

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 780**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 2/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/02</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/06</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/46</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/20</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/40</b>	(2006.01)
<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2013 PCT/IB2013/050987**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122500**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2013 E 13711970 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2954084**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una lámina de aleación ferrosa de rodadura y línea de tratamiento para su implementación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.02.2021**

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)  
24-26 Boulevard d'Avranches  
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**LARNICOL, MAÏWENN, TIFENN, SOAZIG;  
BORDIGNON, MICHEL, ROGER, LOUIS;  
VANDEN EYNDE, XAVIER, MARC, JACQUES,  
EDMOND,ROBERT;  
FARINHA, ANA, ISABEL;  
GERKENS, PASCAL;  
NOVILLE, JEAN-FRANÇOIS y  
SMAL, JULIEN, CHRISTOPHER, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 805 780 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 tratamiento de una lámina de aleación ferrosa de rodadura y línea de tratamiento para su implementación

5

**[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de la superficie de tiras de aleación ferrosa, como las tiras de acero, por ejemplo en vista de su recubrimiento por galvanización, la aleación ferrosa tiene un contenido significativo en elementos fácilmente oxidados.

10 **[0002]** El recubrimiento metálico de las tiras de acero por inmersión en caliente se realiza generalmente mediante un procedimiento que comprende esencialmente las siguientes etapas:

- recocido de una tira de acero de rodadura en un horno bajo una atmósfera inerte o reductora, para evitar una oxidación de la superficie de la tira;

15 - sumergir la tira de rodadura en un recipiente que contiene un baño de metal o de una aleación de metal en estado líquido; de modo que la tira se recubra con metal/aleación de metal a medida que sale del baño.

- después de la salida de la tira del baño líquido, limpiar la capa de metal/aleación metálica proyectando un gas sobre su superficie, para garantizar que la capa tenga un espesor uniforme y regular.

20 **[0003]** El calentamiento de la tira durante su etapa de recocido, antes de entrar en el baño de metal (en las siguientes partes de la memoria descriptiva, debe entenderse que cuando se habla del "baño de metal" o "capa de metal", cualquier baño de aleación de metal y las capas de aleación de metal correspondientes tales como la aleación de Al/Al o la aleación de Zn/Zn también estarán comprendidas por esta expresión) generalmente se lleva a cabo en un horno de recocido de fuego directo o un horno de recocido de tubo radiante. Sin embargo, el uso de estos hornos  
25 para calentar la lámina puede conducir a la formación de óxidos en las superficies de la lámina, que a continuación deben eliminarse mediante decapado adicional y/o etapas de granallado antes del recubrimiento. Si no es así, la humectabilidad del metal líquido en la superficie de la lámina de acero es insuficiente, lo que induce particularmente puntos descubiertos en la superficie del acero.

30 **[0004]** Este inconveniente se produce particularmente cuando la composición de tira incluye cantidades significativas de elementos fácilmente oxidados como Si, Mn, Al, Cr, B, P y así sucesivamente.

**[0005]** Se puede considerar que el contenido sobre el cual se puede producir este inconveniente es de aproximadamente 0,5 % en peso para Si, Mn, Al, P y Cr, y 5 ppm para B, si estos elementos se toman aisladamente.

35 Pero estos límites pueden ser sensiblemente más bajos cuando varios de estos elementos están presentes en el acero. Por ejemplo, un acero endurecible al horno libre de intersticios con 0,2 % de Mn, 0,02 % de Si y 5 ppm de B ya puede experimentar tales problemas de humectación, debido a la presencia de B que se difunde rápidamente hasta la superficie de la tira y hace que el óxido de Mn y Si precipite como películas continuas, lo que conduce a una mala humectación, en lugar de como nódulos que no serían demasiado perjudiciales para las propiedades de humectación.

40

**[0006]** En términos generales, este riesgo de mala humectación por metal líquido también se cumple en todos los aceros de alta resistencia, ya que comprenden al menos uno de dichos elementos, como aceros de doble fase, aceros TRIP (Transformation Induced Plasticity; en español, plasticidad inducida por transformación), aceros TWIP (TWining-Induced Plasticity; en español, plasticidad inducida por maclaje), aceros eléctricos y así sucesivamente. Para  
45 los aceros de doble fase, la cantidad de Mn es generalmente inferior al 3 % en peso, con la adición de Cr, Si o Al en una cantidad generalmente inferior al 1 % en peso. Para los aceros TRIP, la cantidad de Mn es generalmente inferior al 2 % en peso asociado con un máximo del 2 % en peso de Si o Al. Para el acero TWIP, la cantidad de Mn puede ser tan alta como 25 % en peso, asociada con Al o Si (máximo del 3 % en peso).

