



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 907**

51 Int. Cl.:  
**C21D 9/573** (2006.01)  
**C21D 1/60** (2006.01)  
**C23C 8/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02447142 .7**  
86 Fecha de presentación : **23.07.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1300477**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

54 Título: **Procedimiento de recocido continuo para la obtención de un estado de superficie mejorada.**

30 Prioridad: **05.10.2001 BE 2001/0652**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2007**

73 Titular/es: **Centre de Recherches Metallurgiques -  
Centrum voor de Research in de Metallurgie  
avenue Ariane 5  
1200 Bruxelles, BE  
RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DU GROUPE  
COCKERILL SAMBRE, en abrégé: RD-CS**

72 Inventor/es: **Crahay Jean;  
Fouarge Andre;  
Tusset Vittorino y  
Willem Jean-Francois**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 276 907 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).

# ES 2 276 907 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de recocido continuo para la obtención de un estado de superficie mejorada.

### 5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de un estado de superficie de calidad controlada en el proceso de recocido continuo.

### 10 Antecedente tecnológico y posición del problema

*El marco general: el recocido continuo*

15 El recocido continuo es un tratamiento esencialmente térmico que se aplica a las bandas de acero después del laminado en frío. La "banda" de acero es el producto siderúrgico que, una vez recortado, da unas chapas utilizadas para la fabricación de las carrocerías de automóviles, de las carcasas de aparatos electrodomésticos, etc.

20 El procedimiento de recocido continuo consiste en hacer pasar la banda de acero por un horno donde es expuesta a un calentamiento y aun enfriado controlados. En el horno de recocido continuo, la banda de acero circula verticalmente, en una serie de ramas sucesivas, ascendentes y descendentes, y pasa así secuencialmente a través de las diversas etapas de tratamiento.

25 El horno es un dispositivo de grandes dimensiones: la longitud total de banda tratada en el horno es coherentemente próxima a 1 kilómetro; las velocidades de tratamiento son tales (> 100 m/min.) que cada porción de la banda es tratada en algunos minutos.

El tratamiento de la banda en el horno comprende generalmente las etapas térmicas sucesivas siguientes:

- 30 - precalentamiento y calentamiento: la banda alcanza una temperatura de 700 a 900°C en 2 a 3 minutos;
- mantenimiento de la temperatura máxima durante 1 minuto aproximadamente;
- enfriado lento, por ejemplo con agua hirviendo;
- 35 - enfriado rápido (temple), por ejemplo con agua en estado líquido proyectada sobre la chapa a la temperatura de 30 a 50°C, incluso 100°C;
- sobreenvejecimiento destinado a producir unas chapas con las propiedades mecánicas muy estables en el curso del tiempo;
- 40 - enfriado final hasta 60°C.

Estas diferentes etapas son necesarias para el tratamiento metalúrgico previsto, a saber recristalización, precipitación de los carburos, obtención de las estructuras finales, acero que no envejece, etc.

### 45 *Importancia del enfriado para las propiedades de los aceros después del recocido continuo*

Entre las diferentes etapas del recocido continuo, el enfriado lento y después rápido tiene una importancia particular. En efecto, las propiedades de resistencia mecánica finales de las chapas dependen esencialmente de dos factores:

- 50 - la composición química de los aceros;
- la velocidad de enfriado cuando tiene lugar el recocido.

55 Ahora bien, la tendencia actual es producir unas chapas de acero de resistencia más elevada, especialmente destinada a la construcción automóvil, por ejemplo para realizar unas piezas de protección del habitáculo o alcanzar unas reducciones de peso y por tanto de consumo.

60 En consecuencia, para alcanzar este objetivo de alta resistencia, el siderúrgico puede actuar, o bien sobre la composición química, o bien sobre la velocidad de enfriado; se observa que esta segunda línea es la más económica puesto que permite alcanzar unas resistencias elevadas sobre la base de composiciones poco cargadas con elementos de aleación, por tanto económicas. Es el caso por ejemplo de los aceros llamados "dual-fases", "TRIP" (Transformation Induced Plasticity), etc.

