

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 500**

51 Int. Cl.:

**C21D 9/56** (2006.01)

**C21D 9/52** (2006.01)

**C25F 1/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07847161 .2**

96 Fecha de presentación: **14.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2102376**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.09.2009**

54 Título: **Proceso continuo de recocido y decapado**

30 Prioridad:  
**14.11.2006 IT MI20062187**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.05.2012**

73 Titular/es:  
**DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.P.A.  
VIA NAZIONALE 41  
33042 BUTTRIO, IT**

72 Inventor/es:  
**DULCETTI, Alessandro;  
PAVLICEVIC, Milorad;  
ZACCHETTI, Nicoletta;  
PRIMAVERA, Alessandra;  
LUPERI, Stefano;  
LATTANZI, Luca y  
GUANIN, Simone**

74 Agente/Representante:  
**Ruo, Alessandro**

ES 2 380 500 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**

Proceso continuo de recocido y decapado

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un proceso continuo de recocido y decapado de productos laminados planos, específicamente a un proceso de recocido y decapado de flejes de acero inoxidable laminados en frío.

10 **Estado de la técnica**

[0002] El ciclo de producción de las secciones de acero inoxidable laminadas planas contempla diversas etapas de tratamiento mecánico, tales como laminación, etapas de tratamiento térmico, tales como recocido, y etapas de tratamiento de superficies, tales como descalcificación, decapado, pasivación y acabado.

15 [0003] Después del laminado en caliente, primero se recuece el fleje de acero inoxidable para permitir la solubilización de los carburos de cromo y la re-cristalización del material, después se decapa para retirar la calcificación de la superficie y finalmente se lamina en frío para lograr el espesor final exigido. Los tratamientos de recocido y decapado de las secciones laminadas en caliente normalmente se llevan a cabo en líneas continuas de recocido y decapado, que a veces también pueden procesar secciones laminadas en frío. El tratamiento de laminado en frío de los flejes generalmente contempla reducciones en el espesor final de entre 20% y 85% mediante una secuencia de etapas de laminado. La rugosidad final de la superficie de las secciones laminadas en frío está comprendida entre 0,01 y 0,50  $\mu\text{m}$ .

25 [0004] El fleje de acero inoxidable entonces se somete a un ciclo de tratamiento térmico adicional durante el cual se suministran los procesos de re-cristalización y crecimiento de grano, encaminados a otorgar las características mecánicas exigidas, por ejemplo, aquellas contempladas en la norma EN 10088, al producto final.

[0005] Este tratamiento térmico adicional se lleva a cabo:

30 - en hornos que operan en una atmósfera reductora, que contienen mezclas de  $\text{H}_2\text{-N}_2$ , en las denominadas líneas de Recocido Brillante, o simplemente líneas RB para obtener una superficie con un acabado final altamente reflectante, correspondiente a un acabado 2R de acuerdo con la Norma EN10088/1-2, que generalmente tiene un porcentaje de luz reflejada a 60° con respecto al AISI304 superior al 50%, con una rugosidad comprendida entre 0,01 y 0,10  $\mu\text{m}$ ; o en hornos que operan en atmósferas oxidantes en las Líneas Continuas de Recocido y Decapado, o simplemente LCRyD, para obtener una superficie con un acabado final mate, correspondiente a un acabado 2D y 2B de acuerdo con la Norma EN10088/1-2, con un porcentaje de luz reflejada a 60 °C con respecto al AISI304 inferior al 30%. Antes de la sección de tratamiento térmico, las líneas RB siempre incluyen una sección de desengrasado. Dicha sección, que no siempre está presente en las LCRyD, permite eliminar los residuos de aceite de laminado de la superficie de los flejes laminados en frío mediante una secuencia de tratamientos químicos, por ejemplo, con sosa y/o carbonato de potasio y tensioactivos o mediante un tratamiento electrolítico, respaldado por la acción de limpieza y lavado de cepillos. El control del estado de superficie del fleje en la entrada al horno en las líneas RB, con respecto a su rugosidad y al aceite residual, es un prerequisite fundamental para obtener superficies finales con un aspecto homogéneo y altamente reflectante.

[0006] Una sección de enfriado, para enfriar el fleje de la temperatura máxima alcanzada dentro del horno a temperaturas inferiores a 80 °C, siempre está presente inmediatamente después de la sección de dicho tratamiento térmico adicional, tanto en las líneas CRyD como en las líneas RB.

50 [0007] En la sección de enfriado de las LCRyD, normalmente se utilizan refrigeradores de chorro con atmósfera con contenido de aire o preferentemente de  $\text{O}_2$  controlado hasta temperaturas de fleje de aproximadamente 750-650 °C. Luego sigue un enfriamiento intermedio con aire a aproximadamente 250 °C y un enfriamiento final con agua a temperaturas inferiores a 80 °C.

55 [0008] En las líneas RB, el fleje se enfría mediante refrigeradores de chorro con atmósfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  hasta la temperatura final aproximadamente inferior a 100 °C.

60 [0009] En las líneas convencionales, tanto las RB como las LCRyD, la tasa de enfriamiento es mayor de 15-20 °C/s para evitar los fenómenos de precipitación de carburo de cromo en los bordes del grano, lo que causa la sensibilidad del acero a la denominada corrosión intergranular. La introducción del gas de enfriamiento se dimensiona y se ajusta para asegurar también la planaridad exigida para los flejes, especialmente los delgados.