50 **[0007]** Los aceros de baja densidad que contienen particularmente Al y/o Si en grandes cantidades (hasta un 10 % en peso) también son sensibles a este fenómeno, así como, por ejemplo, los aceros inoxidables de alto Cr para tratamientos térmicos.

**[0008]** El objetivo de la invención es proporcionar a los fabricantes de acero un procedimiento que mejoraría la  
55 adhesión del recubrimiento metálico o de aleación metálica en tiras de acero que contienen cantidades significativas de elementos fácilmente oxidables.

**[0009]** Con este fin, la invención es un procedimiento de tratamiento de una lámina de aleación ferrosa en  
60 circulación que contiene al menos un elemento fácilmente oxidado, que comprende una etapa de inmersión de dicha lámina en un baño de óxidos fundidos, donde:

- dicho elemento fácilmente oxidable es al menos un elemento elegido entre Si, Mn, Al, Cr, B, P;
- dicho baño de óxidos fundidos tiene una viscosidad de entre  $0,3 \cdot 10^{-3}$  Pa.s y  $3 \cdot 10^{-1}$  Pa.s, la superficie de dicho baño está en contacto con una atmósfera no oxidante, y dichos óxidos fundidos son inertes al hierro;

65

- el tiempo de permanencia de dicha lámina de rodadura en dicho baño es de al menos 1 s;

- se eliminan los residuos de óxidos que quedan en las superficies de dicha lámina a la salida del baño.

**[0010]** La lámina de rodadura puede, entonces, sumergirse en un baño de recubrimiento de metal fundido o aleación metálica.

5

**[0011]** El tiempo de permanencia de dicha lámina de rodadura en dicho baño de óxidos fundidos puede ser de entre 1 y 10 s.

**[0012]** Antes de la entrada de la lámina en el baño de óxidos fundidos, la lámina puede someterse a un tratamiento térmico.

10

**[0013]** La composición del baño de óxidos fundidos puede consistir en:

- 45 % p ≤ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 90 % p;
- 10 % p ≤ Li<sub>2</sub>O ≤ 45 % p;
- y, opcionalmente, entre 0,1 % y 20 % de uno o varios de Na<sub>2</sub>O, CaO, K<sub>2</sub>O.

15

**[0014]** Dicho baño de recubrimiento puede ser un baño de Zn fundido o aleación de Zn.

**[0015]** La invención es también una línea de tratamiento de una lámina de aleación ferrosa para implementar dicho procedimiento de tratamiento, que comprende :

20

- un baño de óxidos fundidos que tiene una viscosidad de entre 0,3.10<sup>-3</sup> y 3.10<sup>-1</sup> Pa.s, la superficie de dicho baño está en contacto con una atmósfera no oxidante, dichos óxidos fundidos son inertes al hierro y
- medios para eliminar los residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa a la salida de dicho baño de óxidos fundidos.

25

**[0016]** Puede comprender medios para calentar la lámina de aleación ferrosa, ubicada aguas arriba del baño de óxidos fundidos.

30

**[0017]** Puede comprender medios para recubrir la lámina de aleación ferrosa con un metal fundido o aleación metálica, ubicados aguas abajo del baño de óxidos fundidos.

**[0018]** Dicho metal fundido o aleación metálica puede ser Zn o aleación de Zn.

35

**[0019]** Los medios para eliminar los residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa a la salida de dicho baño pueden incluir boquillas que proyectan un gas sobre la superficie de la lámina.

**[0020]** Los medios para eliminar los residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa a la salida de dicho baño incluyen medios de enfriamiento para la lámina.

40

**[0021]** Los medios para eliminar los residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa a la salida de dicho baño pueden incluir dispositivos mecánicos.

45

**[0022]** Tal como lo ha entendido el lector, la invención se basa en la inmersión, al menos durante un tiempo muy breve, de un orden de magnitud de 1 a 5 segundos, de la lámina de rodadura, que contiene elementos oxidables elegidos entre Si, Mn, Al, Cr, B, P a niveles significativos, en un baño de óxidos fundidos que tiene una viscosidad en un intervalo predefinido. Estos óxidos fundidos se combinan con los óxidos presentes en la superficie de la lámina y los eliminan de la superficie.