65 Son utilizados diferentes medios de enfriado:

- enfriado por gas "frío" proyectado sobre la banda;

## ES 2 276 907 T3

- contacto con unos rodillos enfriados;
- enfriado por contacto con agua: esta técnica permite las velocidades de enfriado más elevadas (1000 a 1500°C/s para una banda de 0,8 mm contra 100 a 150°C/s para los enfriados con gas más modernos).

5

### *El tratamiento de la superficie en recocido continuo*

El recocido continuo tiene también como objetivo crear un estado de superficie apto para las operaciones de utilización posteriores (revestimiento, pintura, ...).

10

De manera que se obtenga este estado de superficie favorable,

- en primer lugar, el recocido es efectuado en una atmósfera controlada que comprende un gas reductor, muy a menudo una mezcla de nitrógeno y de hidrógeno;
- a continuación, si la banda de acero ha sido enfriada por medio de agua, en forma de baño, de chorros o de niebla por ejemplo, se efectúa un decapado al final del recocido a fin de extraer la capa de óxido creada por el contacto entre el acero y el agua.

15

### 20 *Envites de un estado de superficie mejorada*

Es preciso aquí diferenciar los recocidos continuos que utilizan el agua (bajo cualquier forma que sea) y aquellos en los que el enfriado está basado en un gas o en un contacto con un rodillo de enfriado. La utilización de la línea "acuosa" está inevitablemente ligada a la oxidación de la superficie y muy a menudo a la aplicación de un decapado final. En la continuación de esta descripción, se limita únicamente al caso de recocido continuo que utiliza un enfriado con agua, con un contenido de aditivos eventuales inferior al 1%.

25

En este caso, dado que la superficie de la banda es inevitablemente oxidada, el envite consiste en *obtener al término del enfriado un estado de superficie caracterizado por un revestimiento de óxido de hierro* que sea:

30

- *homogéneo*, lo que permite realizar de forma muy reproducible el tratamiento de sobrevejecimiento. En efecto, el sobrevejecimiento que se efectúa después del enfriado pone en juego un calentamiento por radiación en un horno; cualquier variación de la calidad del óxido induce entonces una variación de la absorción de la radiación y hace por tanto la conducción del horno más difícil;

35

- *fácil de decapar*: siendo un decapado muy a menudo previsto al final del tratamiento, una superficie de calidad debe poder decaparse fácilmente. En particular, algunos aceros especiales al silicio o manganeso tienen tendencia a presentar una oxidación de estos elementos químicos rápido y más difícil de eliminar que los óxidos de hierro. Además, algunos productores han introducido unos decapados con unos ácidos orgánicos como el ácido fórmico; estos ácidos orgánicos están caracterizados por una "constante de disociación" pKa que, en los casos que interesan a la presente solicitud de patente, es superior a 2 (valor a 298 K); estos decapados orgánicos confieren unas propiedades excepcionales pero suponen uno o varios óxidos específicos;

40

- *con estado de superficie brillante*: al final del tratamiento (es decir después de recocido y decapado);

45

- *delgada y adherente*: lo que reduce el riesgo de "pick-up" sobre los rodillos del horno. En efecto, es conocido que, si el óxido presente en la superficie de las bandas no es de buena calidad, corre el riesgo de despegarse de la banda y adherirse a algunos rodillos, creando en los mismos unos sobreespesores que a su vez se imprimirán en la banda y producirán unos defectos de superficie cuyo tamaño es del orden de 0,1 mm y que son muy a menudo considerados actualmente como redhibitorios. Otra ventaja potencial ligada a un óxido delgado y adherente es la posibilidad de no decapar la banda en ciertos casos si se puede sacar partido de calidades de enganchado, de aislamiento o de absorción de la superficie oxidada.

50

### 55 **Estado de la técnica**

Actualmente, se ha ensayado responder a los objetivos anteriores pero estas tentativas no han resultado satisfactorias.

