



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796203 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

- (21) 申请号 200880105309. X C21D 9/48 (2006. 01)
- (22) 申请日 2008. 07. 04 C21D 9/52 (2006. 01)
- (30) 优先权数据 C21D 9/56 (2006. 01)
0757331 2007. 09. 03 FR C23C 2/02 (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 C23C 2/40 (2006. 01)
2010. 03. 02 F27B 9/06 (2006. 01)
- (86) PCT申请的申请数据 C21D 9/00 (2006. 01)
PCT/FR2008/000981 2008. 07. 04
- (87) PCT申请的公布数据 (56) 对比文件
W02009/030823 FR 2009. 03. 12 WO 2007/043273 A1, 2007. 04. 09, 全文.
EP 1285972 A1, 2002. 02. 26, 全文.
EP 1457580 A, 2004. 09. 15, 全文.
- (73) 专利权人 西门子 VAI 金属科技有限公司 审查员 张建升
地址 法国圣沙蒙
- (72) 发明人 P·-J·博雷尔
- (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
司 72001
代理人 周铁 林森
- (51) Int. Cl.
C21D 1/76 (2006. 01)

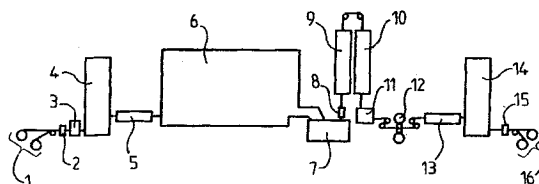
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

连续行经辐射管炉用以镀锌的钢带的表面受控氧化-还原的方法和设备

(57) 摘要

本发明特别涉及在具有预热段和保温段并仅配有辐射管的连续钢带镀锌退火炉中确保钢带氧化以防止钢的合金元素的选择性氧化的方法, 所述钢带氧化旨在防止钢的合金元素的选择性氧化, 其特征在于包括下列步骤: 在炉加热段中的至少一个位置和 / 或在保温段中的至少一个位置安装至少一个能够注射氧化介质的改良管; 和通过该改良管注射氧化介质, 该氧化介质的组成使得在该氧化介质和钢带的温度条件中, 根据钢带的化学组成, 所述介质具有确保钢带合金元素的深度氧化的露点。



1. 确保钢带氧化以防止钢的合金组分的选择性氧化的方法,该方法在包含预热段和保温段并配备了无直火焰区的辐射管的钢带连续镀锌的退火炉中进行,其特征在于其包括下列步骤:

- 在炉预热段的至少一个位置中和 / 或在炉保温段的至少一个位置中安装至少一个能够注射氧化性介质的改良管 ;和

- 通过所述一个或多个改良管注射氧化性介质 ;

- 该氧化性介质的组成使得,在该氧化性介质和钢带的温度条件中,根据钢带的化学组成,其具有确保钢带的合金组分的深度氧化的露点。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于该氧化性介质组成使得,在该介质和钢带的温度条件中,根据所述钢带的化学组成,该介质露点高于 -20°C 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于该氧化性介质是通过喷嘴注射的水蒸汽、空气或富氧气体。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于该注射的氧化性介质由过化学计量的空气 / 燃料混合物、化学计量的富氧空气 / 燃料混合物或化学计量的空气 / 在非爆炸极限值内氧化的燃料混合物借助燃烧器的燃烧而产生。

5. 根据权利要求 1-2 任一项的方法,其特征在于其包括,在其中安装所述改良管的炉区段中,测量氧化性介质露点的步骤和与该露点测量闭环地调节所述管内的氧化性介质流速的步骤。

6. 防止钢的合金组分的选择性氧化的设备,其在配备了无直火焰区的辐射管的钢带连续镀锌的退火炉的预热段和 / 或保温段中,确保安排至少一个氧化区以通过在氧化区中注射氧化性介质来防止钢的合金组分的选择性氧化,其特征在于其包含至少一个管,该管包含至少一个具有允许氧化性介质进入该氧化区的校准孔的支管并替代至少一个存在的辐射管。

7. 根据权利要求 6 的设备,其特征在于该管是 U 形或 W 形或 P 形或双 P 形管或套管形管,其包含带有燃烧器的输入支管和与所述带有燃烧器的输入支管相对的支管,该燃烧器的燃烧气体构成氧化性介质。