65 [0010] El fleje y su soporte normalmente se transportan mediante sistemas de transporte, generalmente sistemas de rodillos, durante todas las etapas del tratamiento, los cuales entran en contacto con la superficie del fleje. En las líneas RB se evita el contacto del fleje con la superficie de dichos sistemas, especialmente a altas temperaturas,

para evitar defectos en la superficie. Además, en las líneas RB, las restricciones de seguridad derivadas del uso de atmósferas con altas cantidades de H<sub>2</sub>, en las cuales debe evitarse la posibilidad de contacto con el aire, determinan la conveniencia de excluir cualquier sistema de transporte de flejes de tipo rodillo dentro del horno de calentamiento, para imponer de hecho el uso exclusivo de hornos de recocido verticales cerrados para este tipo de proceso.

5 **[0011]** Por lo tanto, las líneas RB normalmente consisten en secciones de calentamiento y enfriamiento desarrolladas verticalmente, donde el fleje se somete a los tratamientos de calentamiento y enfriamiento moviéndose siempre en dirección vertical, sin necesidad de sistemas de transporte y/o soporte en contacto con el fleje a altas temperaturas. Además, a altas temperaturas, las características mecánicas intrínsecas de las secciones laminadas  
10 planas de acero inoxidable, por ejemplo, la tensión elástica de tracción, y de las estructuras metálicas de los hornos en sí limitan la altura máxima que pueden alcanzar las líneas RB y, por lo tanto, la tasa de producción máxima que se puede alcanzar, la cual normalmente no es mayor a 20 toneladas/hora, considerablemente más baja que la de las LCRyD, que normalmente está comprendida entre 50 y 150 toneladas/hora. Por lo tanto, las líneas de Recocido Brillante permiten la obtención de una superficie de fleje con un acabado final de mayor reflectividad que la que se  
15 obtiene con las LCRyD, pero con una tasa de producción menor y costos más elevados con respecto a estas.

**[0012]** El tratamiento térmico de recocido, llevado a cabo en una atmósfera oxidante (LCRyD) causa la formación de una capa de óxidos en la superficie del fleje y una capa de acero decromado por debajo, es decir, de acero sin cromo. Después se retiran ambas capas en la forma apropiada para impartirle las características de superficie  
20 finales exigidas al material. Al tratamiento térmico le sigue una secuencia adicional de tratamiento químico y electroquímico de descalcificación, decapado y pasivación, encaminada a obtener un producto terminado caracterizado por una superficie libre de óxido y, en principios generales, mate, de ahí el nombre "2D" (de acuerdo con la Norma EN 10088), donde la D corresponde a "dull" (mate en inglés).

25 **[0013]** Los sistemas de decapado para las líneas de procesamiento del producto laminado en frío normalmente consisten en una sección de descalcificación, una sección de decapado y una sección de pasivación.

**[0014]** En la sección de descalcificación, la calcificación que se forma durante el proceso de recocido se acondiciona y se elimina de forma parcial, facilitando la intervención de los procesos de eliminación posteriores. Las tecnologías  
30 de descalcificación de flejes laminados en frío normalmente utilizadas son de tipo termoquímico, las cuales utilizan baños salinos oxidantes disueltos, por ejemplo, kolene (una mezcla eutéctica de NaOH, NaNO<sub>3</sub> NaCl) o de tipo electrolítico, las cuales utilizan soluciones neutras de sulfato de sodio y soluciones ácidas. Tanto las tecnologías químicas de baños salinos disueltos como las tecnologías electrolíticas llevan a cabo la oxidación selectiva del cromo presente en el óxido, lo que lo hace soluble en el baño. Un método para obtener dicho tratamiento de  
35 descalcificación de forma electroquímica se describe en la WO02/086199, en donde la densidad de la corriente aplicada y la carga eléctrica específica que se transfiere al fleje están correlacionadas con las características del óxido a ser eliminado.

**[0015]** En la sección química del decapado, la capa de acero decromada, formada durante el recocido se elimina y  
40 la eliminación de la capa de óxido anclada a la misma termina mediante la acción de los baños ácidos con una alta capacidad oxidante y formados por mezclas de ácidos minerales. Los baños más comúnmente utilizados son mezclas de ácidos minerales, tales como: HNO<sub>3</sub>-HF a temperaturas entre 25 y 70 °C y mezclas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF a temperaturas entre 25 y 70 °C, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP1490531.

45 **[0016]** El tratamiento de pasivación final resulta en la formación de la película de pasivación protectora necesaria sobre la superficie del producto terminado. Dicha acción normalmente se obtiene mediante baños con un alto potencial redox cuando no se llevan a cabo al mismo tiempo que el decapado.

**[0017]** En las líneas CRyD, la reacción de la superficie al tratamiento de descalcificación, decapado y  
50 acabado/pasivación depende de las características de la capa de óxido y de la entidad de la capa de acero decromada por debajo. Dichas características están afectadas por el tipo de material, la composición química del acero (el contenido de Cr, Ni, Mn, Si, etc.), el ciclo térmico al que se sometió el fleje (con respecto a la temperatura máxima alcanzada, el tiempo de permanencia a una temperatura determinada, las tasas de calentamiento y enfriamiento) y la composición química de la atmósfera en el horno (concentración de agentes oxidantes O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y  
55 CO<sub>2</sub>).

**[0018]** Se han desarrollado métodos y técnicas para controlar el proceso de recocido para aumentar el potencial de decapado de los productos o para reducir costos y mejorar la calidad de superficie.

60 **[0019]** El documento US4713154 describe un proceso y el aparato relacionado en donde se recuece el fleje en hornos sellados, desarrollados vertical u horizontalmente, en donde la atmósfera está conformada por nitrógeno e hidrógeno con una concentración comprendida entre 3 y 15% para este último, para reducir el espesor de la capa de óxido y favorecer su potencial de decapado.

65 **[0020]** El fleje permanece en dichos hornos durante el tiempo necesario para que ocurra el ciclo de recocido y enfriamiento en su totalidad en atmósfera de N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, siguiendo dicho fleje un camino interno horizontal y/o vertical,

guiado por un complejo sistema de rodillos de soporte. El decapado posterior ocurre en celdas electrolíticas que contienen ácido nítrico.