60

En primer lugar, han sido propuestas diferentes técnicas para evitar crear una capa de óxido demasiado gruesa; estas técnicas resultan sin embargo específicas, costosas y de eficacia limitada. Para citar algunas de ellas:

- la utilización de agua de enfriado desaireada, lo que es muy pesado dados los caudales importantes a utilizar en una línea de recocido industrial (del orden de 1000 m<sup>3</sup>/h);
- adición de aditivos a los líquidos de enfriado, con las cuestiones de gestión química que esta técnica plantea;
- enfriado por una alternancia de chorros de gas y chorros de agua;

65

## ES 2 276 907 T3

- aplicación de un revestimiento electrolítico de hierro antes de la realización de recocido.

A continuación, unas técnicas de decapado complicadas han debido ser utilizadas para extraer el óxido y conferir a la banda unas propiedades de superficie convenientes. Entre estas técnicas sofisticadas, se pueden citar:

- decapado acoplado a un depósito electrolítico;
- tratamiento de recocido en dos fases separadas por un decapado, lo que provoca un despilfarro importante de energía por esto que se debe calentar la banda, a continuación enfriarla hasta la temperatura de decapado y finalmente calentarla de nuevo para el final del tratamiento térmico;
- lavado al final del tratamiento para obtener un mejor estado de superficie; en particular el lavado de los rodillos del decapado es necesario en la medida en que una partículas soportadas por la banda son depositadas en las cubetas.

### Objetos de la invención

La presente invención prevé liberarse de los inconvenientes inherentes al estado de la técnica.

La presente invención prevé más precisamente crear una película de óxido delgada, regular adherente y fácil de decapar, a fin de producir un estado de superficie de calidad controlada en el proceso de recocido continuo.

En particular, esta invención está destinada a ser aplicada:

- en el caso de los aceros especiales o de alta resistencia tratados en recocido continuo;
- en el caso de un decapado con la ayuda de un ácido débil es decir de constante de disociación pKa superior a 2 (valor de 298 K).

### Principales elementos característicos de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento térmico en continuo de una chapa de acero, preferentemente de recocido continuo, en el cual se somete dicha chapa a por lo menos una etapa de enfriado escindida en por lo menos las dos subetapas sucesivas siguientes:

- al principio del enfriado, cuando la chapa está a alta temperatura, comprendida entre 400 y 900°C, y preferentemente entre 600 y 900°C, se provoca un contacto directo de dicha chapa con vapor de agua para crear sobre la chapa una primera capa de óxido(s) de hierro  $Fe_xO_y$  de composición especificada y controlada tal que la relación entre los contenidos masivos de elementos [Fe] y [O] de la composición media de óxido  $Fe_xO_y$  está comprendida entre 3 y 3,5, estando el espesor de dicha capa comprendido entre 10 y 100 nm, y preferentemente entre 20 y 25 nm;
- se expone a continuación la chapa directamente al agua en estado líquido, lo que conduce a la formación de una segunda capa de óxido(s) de hierro, que puede comprender unos óxidos del tipo  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ .

Ventajosamente, el vapor de agua es mantenido a una temperatura comprendida entre 100 y 500°C y contiene por lo menos 50 ppm de oxígeno.

De forma particularmente ventajosa, la capa de óxido(s)  $Fe_xO_y$  cuya composición está controlada, es modificada y regulada con precisión variando el tiempo de exposición de la chapa al vapor de agua.

Preferentemente, el vapor de agua es creado o bien por un generador de vapor y proyectado sobre la chapa por medio o no de un gas propulsor cuyo contenido de oxígeno es también inferior a 50 ppm, o bien en continuo por contacto de la chapa caliente con agua en estado líquido próxima a la evaporación.

La chapa utilizada en el marco de la invención es preferentemente de acero de alta resistencia mecánica, preferentemente un acero multifásico tal como el acero "TRIP" o del tipo "dual-fases".

Según una modalidad de realización preferida de la invención, la chapa es expuesta a vapor de agua por una duración que va de 4 a 12 segundos, la velocidad de paso de la chapa esta comprendida entre 2 y 10 m/s, el espesor de la chapa esta comprendido preferentemente entre 0,15 y 2 mm.

Siempre según la invención, la velocidad máxima de enfriado de la chapa después de exposición al vapor de agua está comprendida ente 1000 y 1500°C/s.