50

**[0023]** Cuando la lámina sale del baño, está casi libre de cualquier óxido que no sean algunas gotitas de óxidos del baño, que se pueden quitar fácilmente a través de cualquier medio adecuado, tal como un tratamiento mecánico o una operación de soplado de gas. Esto se debe al hecho de que la viscosidad de los óxidos fundidos se regula a un nivel muy bajo, a través de la selección de la composición adecuada y las temperaturas del baño, y solo una cantidad muy pequeña de óxidos fundidos es retirada del baño por la superficie de la tira. Las superficies de la lámina son muy limpias por lo que están perfectamente preparadas para someterse a un procedimiento de recubrimiento como una galvanización, preferentemente en la misma línea de tratamiento.

55

**[0024]** Entre su salida del baño de óxidos fundidos y su penetración en el baño de recubrimiento, es necesario proteger la lámina de rodadura de la atmósfera ambiente, para evitar una reoxidación de su superficie. Con este fin, la lámina puede, por ejemplo, pasar en un manguito protector lleno de una atmósfera no oxidante o reductora para el hierro entre los dos baños.

60

**[0025]** El procedimiento de la invención también puede tener otras funciones, al menos en algunas

65

configuraciones. En particular, puede reemplazar la operación de recocido convencional en un horno al permitir que la lámina permanezca durante más tiempo en el baño de óxidos fundidos. Con este fin, la duración de la permanencia de la lámina de rodadura a través de los óxidos fundidos debe fijarse en un valor alto, por ejemplo, en un orden de magnitud de 10 a 60 s. Otra ventaja de este tratamiento en óxidos líquidos es que permite obtener una muy buena  
5 homogeneidad de temperatura a lo largo de la anchura y longitud de la tira, lo que es de suma importancia para los aceros de alta resistencia.

**[0026]** Debe tenerse en cuenta que el pasaje de la lámina en el baño de óxidos fundidos durante 1 a 5 s generalmente no es suficiente para modificar sensiblemente la estructura de acero de una manera que permita obtener  
10 una alta resistencia mecánica. En ese caso, el procedimiento se realiza para garantizar la eliminación de la capa de óxido solamente, después de un recocido convencional, dejando que la lámina de rodadura pase por el baño de óxidos fundidos durante unos pocos segundos solamente.

**[0027]** Cuando la eliminación de óxidos según la invención se realiza después de una etapa de recocido  
15 convencional, se ha visto que el punto de rocío de la atmósfera de recocido no tiene influencia particular en la eficiencia de la eliminación de óxido por el baño de óxidos fundidos. Por lo tanto, la invención, cuando se utiliza después de una etapa de recocido convencional, permite el uso de condiciones de recocido menos estrictas de lo habitual, en caso de que la superficie de la tira se pueda oxidar fuertemente durante el recocido.

**[0028]** La invención se entenderá mejor gracias a la siguiente descripción, que se refiere a las figuras adjuntas:

- la figura 1, que muestra un ejemplo de una línea de tratamiento que incluye operaciones de recubrimiento, que se puede utilizar para implementar la invención;
- la figura 2, que muestra un perfil de profundidad de la espectrometría de emisión óptica de descarga luminosa  
25 (GDOES, por sus siglas en inglés), realizado antes y después de sumergir un acero TWIP en un baño de óxido a 800 °C durante 1, 3, 10 o 30 segundos,
- la figura 3, que muestra un perfil de profundidad GDOES realizado antes y después de sumergir el mismo acero TWIP que el de la figura 2, en un baño de óxido a 700 °C durante 1, 3, 10 o 30 segundos.

**[0029]** Como se ilustra en la figura 1, una lámina de acero laminada en frío 1, que contiene cantidades significativas de elementos fácilmente oxidables como se dijo anteriormente, pasa continuamente a través de los diferentes módulos de la línea y es movida por un grupo de rodillos de transporte 2. Esta lámina laminada en frío atraviesa a continuación un horno 3 colocado bajo una atmósfera no oxidante o reductora, como argón puro, nitrógeno puro o una mezcla de uno de estos gases con hidrógeno. Este horno 3 puede tener dos funciones.  
30

**[0030]** La primera función, que es la más clásica ya que se cumple en todos los hornos de recocido continuo en líneas de galvanización, es realizar un recocido de la lámina de rodadura 1, llevándola a una temperatura que permita este tratamiento térmico, y que puede ser de hasta 900 °C para un acero al carbono, o 1100 °C para un acero inoxidable, durante un período de tiempo suficiente para que este tratamiento térmico se realice en todo el espesor de  
40 la lámina. En términos más generales, la duración de este periodo de tiempo es de 60 s para un acero al carbono y algunos segundos para un acero inoxidable. Depende principalmente de la temperatura de la lámina por alcanzar y de la velocidad de la lámina 1. En caso necesario, el horno 3 podrá ir seguido de un dispositivo de refrigeración que fije la temperatura de la lámina 1 en un valor conveniente para su entrada en el baño de óxidos fundidos 6.