8. 根据权利要求 7 的设备,其特征在于所述 U 形或 W 形或 P 形或双 P 形管的所述相对支管在其末端被封闭。

9. 根据权利要求 8 的设备,其特征在于所述 U 形或 W 形或 P 形或双 P 形管的所述相对支管在其末端包含校准孔以使一部分燃烧气体逸出。

10. 根据权利要求 8 的设备,其特征在于所述 U 形或 W 形或 P 形或双 P 形管的所述相对支管包含热交换器装置以借助燃烧气体预热燃烧器的供应气体。

11. 根据权利要求 7 的设备,其特征在于该管是 U 形或 W 形或 P 形或双 P 形管或套管形管,其具有带有用于引入氧化性介质的喷嘴的输入支管和与包含喷嘴的所述输入支管相对的其末端被封闭的支管。

连续行经辐射管炉用以镀锌的钢带的表面受控氧化 - 还原的方法和设备

[0001] 本发明涉及钢带,尤其是具有高的硅、锰和铝含量的 AHSS 的连续镀锌,特别涉及包含无直火焰加热区的辐射管炉的设施。

[0002] 汽车制造中所用的加工材料的演化已先后导致钢带在被汽车制造商使用之前镀锌以改进底盘和车身钢部件的耐蚀性。为了减轻结构并同时改进对由碰撞(撞车)引起的车辆瘪塌的抵抗力,开发出具有高伸长能力的极高屈服应力和新钢级号。被称作 AHSS(先进高强度钢)的这类加工材料涉及特定化学组合物 and 操作方法,其使一些钢种,如“DP”或双相钢、“TRIP”或相变诱导塑性钢等引人注目。这些钢特别描述在 International Iron & Steel Institute 的“Committee on Automotive Applications”准备的“Advanced High Strength Steel(AHSS) application guidelines”中。

[0003] 这些钢在汽车设计中开启新的前景,但为钢制造商带来许多问题。实际上,它们的一些合金组分,如锰、硅、铝、铬等在浸在镀锌浴中之前的退火操作过程中在钢带表面上产生薄氧化物层。这种选择性氧化损害锌“浸润性”并因此损害涂层品质。这些现象归因于高氧化性合金组分(éléments)向钢带表面扩散的过程,它们在钢带表面可以氧化,即使在气氛对氧化铁而言仍呈还原性的炉辐射管区域中也如此。

[0004] 为了理解这些氧化现象的动力学和为了得到镀锌过程中出现的这些问题的解决方案,已经作出许多研究。来自 CECA(ESCC)的“Meeting report ECSC steel workshop Galvanizing of steel strip, Luxembourg, 2002 年 2 月 27-28 日”概括报道给出主要源于在欧共体资助下作出的研究的参考文献单。

[0005] 为了确保高标准镀锌的所提出的解决方案指出,钢带在连续镀锌设施中进行处理之前的表面预处理(化学处理、电沉积或气相涂布极薄的铁、镍、铜层等)、在退火之后和在进入锌浴之前的氧化物的机械或化学去除操作。

[0006] 特别研究了另一途径,其包括在退火炉中对钢带表面施以适合迅速并深入氧化合金组分并由此避免它们随后朝表面迁移的温度和气氛条件。在此操作过程中,形成氧化物层,其随后在该退火炉的后继区域中在还原气氛下被除去。这类受控氧化/还原技术是许多研究和实验的对象。在“Galvatech 2004”会议期间介绍的“Enhancing the wettability of High Strength Steels during Hot-Dip galvanizing”文献描述了支配这种氧化物层的受控形成和随后还原的物理原理。专利 JP 02-285057 描述了在轻微氧化气氛中在 400 至 700°C 的氧化阶段和随后在还原气氛中在 600 至 800°C 的还原阶段,其给出多种温度和气体组成(O₂、N₂ 和 H₂ 含量)。专利 EP 1 285 972 描述了相同原理。但是,这两个专利仍然非常笼统并且没有清楚揭示控制反应的切实方式。

[0007] 专利 EP 1 457 580 描述了能够在特定外罩中实施氧化阶段的设施,在其中在氧化气氛下,在 100 至 400°C 之间,通过气体的感应或燃烧加热钢带。