Ventajosamente, en la continuación de la etapa de enfriado, la chapa es sometida a por lo menos una etapa de sobre-envejecimiento en un horno donde es calentada por radiación.

## ES 2 276 907 T3

Según otra característica de la invención, la chapa puede ser utilizada sin ser decapada o, a continuación de la etapa de enfriado, la chapa es sometida a por lo menos una etapa de decapado.

La invención permite de forma particularmente ventajosa, la utilización de un decapado realizado por medio de un ácido débil, preferentemente un ácido orgánico de constante de disociación pKa superior a 2 (valor de 298 K).

Un dispositivo para la realización de un procedimiento de tratamiento térmico en continuo de una chapa de acero, preferentemente de recocido continuo, comprende unos medios para poner en contacto directo el vapor de agua con la chapa, cuando la chapa está aún a alta temperatura, preferentemente entre 600 y 900°C, de manera que cree sobre la chapa una primera capa de óxido (s) de hierro  $Fe_xO_y$  de composición especificada y controlada. Este dispositivo comprende también unos medios para exponer a continuación la chapa al agua en estado líquido, de manera que forme sobre dicha primera capa de óxido(s) una segunda capa de óxido(s) de hierro o también de otros óxidos metálicos.

El dispositivo de la invención permite ventajosamente producir una capa de  $Fe_xO_y$  cuyo espesor está comprendido entre 10 y 100 nm, y preferentemente entre 20 y 50 nm.

### Descripción detallada de la invención

El objeto de la invención es crear un óxido de calidad controlada en la superficie de las bandas de acero tratadas en un recocido continuo que utiliza agua cuando tiene lugar el enfriado.

Este procedimiento se distingue completamente de los del estado de la técnica, que preveían limitar la formación o eliminar el óxido formado. En la invención propuesta aquí, se quiere por el contrario crear un óxido pero de calidad bien controlada. Se prevé crear una capa de óxido(s) de hierro  $Fe_xO_y$  caracterizada por:

- una relación entre los contenidos de elementos [Fe] y [O] de la composición masiva media del óxido  $Fe_xO_y$  comprendida entre 3 y 3,5;
- un espesor comprendido entre 20 y 100 nm, y preferentemente entre 20 y 50 nm.

Para crear esta película, se procede de la forma siguiente. Al principio del enfriado, mientras la banda está aún a alta temperatura, es decir entre 600°C y 900°C según los casos, se expone la banda a la acción directa del vapor de agua, lo que por otra parte se intentaba evitar en el estado de la técnica. Este vapor de agua posee las características siguientes:

- temperatura comprendida entre 100 y 500°C
- contenido de oxígeno inferior a 50 ppm.

Para ello, pueden ser utilizadas dos técnicas:

- o bien la proyección de vapor que proviene de un generador de vapor; esta proyección tiene lugar con o sin gas propulsor; si se utiliza un gas propulsor, debe respetar el contenido máximo de oxígeno especificado anteriormente;
- o bien la creación de vapor continuo poniendo la banda en contacto con el agua a punto de evaporarse.

Es posible para cada velocidad de línea controlar el espesor de la película de óxido:

- evaluando el espesor de la capa de óxido por modelización, por evaluación basada sobre el color y la temperatura de la banda oxidada sobre unas mediciones de tipo elipsométrico, (basadas en las modificaciones de la dirección de polarización);
- manteniendo la banda mas o menos largo tiempo expuesta al vapor.

Cuando la película de  $Fe_xO_y$  de composición especificada tiene un espesor suficiente en toda la superficie, entonces el contacto con el agua en estado líquido es posible puesto que las velocidades de crecimiento de óxido serán mucho más bajas e incluso si está preparado otro tipo de óxido para crearse sería limitado por:

- la capa de óxido ya creada;
- el tiempo de permanencia muy corto conferido por la velocidad de enfriado elevada.