**[0031]** La segunda función posible de este horno 3 es simplemente calentar la lámina 1 a una temperatura que sea compatible con la siguiente etapa del tratamiento, como se verá más adelante, sin tener en cuenta la realización de un tratamiento metalúrgico particular en la lámina 1.

**[0032]** A continuación, la lámina de acero 1 cruza un módulo de limpieza de superficies 4. Este módulo de  
50 limpieza 4 comprende un recipiente 5 que contiene un baño 6 de óxidos fundidos que son inertes al hierro. En otras palabras, estos óxidos no reaccionan químicamente con las superficies metálicas de la lámina 1. El baño de óxidos fundidos solo disuelve los óxidos presentes en la superficie antes de sumergirse en ella.

**[0033]** En esta realización, el baño 6 tiene una temperatura  $T_B$  igual o superior a la temperatura  $T_S$  de la lámina de acero 1 cuando entra en el baño 6, y tiene una viscosidad a esta temperatura  $T_B$  de entre  $0,3 \cdot 10^{-3}$  Pa.s y  $3 \cdot 10^{-1}$  Pa.s. La temperatura  $T_B$  del baño 6 se establece entre 600 y 900 °C, y preferentemente entre 700 °C y 800 °C. El baño 6 se mantiene a dicha temperatura  $T_B$  por medios de calentamiento (no mostrados) tales como medios de calentamiento por inducción o intercambiadores de calor asociados con una bomba de circulación.

**[0034]** En términos generales, la temperatura del baño generalmente se encuentra entre 600 y 1100 °C, con una limitación superior a la temperatura en la que el baño de óxidos fundidos comienza a evaporarse.

**[0035]** La composición del baño 6 consiste, por ejemplo, en entre 45 % y 90 % en peso de  $B_2O_3$  (límites incluidos, como para todos los demás contenidos), entre 10 % y 45 % en peso de  $Li_2O$  y, opcionalmente, un contenido  
65 total de entre 0,1 % y 20 % de uno o varios óxidos entre  $Na_2O$ ,  $CaO$  y  $K_2O$ . La composición del baño 6 se elige en

relación con la temperatura de baño deseada, para obtener la viscosidad del baño compatible con la invención.

**[0036]**  $B_2O_3$  se funde a baja temperatura (460°C), pero su viscosidad en estado líquido es muy alta. Por lo tanto, la viscosidad del baño disminuye por la adición de principalmente  $Li_2O$ , y posiblemente también de  $Na_2O$  y/o los otros óxidos citados anteriormente. Se prefiere  $Li_2O$  porque este óxido es muy estable y no será reducido por ningún elemento de aleación del acero. Además,  $Na_2O$  aumenta fuertemente la naturaleza higroscópica de los óxidos solidificados, lo que hace que el material sea más difícil de manipular.

**[0037]** Por ejemplo, una mezcla de  $Li_2O-B_2O_3$  50/50 % en peso se derrite a 650 °C (su composición es cercana a la eutéctica de la mezcla, que está a  $Li_2O-B_2O_3$  47-53 % en peso y 33 %-67 % en moles, y tiene una viscosidad de  $0,3 \cdot 10^{-3}$  Pa.s o menos a temperaturas de 665 °C o más. Si se requiere una temperatura más baja para implementar ventajosamente el procedimiento de la invención (por ejemplo, porque una temperatura más baja consume menos energía), se puede añadir  $Na_2O$ ,  $CaO$  o  $K_2O$  en las cantidades mencionadas anteriormente. Esto permite tener la viscosidad requerida para el baño 6 a una temperatura de entre 600 y 680 °C. Si la temperatura del baño se establece en un valor relativamente alto (hasta 900 °C, por ejemplo), a menudo es suficiente tener un contenido de  $Na_2O$  del 10 % o inferior, según el equilibrio entre el contenido de  $B_2O_3$  y  $Li_2O$ .

**[0038]** El tiempo de permanencia de la lámina en el baño de óxidos fundidos 6 depende, por supuesto, de la velocidad de funcionamiento de la lámina 1 y de la geometría del recipiente 5. Puede ser tan bajo como 1 s, como lo demuestran los estudios experimentales, si la cantidad de óxidos que deben eliminarse de las superficies de la lámina 1 no es demasiado alta, y si estos óxidos no son muy adherentes a la lámina 1. Tiempos de residencia más altos, entre 1 y 10 s, pueden ser útiles para obtener con mayor seguridad una limpieza completa de la lámina 1, y se pueden obtener, por ejemplo, mediante una regulación de la longitud de inmersión dentro del crisol.

