojabilidad de la banda;
- la atmósfera gaseosa utilizada es menos fragilizante para el equipo (por ejemplo los tubos radiantes), en particular a consecuencia de la reducción del contenido de ésta en hidrógeno.

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de recocido y de preparación en continuo de una banda de acero de alta resistencia, con vistas a su revestimiento por templado en caliente en un baño de metal líquido, según el cual se trata dicha banda de acero en por lo menos dos secciones, que comprenden sucesivamente, si se considera el sentido de progresión de la banda:

10 - una sección denominada de calentamiento y de mantenimiento, en la que se realiza un calentamiento de la banda seguido de un mantenimiento a una temperatura determinada de recocido bajo una atmósfera oxidante que comprende una mezcla de aire (u oxígeno)/gas no oxidante o inerte, con vistas a formar sobre la superficie de la banda, una película fina de óxido cuyo espesor, comprendido preferentemente entre 0,02 y 0,2  $\mu\text{m}$ , es controlado, siendo realizado dicho calentamiento de la banda o bien por llama directa, o bien por radiación;

15 - una sección denominada de enfriamiento y de transferencia, en la que, antes de su transferencia al baño de revestimiento, la banda recocida por lo menos es enfriada y sometida a una reducción completa en hierro metálico del óxido de hierro presente en la capa de óxido formada en la sección de calentamiento y de mantenimiento, bajo una atmósfera reductora que comprende una mezcla con un bajo contenido en hidrógeno y gas inerte, estando separadas dichas dos secciones entre sí por una esclusa convencional;

20 **caracterizado** porque se separa por lo menos parcialmente la atmósfera oxidante de la atmósfera reductora, porque se mantiene un contenido en oxígeno controlado en la sección de calentamiento y de mantenimiento entre 50 y 1.000 ppm y porque se mantiene un contenido en hidrógeno controlado en la sección de enfriado y de transferencia a un valor inferior a 4% y preferentemente inferior a 0,5%.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se mantiene el contenido en oxígeno controlado en la sección de calentamiento y de mantenimiento entre 50 y 400 ppm.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se realiza la separación de la atmósfera oxidante de la atmósfera reductora mediante una sobrepresión de la atmósfera oxidante, para que el oxígeno arrastrado por la banda a través de la esclusa reaccione completamente con el hidrógeno contenido en la atmósfera de enfriamiento formando vapor de agua.

35 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se deja reaccionar el hidrógeno, presente en la sección de enfriamiento y transferencia que está en sobrepresión con respecto a la sección de calentamiento y de mantenimiento, arrastrado en el flujo gaseoso caliente dirigido corriente arriba, con el oxígeno procedente de la sección de calentamiento y de mantenimiento para formar vapor de agua.

40 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el control del contenido en oxígeno de la capa de óxido formada en la sección de calentamiento y de mantenimiento se obtiene o bien por modificación de la mezcla gaseosa que contiene aire comburente que alimenta unos medios de calentamiento por llama directa, o bien por inyección controlada de la mezcla de aire (u oxígeno)/gas inerte, en el caso de un calentamiento por radiación o inducción.

45 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el gas no oxidante o inerte es el nitrógeno o el argón.

50 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el metal líquido es el zinc o una de sus aleaciones.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la zona de calentamiento y de mantenimiento está desprovista de atmósfera reductora.

55 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el procedimiento de revestimiento por templado en caliente es una galvanización o un tratamiento de galvannealing.

60 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la atmósfera en la sección de calentamiento y de mantenimiento y en la sección de enfriado y de transferencia a un punto de rocío inferior o igual a  $-10^{\circ}\text{C}$ , a preferentemente a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se calienta la banda a una temperatura comprendida entre  $650^{\circ}\text{C}$  y  $1.200^{\circ}\text{C}$ , incluida la temperatura de mantenimiento.

65 12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se enfría a continuación la banda hasta una temperatura superior a  $450^{\circ}\text{C}$ , con una velocidad de enfriado comprendida entre 10 y  $100^{\circ}\text{C/s}$ .