[0008] 专利 US 3,936,543 描述了一种操作退火炉的方法,其不针对 AHSS 钢的特定涂布,而是借助含碳的钢带的氧化和表面还原,能够避免在镀锌过程中使用清洁熔剂。镀锌浴前的退火炉是包含直火焰加热区(DFF)和辐射管保温区(RTF)的传统炉。在 DFF 区中通过在

过化学计量条件中的燃烧调节以使燃烧废气具有受控过量的氧来获得表面氧化。在包含至少 5% 氢且余量为氮的 RTF 区中获得还原。该专利提出的原理适用于 AHSS 钢的受控氧化 / 还原。其优点是不需要额外的氧化设施和在没有重大改动的情况下使用混合 DFF/RTF 镀锌炉。

[0009] 但是, 镀锌炉并非都包含容易实施该氧化所需的 DFF 区, 许多仅使用辐射管。如今, 这些炉尽管具有受控气氛, 但没有避免合金组分的选择性氧化。专利 WO 2005/017214 推荐两种解决该问题的可能性。第一种可能性在于使用与 RTF 退火炉分开的直火焰燃烧室并从中收集燃烧废气以将它们注入炉中。第二种可能性在于在炉罩区段中安装直火焰燃烧器。在这两种情况下, 燃烧废气在组成条件下供应必需的氧化气氛, 组成条件当然取决于钢带温度和气体组成之一。随后通常通过穿过氮和氢混合物来获得还原。这两种可能性要求修改现有设施 (额外的燃烧外罩和通向该炉的输送套, 在炉内安装燃烧器)。此外, 它们限定退火炉中氧化区的位置并由此限定氧化区的温度, 这不允许高的应用灵活性。

[0010] 本发明目的方法及其操作设备带来这两种问题的解决方案。

[0011] 总体而言, 本发明在于, 借助一个或多个管, 特别是专门改良并能够代替任何现有管进行安装的管, 在尤其具有氮 / 氢气氛的辐射管炉的区段中注射氧化性介质。根据所选用于氧化的温度范围, 可以在该炉的任何区段中, 优选在预热段中进行这种注射。

[0012] 该介质必须根据钢带温度和根据所述钢带的化学组成具有使合金组分, 如硅、锰、铝、铬进行深度氧化并且不再可能向表面迁移的露点。总体而言, 这种露点高于 -20°C 。

[0013] 为实现这一目标, 该注射介质可以是水蒸汽或空气或富氧混合物。其也可以是由过化学计量 (sur-stoechiométrique) 的空气或富氧空气或氧 / 燃料混合物在燃烧器中的燃烧生成的产物。

[0014] 因此, 本发明特别涉及在包含预热段和保温段并仅配有辐射管的钢带连续镀锌退火炉中确保钢带氧化以防止钢的合金组分的选择性氧化的方法, 其特征在于其包括下列步骤:

[0015] - 在炉的预热段的至少一个位置中和 / 或在炉保温段的至少一个位置中安装至少一个能够注射氧化性介质的改良管 (tube modifié); 和

[0016] - 通过所述一个或多个改良管注射氧化性介质;

[0017] - 该氧化性介质的组成使得在该氧化性介质和钢带的温度条件中, 并根据钢带的化学组成, 其具有确保钢带合金组分的深度氧化的露点。

[0018] 这种选择性氧化的控制优选包括测量所述一个或多个改良管的一个或多个安装区中的露点。这种测量可以由以固定方式安装并与通过氧化性介质喷嘴注射的氧化性介质的流速调节元件和 / 或燃烧器调节元件闭环运行的露点传感器进行。

[0019] 本发明还涉及一种设备, 该设备, 在仅配有辐射管的钢带连续镀锌退火炉的预热段和 / 或保温段 (section de maintien) 中, 确保至少一个氧化区的结构, 该氧化区通过在氧化区中的氧化性介质注射来防止钢的合金组分的选择性氧化, 其特征在于其包含至少一个管, 该管包含至少一个带有允许氧化性介质进入氧化区的校准孔的支管。

[0020] 氧化性介质引入工具可以是确保向该管供应热氧化性介质如水蒸汽、空气或富氧气体的喷嘴, 或向该管供应由空气 / 燃料的过化学计量的 (surstoechimétrique) 混合物、富氧空气 / 燃料的化学计量混合物或空气 / 在非爆炸极限值内氧化的燃料的化学计量混合