5 **[0021]** El documento JP5222449 describe un proceso para controlar la estructura y el espesor de la película de óxido que se genera durante el proceso de recocido para mejorar las propiedades de decapado y la calidad de superficie de los aceros inoxidables Fe-Cr o Fe-Cr-Ni laminados en frío. La atmósfera de gas de combustión se controla; específicamente, se fija el contenido de O<sub>2</sub> a valores <1% cuando la temperatura del fleje es <600 °C para aceros Fe-Cr y <800 °C para aceros Fe-Cr-Ni, mientras que a temperaturas <600 °C para aceros Fe-Cr y <800 °C para aceros Fe-Cr-Ni, la concentración de O<sub>2</sub> se fija a valores comprendidos entre 1% y 10% hasta la temperatura máxima de recocido.

15 **[0022]** En los hornos de recocido, los fenómenos de intercambio de calor ocurren principalmente mediante la irradiación entre las paredes del horno y la superficie del fleje laminado; por lo tanto, la tasa de calentamiento de flejes de igual espesor depende de la temperatura del área en dicho segmento del horno. Teniendo en cuenta que normalmente las temperaturas de área del horno no son mayores de 1200-1250 °C y teniendo en cuenta que los valores de emisividad de los flejes de acero inoxidable comprendidos entre 0,25 y 0,45 de acuerdo con el estado de la superficie de entrada, la temperatura, el tipo de acero, etc., el flujo térmico promedio recibido por el fleje normalmente está comprendido entre 10 y 65 kW/m<sup>2</sup> para cada una de las caras del fleje y normalmente no es mayor de 70kW/m<sup>2</sup>. Por lo tanto, la tasa de calentamiento de flejes con un espesor de 1 mm normalmente está comprendida entre 25 y 35 °C/s y no excede 40 °C/s.

25 **[0023]** La atmósfera en los hornos quemadores en la LCRyD se controla/regula principalmente al actuar sobre el soporte de la proporción combustión/combustible ( $\lambda$ ) en los quemadores y que aparece formado por diferentes especies oxidantes: dióxido de carbono, vapor acuoso y cantidades en exceso de oxígeno con respecto a la combustión estequiométrica  $\lambda > 1$ . Normalmente, la proporción  $\lambda$  se fija para obtener un exceso de O<sub>2</sub> igual a 2-5% para aceros inoxidables austeníticos e igual a 4-10% para aceros inoxidables ferríticos.

30 **[0024]** Por ejemplo, un fleje AISI 304 con un espesor de 1 mm, recocido con un ciclo térmico estándar que permite obtener las propiedades mecánicas necesarias (ref. EN10088) con una temperatura máxima de 1110 °C y un tiempo de permanencia de 60 segundos y con un contenido de O<sub>2</sub> en la atmósfera de 3-5%, se caracteriza por una capa de óxido que está comprendida normalmente entre los 300 y los 400 nm, formada por cromo mezclado, hierro, manganeso y óxido de silicio. Específicamente, desde la interfaz con la matriz, el óxido se caracteriza por una primera capa ligeramente enriquecida con Si, seguida de una capa enriquecida con Cr y una capa externa mezclada con Cr y Fe enriquecida con Mn.

35 **[0025]** A modo de desventaja, la eliminación de la capa de óxido y de la capa de acero decromada por debajo, que ocurre en las secciones de descalcificación, decapado y acabado/pasivación debido a la acción de los baños ácidos de decapado, causa un grabado químico en la superficie, lo que determina la pérdida de las características de reflectividad típicas del producto laminado.

40 **[0026]** Además, dicha disolución lleva a la formación de productos de reacciones químicas con un alto impacto medioambiental, tanto en su fase gaseosa, como humos o vapores de baño ácido, como en su fase líquida, como soluciones de tratamiento de tubos de escape y agua contaminada. La cantidades por hora de dichos productos de reacción son directamente proporcionales a la cantidad especificada, por unidad de área, del óxido eliminado y del acero decromado. Por lo tanto, debe haber una sección de tratamiento auxiliar adicional a las secciones de descalcificación, decapado y acabado/pasivación, dedicada a la neutralización/colocación de los antedichos productos de la reacción química, con un aumento en los tiempos y en los costos de producción.

45 **[0027]** Por lo tanto, existe la necesidad de diseñar un proceso de recocido y decapado que permita superar los inconvenientes mencionados anteriormente.

### Sumario de la invención

50 **[0028]** El objeto principal de la presente invención es diseñar un proceso continuo de recocido y decapado para productos laminados en frío, tales como flejes de acero inoxidable, que permita la obtención de un producto con una superficie de alta calidad a altas tasas de producción.

55 **[0029]** Un objeto adicional es diseñar un proceso continuo de recocido y decapado capaz de minimizar el impacto medioambiental, específicamente con respecto a las líneas LCRyD, sin un aumento de costos de planta o de proceso.

60 **[0030]** La presente invención pretende entonces resolver los anteriores problemas con un proceso continuo de recocido y decapado para productos laminados en frío con espesores comprendidos entre 0,3 y 4 mm, con una rugosidad Ra < 0,50  $\mu$ m que consiste en las etapas de la reivindicación 1.

[0031] En la segunda etapa de calentamiento y la etapa de enfriamiento en una realización preferida de este proceso de acuerdo con la invención, los agentes inertes están formados por N<sub>2</sub> y los agentes reductores están formados por H<sub>2</sub>.

5 [0032] A modo de ventaja, el proceso de la presente invención permite obtener productos con superficies de mayor calidad respecto a los que se obtienen con las líneas de recocido y decapado convencionales (LCRyD) y tiende a la calidad de superficie que se obtiene con las Líneas de Recocido Brillante (RB). La reflectividad de la superficie obtenida, medida como el porcentaje de luz reflejada a un ángulo de 60° con respecto a la verticalidad de la superficie, tiende a ser la del material obtenido mediante un proceso RB, por ejemplo por encima del 50% para  
10 aceros de tipo AISI 304 austeníticos.