**[0039]** No existe límite superior para el tiempo de permanencia necesario para limpiar las superficies de la lámina 1. En términos más generales, no será útil tener un tiempo de permanencia superior a 5 s, si la limpieza de las superficies de la lámina es la única función del baño de óxidos fundidos 6. Si la función del baño de óxidos fundidos (5) también es realizar un tratamiento térmico en la lámina (1), el tiempo de permanencia puede ser sensiblemente mayor, por ejemplo 30 s o 1 min.

**[0040]** El baño 6 se coloca bajo una atmósfera no oxidante para hierro, compuesta, por ejemplo, de gases  $N_2$  y  $H_2$  (por ejemplo,  $N_2 + 1\%$  de  $H_2$ ). Preferentemente, el baño 6 se agita mediante medios de agitación (no mostrados) tales como medios de burbujeo o cualquier otro dispositivo de agitación conocido.

**[0041]** Después del módulo de limpieza 4, la lámina de acero 1 pasa a través de un módulo de limpieza 7, en el que se eliminan los óxidos fundidos residuales que permanecen en las superficies de la lámina de acero 1. Estos óxidos fundidos residuales pueden eliminarse fácil y rápidamente de las superficies, gracias a la no reactividad de la tira con los óxidos fundidos y gracias al valor de viscosidad específica  $\eta$  del baño 6, y esta etapa no ralentiza la producción. Dicho módulo de limpieza 7 puede incluir cualquier medio adecuado, tal como una o varias boquillas de gas 8, y/o cepillos, o cualquier otro medio que permita la eliminación de las gotitas de óxidos fundidos o solidificados restantes de las superficies de la lámina de acero 1. Si los óxidos se eliminan por soplado de gas, el gas es preferentemente caliente (550 °C al menos) para evitar una solidificación de las gotitas de óxidos que dificultaría su eliminación por soplado de gas. Si las gotitas de óxidos ya están solidificadas, un cepillado realizado a una temperatura alta (450-550 °C) es óptimo.

**[0042]** La lámina de acero 1, entonces, pasa a través de un módulo de recubrimiento 9, tal como un módulo de galvanización donde la lámina de acero 1 se sumerge en un baño 10 de zinc fundido o aleación de zinc, como se conoce clásicamente.

**[0043]** Desde su entrada en el horno 3 hasta su entrada en el baño de recubrimiento 10, la lámina de acero 1 se coloca bajo una atmósfera no oxidante mediante una o varias bocas 14 en las que se mantiene una atmósfera neutra ( $N_2$ ) o reductora ( $N_2-H_2$ ).

**[0044]** Si la temperatura  $T_s$  de la lámina de acero 1 a medida que entra en el baño de galvanización 10 es demasiado alta para garantizar una buena adhesión del recubrimiento de zinc, la lámina de acero 1 puede pasar opcionalmente a través de un módulo de enfriamiento 11 colocado antes del módulo de recubrimiento 9. En el ejemplo que se muestra en la figura 1, este módulo de enfriamiento 11 se establece justo después del módulo de limpieza 7, pero podría colocarse más cerca del módulo de recubrimiento 9. Colocar el módulo de enfriamiento 11 relativamente lejos del módulo de recubrimiento 9 permite colocar fácilmente entre ellos un conjunto de cepillos 12, lo que puede eliminar las últimas trazas de óxidos solidificados que podrían quedar de las superficies de la lámina 1. Este módulo de enfriamiento puede incluir, por ejemplo, boquillas que proyectan agua en la lámina de acero 1, o puede ser cualquier módulo de enfriamiento comúnmente utilizado en líneas de inmersión en caliente clásicas. El módulo de enfriamiento 11, si está presente, debe ajustar la lámina 1 a una temperatura que sea compatible con un buen rendimiento de la operación de recubrimiento. Cuando la lámina 1 entra en el baño de recubrimiento 10, su temperatura no debe ser demasiado alta, para no dañar la adhesión del recubrimiento Zn, y no debe ser demasiado baja para no enfriar

excesivamente el baño de recubrimiento 10. En términos más generales, esta temperatura se puede establecer en aproximadamente 10-20 °C por encima de la temperatura del baño de recubrimiento.