物的燃烧生成的产物的燃烧器。

[0021] 旨在供应钢带氧化所需的氧化性介质的一个或多个改良管是例如 U 形管,其输入支管在其末端配有水蒸汽或预热或未预热、富氧或非富氧的空气或氧气的注射装置,且它的与该输入支管相对的支管在其末端被封闭,至少一个支管,优选与输入支管相对的支管带有允许所述介质穿过的校准孔。该 U 形管可以换成任何形状的传统管,如 P 形、双 P 形、W 形或套管 (doigt de gant) 形。

[0022] 根据本发明的另一特征,旨在供应氧化性介质的辐射管是 P 形管,其输入支管在末端配有燃烧器,且其至少一个支管,优选与输入支管相对的支管被凿有允许燃烧废气进入炉罩的校准孔。与包含燃烧器的输入支管相对的支管可以使一部分燃烧废气通过校准孔逸出炉外或包含能用该燃烧废气预热燃烧空气的热交换器装置。该 P- 形管可以换成任何形状的传统管,如 U 形、W 形、双 P 形或套管形。向该燃烧器供应空气 / 燃料的过化学计量混合物、富氧空气 / 燃料的化学计量混合物或空气 / 在非爆炸极限值内氧化的燃料的化学计量混合物。

[0023] 配有燃烧器或配有喷嘴的管,无论类型如何,都可与现有管直接互换。它们可以根据按要求所选用于氧化的温度进行安装或永久安装在该炉的不同位置。在这种情况下,它们根据希望氧化钢带时的温度的选择,因此根据该管在炉中的位置进行操作。

[0024] 该方法的另一优点在于,确切地确定了在需要处(即非常靠近钢带两面)氧化性介质注射位置,并且能够利用由与钢带的接触引起的紊流局部效应,这有助于该介质与钢带之间的反应。

[0025] 在该说明书下文中参照附图,它们分别代表:

[0026] ● 图 1,配有辐射管炉的镀锌线路,

[0027] ● 图 2,钢带从其进入该炉直到行进至其离开锌浴,以及其温度变化,

[0028] ● 图 3 至 6,配有燃烧器的本发明的辐射管,

[0029] ● 图 7 至 8,配有喷嘴的本发明的辐射管。

[0030] 在如图 1 中所示的连续镀锌线路上用锌或锌基合金涂布钢带,该线路通常包含:

[0031] ● 输入段,具有一个或两个钢带开卷器 1、剪边机 2、能将出自开卷器之一的钢带尾连接到出自另一开卷器的下一钢带的头连接并由此确保该线路连续运行的焊接机 3、钢带储存器 4——其在停止该储存器上游的开卷以进行焊接时退回预先累积在下游的钢带。

[0032] ● 冷轧带的去油或热轧带的酸浸段 5。

[0033] ● 退火炉 6,其确保钢带在进入熔融锌浴之前的加热、保持退火温度、冷却、在需要时的老化、和设定至受控温度。

[0034] ● 严格意义上的镀锌段,带有锌浴 7——将钢带浸在其中,过量液体锌去除装置 8、可能的感应镀锌层退火 (galvanealing) 炉 9、冷却 10 和淬火槽 11。

[0035] ● 出口段,具有表皮光轧 (Skin-Pass) 装置 12、钝化段 13、输出储存器 14、剪切机 15 和轮流工作的一个或两个卷绕器 16。

[0036] 图 2 描述了带有辐射管的镀锌退火炉的不同段的布置,以及叠加在其上的,钢带 B 在炉内运行过程中的温度演化(曲线 T)。所述钢带 B 进入炉 6 中,经过预热段 61,接着保温段 62,接着带有慢 631 和快 632 冷却装置的冷却段 63,接着老化段 64,接着在锌浴 7 中浸渍所需的温度的设定段 65。