[0033] La presente invención también permite obtener una ventaja significativa adicional con respecto a la reducción de costos para la producción de flejes con superficies de alta calidad. Ciertamente, dicho proceso tiene una productividad similar con respecto a la de las líneas de tratamiento continuo convencionales y por lo tanto es  
15 considerablemente más alta con respecto a la que se obtiene en las líneas RB debido a las restricciones conocidas relacionadas con el desarrollo vertical.

[0034] Específicamente, el proceso descrito en la presente invención determina la formación, durante la etapa de recocido, de una capa de óxido que presenta:

- un espesor considerablemente menor con respecto al que se obtiene en los procedimientos de recocido convencionales descritos en el estado de la técnica;
- un contenido porcentual de Cr más alto, es decir, una proporción más alta de Cr/Fe en el óxido, con respecto a la que se obtiene en el recocido convencional para facilitar la eliminación durante los tratamientos de  
25 descalcificación electrolítica y termoquímica;
- una capa delgada de acero decromado por debajo para cuya eliminación es suficiente un decapado químico que no ataca a la superficie material, con incidencia negativa en la calidad de superficie.

[0035] La reducción del impacto medioambiental a modo de ventaja se deriva de un menor consumo de ácidos por unidad de área de fleje procesado. Esto ocurre como efecto de la reducción en la cantidad de acero que se disuelve durante la etapa de decapado, donde la capa de óxido y de acero decromado que se elimina es más pequeña con respecto a la que se produce en los procedimientos de recocido convencionales.

[0036] Los aceros inoxidables que pueden tratarse con el proceso de la invención son todos aquellos que se producen como secciones laminadas en frío, incluyendo, por ejemplo:

- aceros austeníticos de tipos AISI 304, 301, 305, 316, 321, 347, 309, 310;
- aceros ferríticos de tipo AISI 430, 409, 439, 441, 444;
- aceros martensíticos de tipo AISI 410, 420;
- aceros dúplex de tipo 2205, 2304.

[0037] Las reivindicaciones dependientes describen las realizaciones preferentes de la invención.

#### Breve descripción del dibujo

45 [0038] Las características y ventajas adicionales de la presente invención serán más obvias en la descripción de las realizaciones preferentes, pero no exclusivas, del proceso de recocido y decapado de flejes de acero inoxidable laminados en frío, ilustrado mediante un ejemplo no limitativo, con la ayuda del dibujo adjunto, en el que:

50 La Fig. 1 muestra la distribución de una planta donde se lleva a cabo el proceso de recocido y decapado de la invención.

#### Descripción de la invención

55 [0039] El proceso objeto de la presente invención se aplica a un producto, un fleje de acero inoxidable laminado en frío con un espesor comprendido entre los 0,3 y los 4 mm con las siguientes características de superficie: rugosidad Ra <0,50 μm y preferentemente Ra <0,10 μm y posiblemente desengrasado.

60 [0040] El proceso continuo de recocido y decapado de productos de acero inoxidable laminados en frío objeto de la presente invención implementa la continuidad e integración de las etapas descritas a continuación, preferentemente comenzando con flejes con las características de rugosidad y limpieza de superficie mencionadas anteriormente.

65 [0041] Las dos primeras etapas del proceso contemplan un tratamiento de recocido térmico para el proceso de recristalización y crecimiento de granos de cristal para obtener las propiedades mecánicas contempladas, por ejemplo, tal como se estipulan en la Norma EN 10088.

**[0042]** A modo de ventaja, mediante una oxidación predeterminada y controlada, dicho tratamiento de recocido causa la formación de una capa de óxido en la superficie del fleje y una capa de acero decromada por debajo, que pueden eliminarse fácilmente mediante un proceso de decapado posterior.

5 **[0043]** Este tratamiento de recocido se lleva a cabo en al menos dos etapas consecutivas, tal como se describe a continuación:

- un primer calentamiento del fleje hasta una temperatura entre 650 °C-1050 °C, de acuerdo con la clase de acero inoxidable que se utilice, llevado a cabo de tal forma que se pueda acondicionar y controlar la nucleación y crecimiento selectivo de un óxido rico en cromo.
- un segundo calentamiento del fleje a la máxima temperatura para finalizar las transformaciones metalúrgicas mencionadas anteriormente.

10  
15 **[0044]** El primer calentamiento produce un óxido apropiado para limitar la oxidación durante la etapa siguiente que puede ser acondicionado/eliminado fácilmente durante los tratamientos de enfriamiento, decapado y acabado posteriores.

20 **[0045]** Los parámetros que controlan esta primera oxidación son el contenido de oxígeno en la atmósfera de recocido, que varía entre 0,5 y 12% y la tasa de calentamiento del fleje, en la que el flujo térmico promedio que el fleje debe recibir en cada cara debe estar comprendido entre 15 y 300 kW/m<sup>2</sup>.

25 **[0046]** De acuerdo con la presente invención, el primer calentamiento del fleje, hasta 650-1050 °C, preferentemente se lleva a cabo para flejes con espesores comprendidos entre 0,8 y 3,5 mm con un flujo térmico promedio recibido en cada una de las caras del fleje entre 120 y 300 kW/m<sup>2</sup> y concentraciones de O<sub>2</sub> entre 0,5% y 5% para favorecer la formación de una capa de óxido que, a modo de ventaja es 30% más delgada que la que se obtiene con los procesos convencionales, hasta la máxima temperatura contemplada para esta etapa del proceso.