Antes del decapado, la chapa es por tanto revestida con una bicapa de óxido constituida:

- por una capa inferior de  $Fe_xO_y$  que resulta del tratamiento previo con vapor y por tanto fácil de decapar, por ejemplo por medio de ácido orgánico de pKa superior a 2 (valor de 298 K);

## ES 2 276 907 T3

- y de una capa superior de óxidos formada por contacto directo con el agua hirviente y cuando tiene lugar el temple, tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , difícil de decapar.

### *Resultados de laboratorio y pruebas industriales*

5

Unas pruebas en línea piloto han sido efectuadas en las condiciones siguientes:

- sección de banda: 0,5 x 250 mm;
- velocidad de banda: aproximadamente 1 m/s;
- banda expuesta durante 1 segundo al vapor de agua y después enfriada a una velocidad de 1.000 a 1500°C/s.

10

El decapado no plantea ningún problema, la superficie final es brillante. Las propiedades de utilización tales como por ejemplo la aptitud para la fosfatación son muy buenas.

15

Unas pruebas industriales han sido practicadas en las condiciones siguientes:

- sección de banda: 0,5 a 1,0 mm x 600 a 1200 mm;
- velocidad de banda: hasta 4 m/s;
- banda expuesta al vapor de agua durante 4 segundos y después enfriada con una velocidad que va hasta 1000°C/s.

20

25

En estas condiciones, el óxido es fino y regular, la conducción de los hornos es satisfactoria, no hay pick-up y el decapado con ácido fórmico, cuya constante de disociación es de 3,8 a 298 K, es fácil y deja un acabado de superficie brillante y apto para los tratamientos ulteriores.

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 276 907 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento térmico en continuo de una chapa de acero, preferentemente de recocido continuo, en el cual se somete dicha chapa a por lo menos una etapa de enfriado que comprende una subetapa de exposición de la chapa directamente al agua en estado líquido, lo que conduce a la formación de una capa de óxido(s) de hierro del tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , **caracterizado** porque el procedimiento comprende al principio del enfriado, previamente a dicha subetapa, cuando la chapa está aún a una temperatura comprendida entre  $400^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , y preferentemente entre  $600^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , una subetapa intermedia en la cual se provoca un contacto directo de dicha chapa con vapor de agua para crear entre la chapa y la capa de óxido(s) citada, una capa intermedia de óxido(s) de hierro  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  de composición especificada y controlada tal que la relación entre los contenidos masivos en elementos [Fe] y [O] de la composición media de óxido  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  esté comprendida entre 3 y 3,5, estando el espesor de dicha capa comprendido entre 10 y 100 nm, y preferentemente entre 20 y 50 nm.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el vapor de agua es mantenido a una temperatura comprendida entre  $100^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el vapor de agua contiene menos de 50 ppm de oxígeno.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque la capa de óxido(s)  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , cuya composición está controlada, es modificada y regulada con precisión variando el tiempo de exposición de la chapa al vapor de agua.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el vapor de agua es creado por un generador de vapor y proyectado sobre la chapa por medio o no de un gas propulsor, teniendo dicho gas propulsor un contenido de oxígeno inferior a 50 ppm.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el vapor de agua es creado en continuo por contacto de la chapa caliente con agua líquida próxima a la evaporación.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la chapa es expuesta al vapor de agua durante una duración que va de 4 a 12 segundos.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la chapa es de acero en alta resistencia mecánica, preferentemente un acero multifásico tal como el acero "TRIP" o de tipo "dual-fases".
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la velocidad de paso de la chapa está comprendida entre 2 y 10 m/s.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el espesor de la chapa esta comprendido entre 0,15 y 2 mm.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la velocidad máxima de enfriado de la chapa después de exposición al vapor de agua esta comprendida entre  $1000$  y  $1500^\circ\text{C}/\text{s}$ .
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque, a continuación de la etapa de enfriado, la chapa es sometida a por lo menos una etapa de sobreenviejamiento en un horno donde es calentada por radiación.
- 50 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la chapa es utilizada sin ser decapada.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque, a continuación de la etapa de enfriado, la chapa es sometida a por lo menos una etapa de decapado.
- 55 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el decapado se realiza por medio de un ácido débil, preferentemente un ácido orgánico de constante disociación pKa superior a 2 (valor de  $298\text{ K}$ ).

60

65