[0037] 如本身已知的那样,借助辐射管获得加热,尤其是在炉 6 的预热段 61 和保温段 62 中的加热。

[0038] 根据图 3 中所示的本发明的第一实施方案,将 P 形辐射管 2 安装在镀锌退火炉的外罩 1 中,例如预热或保温段中。其通过托架 5 和固定装置 4 进行安装。供以燃料和燃烧空气的燃烧器 3 被安置在管 2 的输入支管 2a 末端,并向该管内部提供高温燃烧废气。这些燃烧废气借助被安排在管的支管 2b(其与输入支管 2a 相对)中的校准孔 6 大部分被扩散到外罩 1 内。这种支管 2b 在其末端被封闭以使燃烧废气部分在管内再循环。

[0039] 作为另一形式,如图 4 中所示,P 形管 2 的与燃烧器 3 相对的支管 2b 配有允许一部分燃烧废气朝炉外逸出的校准或可调装置 7。

[0040] 在图 5 所示的另一形式中,P 形管的与燃烧器 3 相对的支管 2b 配有借助燃烧废气再热燃烧空气的装置 8。

[0041] 最后,该辐射管可以如图 6 中所示是双 P 形的。在这种情况下,如图 6 所示,在管 2 的中心输入支管 2a 的开放端中设置燃烧器 3。然后优选在位于中心支管 2a 任一侧上的各个相对支管 2b 中安排孔 6。

[0042] 根据图 7 中所示的本发明的第二实施方案,在镀锌退火炉的外罩 1 中安装 U 形管 2。其通过托架 5 和固定装置 4 进行安装。喷嘴 10(向其供应加压氧化气体,如水蒸汽、空气或富氧混合物)向管 2 内部提供氧化气体和炉罩中存在的高温 HN_x 混合物的混合物。该混合物借助与输入支管 2a 相对的支管 2b 中的校准孔 6 扩散到外罩 1 内。用塞子 11 堵塞与包含喷嘴的输入支管 2a 相对的支管 2b 的末端。