30 **[0047]** Para un fleje con un espesor entre 0,3 y 2,0 mm, el primer calentamiento a 650-1050 °C se lleva a cabo mediante un flujo térmico promedio recibido en cada una de las caras del fleje que oscila entre 45 y 175 kW/m<sup>2</sup> y con concentraciones de O<sub>2</sub> entre 0,5% y 5%.

35 **[0048]** Este primer calentamiento puede ocurrir, preferentemente hasta 600 °C, con un flujo térmico promedio recibido en cada una de las caras del fleje comprendido en el intervalo de 150 y 300 kW/m<sup>2</sup>. Este primer calentamiento puede llevarse a cabo mediante una primera sección de calentamiento dotada de sistemas de calentamiento, por ejemplo, constituida por quemadores de tipo convencional y/o sin llama y/o del tipo llama de impacto, también del tipo de auto-recuperación y/o auto-generación, operados con gas natural y/o gas metano y/o LPG y utilizando aire, aire enriquecido u oxígeno puro o mezclas de los mismos como soporte de combustión. El aire se precalienta a una temperatura de 650 °C y/o se enriquece con oxígeno hasta concentraciones de 31% y/o oxígeno puro. Dicha primera sección de calentamiento está preferentemente dotada de materiales refractarios adecuados para la operación continua también a temperaturas de hasta 1500 °C. El contenido de oxígeno en la atmósfera del tratamiento, deseable para efectos del proceso, se asegurará/controlará mediante sistemas de alimentación directa para alimentar el horno a una tasa de flujo controlable, posiblemente con aire enriquecido u oxígeno y preferentemente al controlar la proporción de combustión del quemador. Dichos sistemas de alimentación directa pueden incluir lanzas, ranuras, distribuidores u otros sistemas apropiados. Durante esta etapa de calentamiento, el contenido de O<sub>2</sub> de la atmósfera preferentemente se mide a una distancia de la superficie que oscila entre 50 y 200 mm.

45  
50 **[0049]** La segunda etapa de calentamiento proporciona un control de la reactividad de la atmósfera gaseosa del recocido al actuar en presencia de agentes tales como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y preferentemente al operar en una atmósfera inerte, por ejemplo, N<sub>2</sub>, cuya temperatura de punto de condensación oscila entre -60 y 10 °C o en una atmósfera reductora, por ejemplo, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> cuya temperatura de punto de condensación oscila entre -30 y 10 °C, para condicionar/limitar el crecimiento de la capa de óxido.

55 **[0050]** Dicho segundo calentamiento del fleje se obtiene en una segunda sección de calentamiento especializada, separada fluido-dinámicamente de la primera mediante un sello de gas para impedir la reintroducción del aire externo, dotada de sistemas de calentamiento con resistores eléctricos o tubos radiantes. El contenido de oxígeno de la atmósfera se controla mediante un sistema de alimentación y sistemas de escape para las especies químicas gaseosas de la atmósfera de tratamiento.

60 **[0051]** Una tercera etapa del proceso contempla un enfriamiento a la temperatura ambiente donde la capa de óxido formada durante el recocido y/o la reducción parcial de los óxidos de hierro contenidos en la misma deja de crecer. Esta etapa de enfriamiento se lleva a cabo en presencia de agentes inertes, tales como N<sub>2</sub> y/o agentes reductores H<sub>2</sub>. De acuerdo con la realización preferente de esta invención, el enfriamiento se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera formada por mezclas de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> con concentraciones de H<sub>2</sub> que se encuentran en el intervalo 0-50% con una temperatura de punto de condensación entre -60 °C y 10 °C.

[0052] En una realización particularmente ventajosa en donde se utiliza una atmósfera inerte con N<sub>2</sub>, la temperatura de punto de condensación oscila entre -30 °C y 10 °C.

[0053] En otra solución preferente, el enfriamiento a 550 °C-450 °C ocurre en una atmósfera que contiene mezclas de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> con concentraciones de H<sub>2</sub> que se encuentran en el intervalo 0-50% con una temperatura de punto de condensación entre -60 °C y 10 °C.

[0054] En todos los casos, la sección de enfriamiento está dotada de sistemas para medir y controlar la composición de dicha atmósfera de enfriamiento. Los dispositivos de enfriamiento están sellados si se utiliza H<sub>2</sub>.

[0055] La cuarta etapa del proceso contempla al menos un tratamiento de descalcificación termoquímica mediante el uso de sales disueltas, o un tratamiento de descalcificación electrolítica llevado a cabo de forma apropiada, preferentemente en una solución neutra de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración comprendida entre 130 y 210 g/l y a temperaturas que oscilan entre 40 y 90 °C o en una solución ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración comprendida entre 40 y 150 g/l y a temperaturas comprendidas entre 25 y 50 °C.

[0056] Como alternativa, se puede llevar a cabo un tratamiento de descalcificación electrolítica utilizando soluciones de ácido nítrico con una concentración comprendida entre 30 y 150 g/l y a temperaturas comprendidas entre 30 y 70 °C.

[0057] Con respecto a la capa de óxido específica que se encuentra sobre la superficie del fleje, con respecto a su espesor y a la concentración de óxidos de cromo, dicho tratamiento de descalcificación proporciona una oxidación selectiva del cromo presente en el óxido al hacerlo soluble en el baño que determina preferentemente la completa eliminación de la propia capa. Un método preferible de dicha descalcificación contempla que la corriente eléctrica suministrada y la carga eléctrica correspondiente que se transfiere al fleje depende de:

- las características del óxido a eliminar;
- las características de la planta donde se lleva a cabo la descalcificación (tipo de solución, longitud de los electrodos que polarizan el fleje anódicamente);
- la velocidad a la que se procesa el fleje en la celda.