5 **[0045]** Después de su salida del baño de recubrimiento 10, la lámina 1, como se conoce en la materia, es tratada por un dispositivo 13 (tal como un dispositivo de soplado de gas) que establece el espesor de la capa de recubrimiento.

10 **[0046]** La etapa de galvanización, en el ejemplo descrito, se realiza en la misma línea de tratamiento que la limpieza de la lámina 1. Pero sería concebible realizarla en una línea separada, siempre que se evite cuidadosamente una reoxidación de las superficies de la lámina 1 antes de la galvanización (o cualquier otro tipo de operación de recubrimiento).

15 **[0047]** En el baño 6, los óxidos fundidos se combinan con los óxidos que permanecen en las superficies de la lámina 1, y se retiran de las superficies, según la invención.

20 **[0048]** La Figura 2 muestra que el óxido de Mn, que crece en la superficie de un acero TWIP que contiene 20 % de Mn (área gris debajo de la línea punteada), durante el recocido en un horno de tubo radiante que contiene N<sub>2</sub> + 5 % de H<sub>2</sub> + 0,04 de % H<sub>2</sub>O, se elimina completamente después de una inmersión breve de 1 segundo en un baño de óxido de referencia a 800°C que contiene 50 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 50 % de Li<sub>2</sub>O. Los tiempos de inmersión más largos no afectan la química de la superficie.

**[0049]** La composición de acero TWIP utilizada para dicho ensayo incluye 23 % de Mn.

25 **[0050]** La figura 3 muestra que se realiza la misma observación si la temperatura del baño de óxido se mantiene a 700 °C, todas las condiciones de ensayo son idénticas al ensayo de la figura 2.

**[0051]** En una segunda realización de la invención, el horno 3 puede suprimirse, y la operación de recocido generalmente realizada tiene lugar en el propio baño de óxidos fundidos, si:

30 - la temperatura del baño se fija en un valor que permite obtener las transformaciones metalúrgicas requeridas por el recocido;  
- y el tiempo de permanencia de la lámina 1 en el baño 6 es lo suficientemente alto como para obtener estas transformaciones metalúrgicas; desde unos pocos segundos hasta, por ejemplo, 30 o 60 s; estas duraciones son a menudo suficientes para este fin, dependiendo de la composición y espesor de la lámina, y de la cinética de la  
35 transformación metalúrgica deseada.

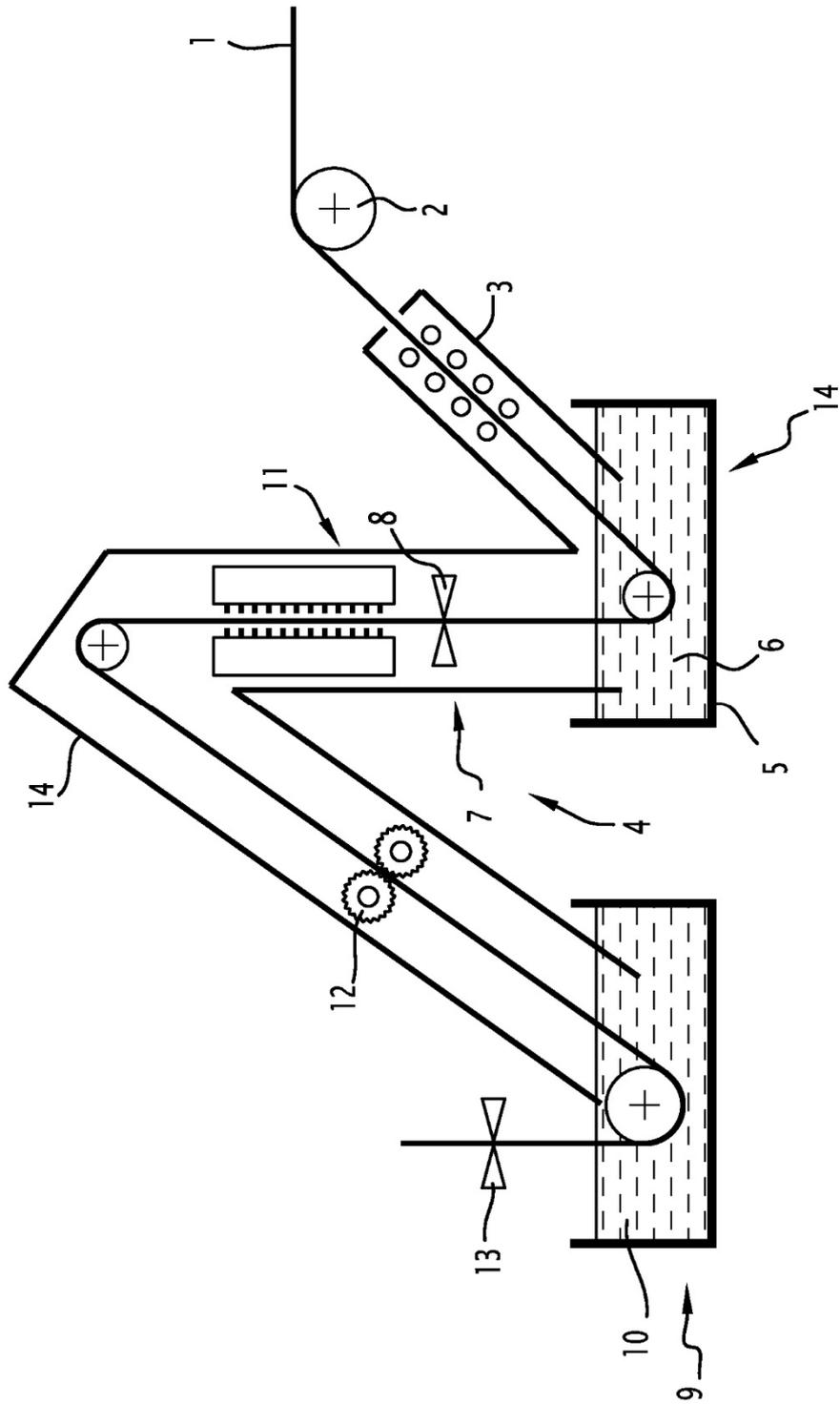
**[0052]** Además, se puede realizar un primer tratamiento térmico en el horno 3, y se puede realizar un segundo tratamiento a una temperatura igual o diferente en el baño de óxidos fundidos 5.