[0043] 作为图 8 中所示的另一形式,辐射管 2 可以是与图 6 中所示类似的双 P 形类型,将燃烧器换成喷嘴 10。

[0044] 该喷嘴是除该冶金工厂中总可得到的在 8 至 10 巴压力下的水蒸汽的能量外不需要任何其它流体能量的静态装置。

[0045] 另一方面,炉罩中的膨胀能量造成搅动和循环效果,这避免使用通风机。该方法的能量成本因此非常有限。

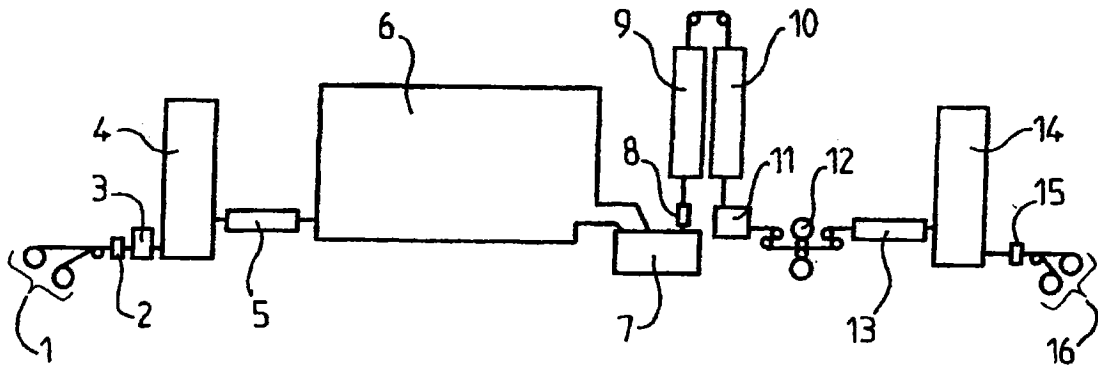