[0058] Una posible aplicación de dicho proceso contempla el uso de soluciones neutras de sulfato de sodio con una concentración igual a 160 g/l a una temperatura igual a 75 °C y aplicando una densidad de corriente igual a 8 A/dm<sup>2</sup> y a un tratamiento electrolítico posterior en ácido nítrico a 50 °C aplicando una densidad de corriente igual a 6 A/dm<sup>2</sup>.

[0059] La quinta etapa del proceso contempla un posible tratamiento de decapado y/o de pasivación que elimina la capa de óxidos, posiblemente los residuos, luego del tratamiento de descalcificación y posiblemente la capa decromada por debajo.

[0060] De acuerdo con la presente invención, dicho tratamiento se lleva a cabo mediante el uso de soluciones de ácidos minerales y HF, con una concentración de HF comprendida entre 0 y 40 g/l y preferentemente comprendida entre 0 y 15 g/l a una temperatura comprendida entre 25 y 70 °C y preferentemente comprendida entre 30 y 60 °C. Un método preferente de la presente invención es el uso de soluciones en donde el ácido mineral consiste en HNO<sub>3</sub> con una concentración comprendida entre 40 y 200 g/l y preferentemente comprendida entre 100 y 140 g/l. El objeto de la presente invención además incluye procesos en donde el ácido mineral está formado por mezclas de ácidos seleccionados entre HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl con concentraciones respectivas de 20-120 g/l para HNO<sub>3</sub>, 30-140 g/l para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 40-180 g/l para HCl a temperaturas comprendidas entre 25 y 70 °C.

[0061] A modo de ventaja, el último tratamiento, con una agresividad reducida, es tal que no produce un grabado químico marcado en la superficie del fleje y por lo tanto no afecta la reflectividad ni las características de superficie de la propia superficie.

[0062] En el caso de aceros ferríticos, este tratamiento debe utilizarse preferentemente con las soluciones de decapado basadas en ácido nítrico descritas anteriormente pero completamente libres de ácido fluorhídrico, ya sea libre o formando un compuesto, con temperaturas que oscilen entre 25 y 40 °C y preferentemente inferiores a 30 °C.

[0063] Para obtener una completa separación de las diferentes atmósferas presentes en las secciones de calentamiento y enfriamiento, para efectos del proceso y por seguridad, se puede instalar una cámara de separación sellada entre las secciones de calentamiento y enfriamiento. De igual forma, se puede instalar una cámara de separación inmediatamente después de la sección de enfriamiento para impedir el contacto de gases potencialmente inflamables con el aire. Dicha cámara puede estar compuesta de un sifón con agua desmineralizada u otros líquidos, como por ejemplo aceite, o por gas inerte.

[0064] Las secciones principales que componen la plana de recocido y decapado para flejes de acero inoxidable laminados en frío, en donde el proceso innovador que se describe en este documento se lleva a cabo para obtener productos con superficies de alta calidad tendiendo a los que se obtienen actualmente con el proceso RB, a un costo

menor con respecto al proceso RB y con un impacto medio ambiental menor con respecto a las LCRyD, se muestran de forma esquemática en la figura 1. Los numerales de referencia indican las diferentes secciones, en donde el numeral 1 indica la sección de calentamiento del fleje hasta una temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C, el numeral 2 indica la sección de calentamiento del fleje a una temperatura de hasta 650 a 1200 °C, el numeral 3 indica la sección de enfriamiento del fleje a una temperatura comprendida entre 650 °C y la temperatura de la sección de descalcificación termoquímica o electrolítica, el numeral 5 indica la sección de decapado y acabado/pasivación dotada de baños químicos.

**[0065]** La segunda sección de calentamiento 2, donde se contempla el uso de atmósferas libres de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> está dotada de medios de calentamiento, tales como: tubos radiantes; resistores eléctricos y/o inductores y/o calentadores NIR (infrarrojo cercano).

**[0066]** La sección de enfriamiento 3 consiste en uno o más módulos que utilizan atmósferas recíprocamente diferentes que se mantienen separadas.

#### Ejemplo 1

**[0067]** Este ejemplo describe el proceso de recocido y decapado de un fleje de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 304 de un 1 mm de espesor y de 1270 mm de ancho, laminado en frío con una tasa de reducción de 80%, con una rugosidad (Ra) de superficie comprendida entre 0,08 y 0,10 μm y una cantidad de aceite residual ≤ 10 mg/m<sup>2</sup> en el fleje. Dicho fleje ha sido sometido previamente a un proceso de desengrase en solución alcalina. El fleje se procesó a una velocidad de procesamiento de 130 m/min en la planta esquematizada en la figura 1 a una tasa de producción de aproximadamente 78 t/h. De acuerdo con la presente invención, las operaciones se llevaron a cabo en las condiciones siguientes:

- se calentó el fleje a una temperatura de 900 °C en una atmósfera cuyo contenido de oxígeno es igual a 1,5% y un flujo térmico promedio para cada una de las caras del fleje igual a 85 kW/m<sup>2</sup>, correspondiente a una tasa de calentamiento promedio de aproximadamente 40 °C/s. Dicho calentamiento, que dura aproximadamente 22 segundos en total, tiene lugar en un horno cuya temperatura interna alcanza los 1270 °C en promedio. Dicha temperatura se alcanza mediante el uso de quemadores de llama libre que utilizan gas metano como combustible y aire como soporte de combustión, ajustado a una proporción de combustión de 10,5:1 (aire-gas);
- se calentó el fleje en la sección 2 por 30 segundos de 900 °C a la temperatura de 1110 °C en una atmósfera gaseosa compuesta de nitrógeno. El calentamiento tiene lugar en un horno que se calienta mediante resistores eléctricos. La temperatura dentro del horno durante el tratamiento es de 1170 °C;
- una etapa de enfriamiento a una tasa promedio de 20 °C/segundo hasta una temperatura mínima de 80 °C en una atmósfera gaseosa compuesta de nitrógeno con un punto de condensación <10 °C;
- una primera etapa de descalcificación electrolítica en una solución neutra de sulfato de sodio con una concentración de 160 ± 20 g/l;
- una segunda etapa de descalcificación electrolítica en una solución de ácido nítrico con una concentración de 50 g/l a una temperatura de 40 °C;
- una etapa de pasivación con soluciones de ácido nítrico con una concentración de 100 g/l a una temperatura de 40 °C.