40 **[0053]** La invención es particularmente eficiente en las siguientes clases de aceros, que contienen elementos fácilmente oxidados en cantidades significativas:

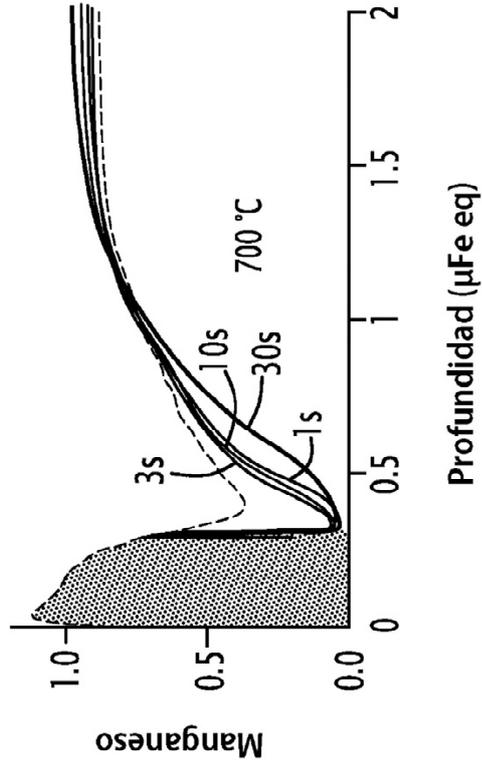
- aceros sin intersticios, que pueden contener hasta un 0,1 % en peso de Ti;  
- aceros de doble fase, tales como los aceros DP 500 hasta DP 1500, que pueden contener aproximadamente  
45 hasta un 3 % en peso de Mn en asociación con hasta un 1 % en peso de Si, Cr y/o Al;  
- aceros TRIP, como el acero TRIP 780, que contiene, por ejemplo, aproximadamente el 1,6 % en peso de Mn y el 1,5 % en peso de Si;  
- aceros TRIP o de doble fase que contienen P;  
- aceros TWIP que tienen un contenido muy alto en Mn (normalmente 17-25 % en peso),  
50 - aceros de baja densidad, como los aceros Fe-Al, que pueden contener, por ejemplo, hasta un 10 % en peso de Al;  
- aceros inoxidables, que tienen un contenido muy alto de cromo (típicamente 13-25 % en peso), asociados con otros elementos de aleación (Si, Mn, Al...)

**REIVINDICACIONES**

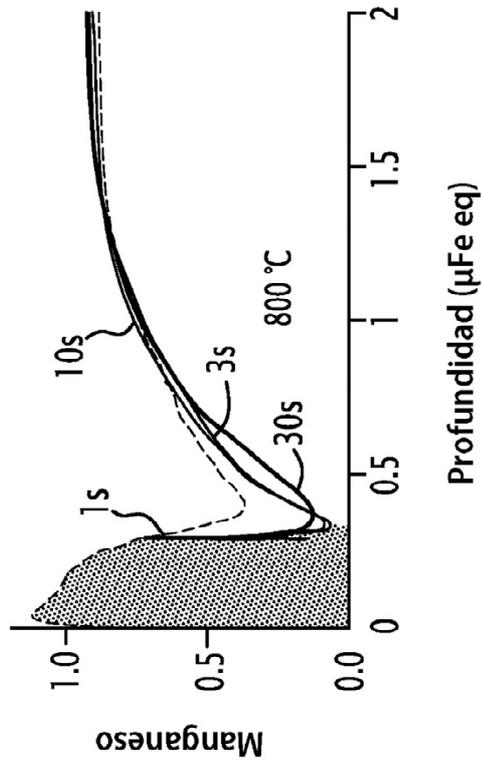
1. Procedimiento de tratamiento de una lámina de aleación ferrosa de rodadura que contiene al menos un elemento fácilmente oxidado, que comprende una etapa de inmersión de dicha lámina en un baño de óxidos fundidos, 5 donde:
- dicho elemento fácilmente oxidable es al menos un elemento elegido entre Si, Mn, Al, Cr, B, P;
  - dicho baño de óxidos fundidos tiene una viscosidad de entre  $0,3 \cdot 10^{-3}$  Pa.s y  $3 \cdot 10^{-1}$  Pa.s, la superficie de dicho baño está en contacto con una atmósfera no oxidante, y dichos óxidos fundidos son inertes al hierro;
- 10 - el tiempo de permanencia de dicha lámina de rodadura en dicho baño es de al menos 1 s;
- se eliminan los residuos de óxidos que quedan en las superficies de dicha lámina a la salida del baño.
2. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en el que la lámina de rodadura se sumerge a continuación en un baño de recubrimiento de metal fundido o aleación metálica. 15
3. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el tiempo de permanencia de dicha lámina de rodadura en dicho baño de óxidos fundidos es de entre 1 y 10 s.
4. Procedimiento de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que antes de la entrada de 20 la lámina en el baño de óxidos fundidos, la lámina se somete a un tratamiento térmico.
5. Procedimiento de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición del baño de óxidos fundidos consiste en:
- 25 -  $45 \% p \leq B_2O_3 \leq 90 \% p$ ;
- $10 \% p \leq Li_2O \leq 45 \% p$ ;
  - y, opcionalmente, entre 0,1 % y 20 % de uno o varios de  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ .
6. Procedimiento de tratamiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, en el que dicho baño de 30 recubrimiento es un baño de Zn fundido o aleación de Zn.
7. Línea de tratamiento de una lámina de aleación ferrosa (1) para implementar el procedimiento de tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende :
- 35 - un baño de óxidos fundidos (6) que tiene una viscosidad de entre  $0,3 \cdot 10^{-3}$  y  $3 \cdot 10^{-1}$  Pa.s, la superficie de dicho baño (6) está en contacto con una atmósfera no oxidante, dichos óxidos fundidos son inertes al hierro y
- medios para eliminar los residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa (1) a la salida de dicho baño de óxidos fundidos (6).
- 40 8. Línea de tratamiento según la reivindicación 7, que comprende medios (3) para calentar la lámina de aleación ferrosa (1), ubicada aguas arriba del baño de óxidos fundidos (6).
9. Línea de tratamiento según la reivindicación 7 u 8, que comprende medios (9) para recubrir la lámina de aleación ferrosa (1) con un metal fundido o aleación metálica (10), ubicados aguas abajo del baño de óxidos 45 fundidos (6).
10. Línea de tratamiento según la reivindicación 9, en la que dicho metal fundido o aleación metálica (10) es Zn o aleación de Zn.
- 50 11. Línea de tratamiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, en la que los medios para eliminar los residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa (1) a la salida de dicho baño (6) incluyen boquillas (8) que proyectan un gas sobre la superficie de la lámina.
12. Línea de tratamiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, en la que los medios para eliminar los 55 residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa (1) a la salida de dicho baño (6) incluyen medios de enfriamiento (11) para la lámina (1).
13. Línea de tratamiento según una de las reivindicaciones 7 a 12, en la que los medios para eliminar los 60 residuos de óxidos fundidos que quedan en las superficies de dicha lámina de aleación ferrosa (1) a la salida de dicho baño (6) incluyen dispositivos mecánicos (12).



**FIG.1**



**FIG.3**



**FIG.2**