**[0068]** Fue posible obtener flejes con una reflectividad de superficie igual a 50% medida a un ángulo de 60 ° en esas condiciones, la cual es mucho más alta que la que se obtiene en flejes del mismo espesor mediante un proceso convencional. Esto se obtiene a una tasa de producción considerablemente más alta que la que se obtiene en plantas de tipo RB (aproximadamente 20 t/h). El balance de consumo por tonelada de acero procesado, con respecto a los ácidos utilizados en la etapa de decapado y pasivación, indicaron una reducción en los mismos ácidos de aproximadamente 60% con respecto a los correspondientes a las LCRyD tradicionales en flejes con el mismo espesor y ancho, a la misma tasa de producción. Además, esto determinó una reducción igualmente considerable de las emisiones de NO<sub>x</sub> de las soluciones de decapado.

**[0069]** Los ensayos micrográficos practicados en muestras de acero, tomadas al final de la etapa de enfriamiento, demostraron la presencia de una capa de óxido con un espesor comprendido entre 80 y 120 nm, considerablemente inferior que la que se obtiene en los ciclos de recocido convencionales en las LCRyD.

#### Ejemplo 2

**[0070]** Este ejemplo describe el proceso de recocido y decapado de un fleje de acero inoxidable ferrítico de tipo AISI 430 de 0,7 mm de espesor y de 1270 mm de ancho, laminado en frío con una tasa de reducción de 75%, con una rugosidad (Ra) de superficie comprendida entre 0,05 y 0,08 μm. El fleje se procesó a una velocidad de procesamiento de 130 m/min a una tasa de producción de aproximadamente 55 t/h. De acuerdo con la presente invención, las operaciones se llevaron a cabo en las condiciones siguientes:

- se calentó el fleje a una temperatura de 720 °C en una atmósfera cuyo contenido de oxígeno es igual a 5% y un flujo térmico promedio para cada una de las caras del fleje igual a 50 kW/m<sup>2</sup>, correspondiente a una tasa de

## ES 2 380 500 T3

calentamiento promedio de aproximadamente 31 °C/s. Dicho calentamiento tiene lugar en un horno calentado mediante quemadores de llama libre que utilizan gas metano como combustible y aire como soporte de combustión, ajustado a una proporción de combustión de 15:1 (aire-gas);

- 5 - se calentó el fleje en la sección 2 durante 30 segundos de 720 °C a la temperatura de 890 °C en una atmósfera gaseosa compuesta de nitrógeno con un punto de condensación de 5 °C a 10 °C. El calentamiento se lleva a cabo mediante tubos radiantes capaces de generar una temperatura de área de 900 °C con una potencia instalada (proporcionada por quemadores de metano/aire) igual a 6,8 MW;
  - una etapa de enfriamiento a una tasa promedio de 20 °C/segundo hasta una temperatura mínima de 80 °C en una atmósfera gaseosa compuesta de nitrógeno (90%-10%) con un punto de condensación <10 °C;
  - 10 - descalcificación electrolítica en una solución neutra de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración de 180 ± 20 g/l a una temperatura de 75 °C;
  - decapado y pasivación con soluciones de ácido nítrico con una concentración de 100 g/l y libras de HF a una temperatura de 30 °C.
- 15 **[0071]** Fue posible obtener flejes con una reflectividad de superficie igual a 49% medida a un ángulo de 60° en esas condiciones, cercana a la que se obtiene en los flejes producidos en plantas RB, que se encuentran en el intervalo de 46-51%, y más alta que la que se obtiene en flejes del mismo espesor mediante un proceso de LCRyD convencional, que se encuentran en un intervalo entre 30-35%. El proceso ha permitido obtener una productividad considerablemente mayor con respecto a la que se obtiene en plantas de tipo RB, la cual asciende a 20 t/h
- 20 aproximadamente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso continuo de recocido y decapado para productos de acero inoxidable laminados planos con espesores comprendidos entre 0,3 y 4 mm, con rugosidad de superficie  $Ra < 0,50 \mu\text{m}$ , que consiste en las siguientes etapas:
- una primera etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C mediante un flujo térmico promedio que oscila entre 15 y 300  $\text{kW/m}^2$ , recibido en cada cara del fleje, en una primera atmósfera con un contenido de oxígeno entre 0,5 y 12%, suministrado en una primera sección de calentamiento (1) mediante quemadores que utilizan gas metano y/o gas natural y/o LPG como combustible y que utilizan aire y/o aire precalentado hasta la temperatura de 650 °C y/o aire enriquecido con oxígeno hasta una concentración de 31% y/o oxígeno puro como soporte de combustión;
  - una segunda etapa de calentamiento que dura entre 10 y 200 segundos a una temperatura que oscila entre 650 y 1200 °C en una segunda atmósfera de agentes inertes, diferente al respecto de la primera atmósfera. Dicha atmósfera se suministra en una segunda sección de calentamiento (2), separada de la primera sección de calentamiento (1);
  - al menos una etapa de enfriamiento a temperaturas que se encuentran en el intervalo de los 650 °C hasta la temperatura ambiente en presencia de agentes inertes y/o agentes reductores;
  - al menos una etapa de descalcificación termoquímica o electrolítica.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los agentes inertes de la segunda etapa de calentamiento son  $\text{N}_2$ .
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la segunda atmósfera también se suministra con agentes reductores.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dichos agentes reductores son  $\text{H}_2$ .
5. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que después de dicha al menos una etapa de enfriamiento se proporciona una etapa de decapado y/o pasivación mediante la utilización de baños de decapado formados por soluciones de ácido mineral.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los agentes inertes en la etapa de enfriamiento son  $\text{N}_2$  y los agentes reductores son  $\text{H}_2$ .
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera etapa de calentamiento para flejes con espesores comprendidos entre 0,3 y 2,0 mm tiene lugar mediante un flujo térmico promedio recibido en cada una de las caras del fleje en un intervalo comprendido entre 45 y 175  $\text{kW/m}^2$  y concentraciones de  $\text{O}_2$  entre 0,5% y 5%, o para flejes con espesores comprendidos entre 0,8 y 3,5 mm, teniendo lugar la primera etapa de calentamiento mediante un flujo térmico promedio recibido en cada una de las caras del fleje en un intervalo de 120 a 300  $\text{kW/m}^2$  y concentraciones de  $\text{O}_2$  de 0,5% a 5%.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la primera etapa de calentamiento hasta la temperatura de 600 °C, el flujo térmico promedio recibido en cada una de las caras del fleje está comprendido entre 150 y 300  $\text{kW/m}^2$ .
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la segunda etapa de calentamiento se lleva a cabo en una atmósfera que contiene mezclas de  $\text{N}_2\text{H}_2$ , cuya temperatura de punto de condensación oscila entre -30 y 10 °C.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la segunda etapa de calentamiento se lleva a cabo en una atmósfera que contiene  $\text{N}_2$  cuya temperatura de punto de condensación oscila entre -60 y 10 °C.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la etapa de enfriamiento se lleva a cabo en una atmósfera que contiene  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ , con concentraciones de  $\text{H}_2$  comprendidas en el intervalo de 0-50%, con una temperatura de punto de condensación entre -60 °C y 10 °C.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de enfriamiento se lleva a cabo en una atmósfera que contiene  $\text{N}_2$  como agente inerte con una temperatura de punto de condensación entre -30 °C y 10 °C.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la etapa de enfriamiento se lleva a cabo para llegar a temperaturas que se encuentran en el intervalo de 550 a 450 °C y en el que la descalcificación termoquímica tiene lugar mediante el uso de sales disueltas.
14. Un dispositivo para la implementación de un proceso continuo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores que comprende:

- 5 - una primera sección de calentamiento (1) dotada de quemadores para calentar dicha primera sección que utilizan gas metano y/o gas natural y/o LPG como combustible y que utilizan aire y/o aire precalentado hasta la temperatura de 650 °C y/o aire enriquecido con oxígeno hasta una concentración de 31% y/o oxígeno puro como soporte de combustión, adaptada para calentar el fleje hasta una temperatura comprendida entre 650 y 1050 °C mediante un flujo térmico promedio comprendido entre 15 y 300 kW/m<sup>2</sup> que se introduce sobre el fleje, en una primera atmósfera con contenido de oxígeno entre 0,5 y 12%;
- 10 - una segunda sección de calentamiento (2) fluido-dinámicamente separada de la primera sección de calentamiento (1), adaptada para calentar el fleje entre 10 y 200 segundos hasta una temperatura comprendida entre 650 y 1200 °C en una segunda atmósfera de agentes inertes, diferente con respecto de la primera atmósfera;
- 10 - al menos una sección de enfriamiento (3), adaptada para enfriar el fleje de temperaturas comprendidas en el intervalo de 650 °C hasta la temperatura ambiente en presencia de agentes inertes y/o agentes reductores;
- una o más secciones de descalcificación termoquímica o electrolítica (4).
- 15 **15.** Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 14, en el que después de dicha una o más secciones de descalcificación termoquímica o electrolítica (4) se suministra una sección de decapado y pasivación (5) dotada con baños de decapado que contienen soluciones de ácidos minerales y HF, con una concentración de HF comprendida entre 0 y 40 g/l a una temperatura entre 25 y 70 °C.
- 20 **16.** Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la primera sección de calentamiento está dotada de hornos en los que se utilizan los siguientes tipos de quemadores, también en conjunto, para asegurar los flujos térmicos contemplados:
- 25 quemadores de auto-regeneración;  
quemadores de auto-recuperación;  
quemadores de llama de impacto de alta convección de cambio.
- 30 **17.** Un dispositivo de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la segunda sección de calentamiento se implementa mediante la utilización de medios de calentamiento, tales como tubos radiantes; resistores eléctricos y/o inductores y/o calentadores NIR (infrarrojo cercano);
- 30 y en el que la sección de enfriamiento consiste en uno o más módulos que utilizan atmósferas diferentes de forma recíproca y las mantienen separadas.
- 35

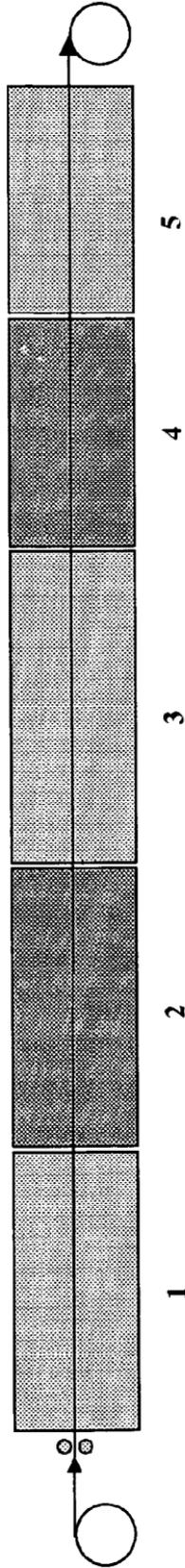


Figura 1