图 1

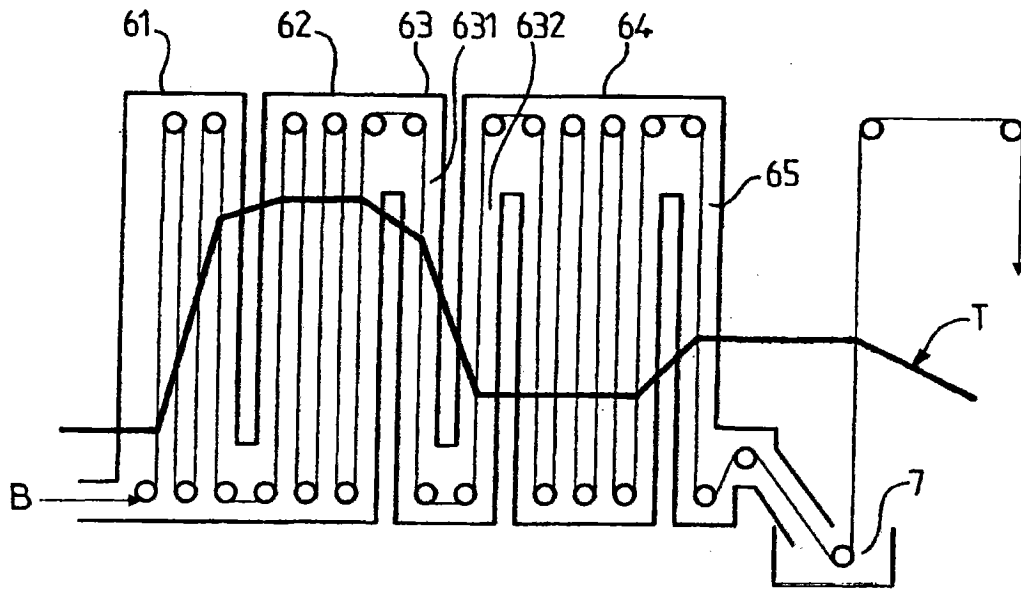


图 2

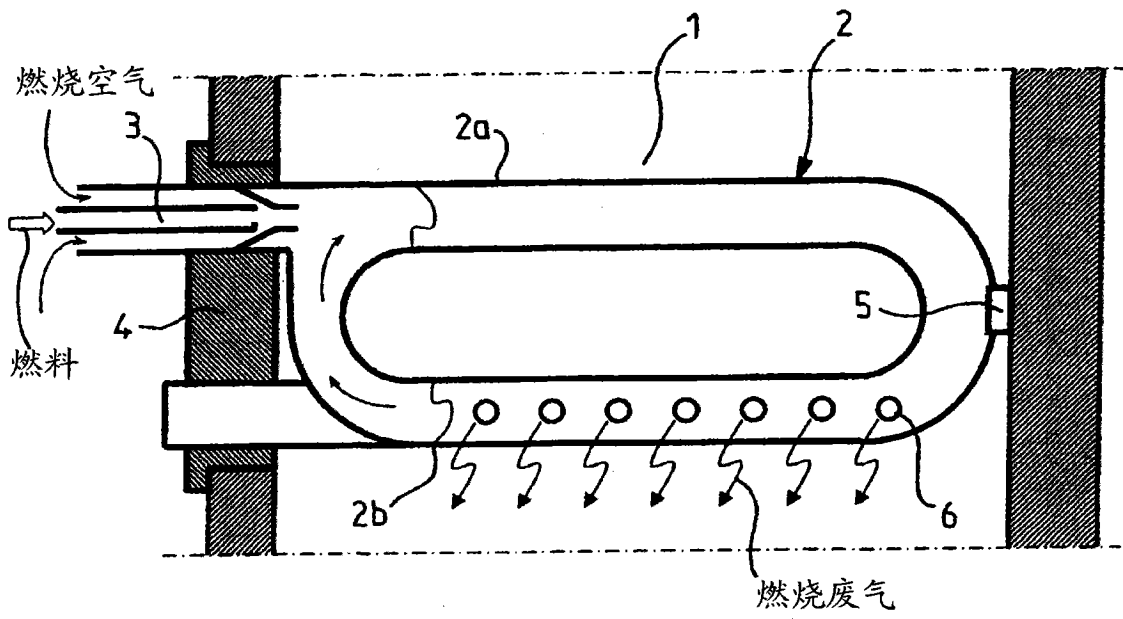


图 3

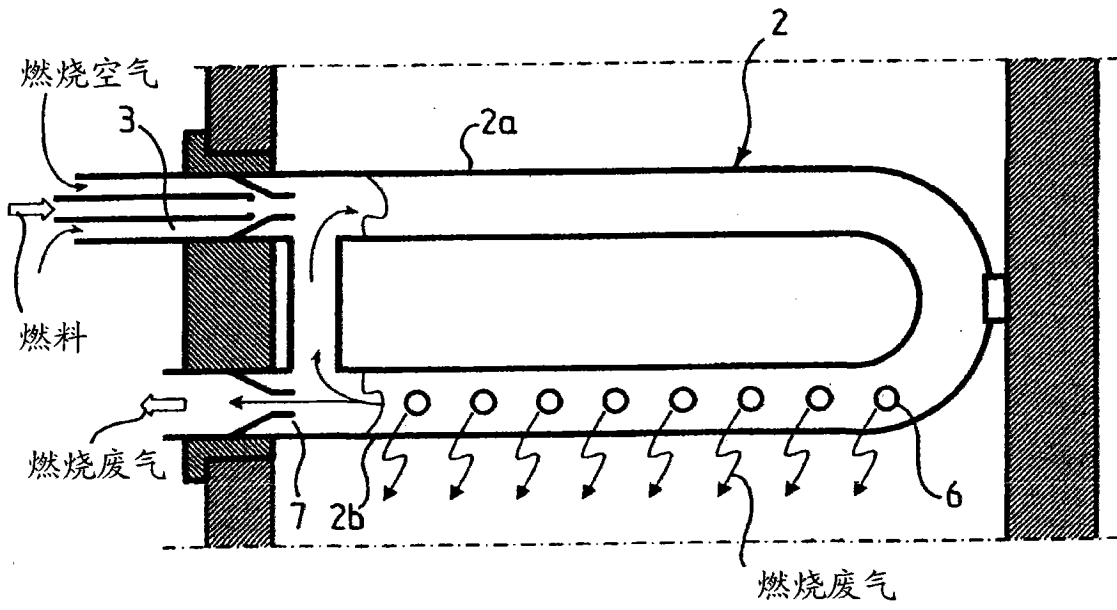


图 4

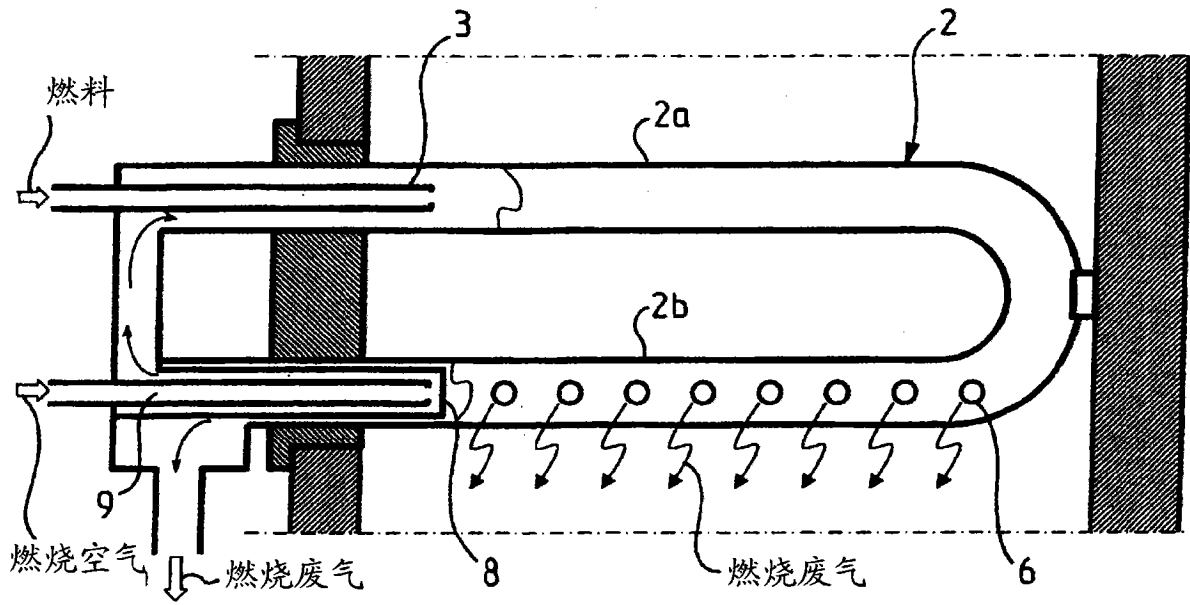


图5

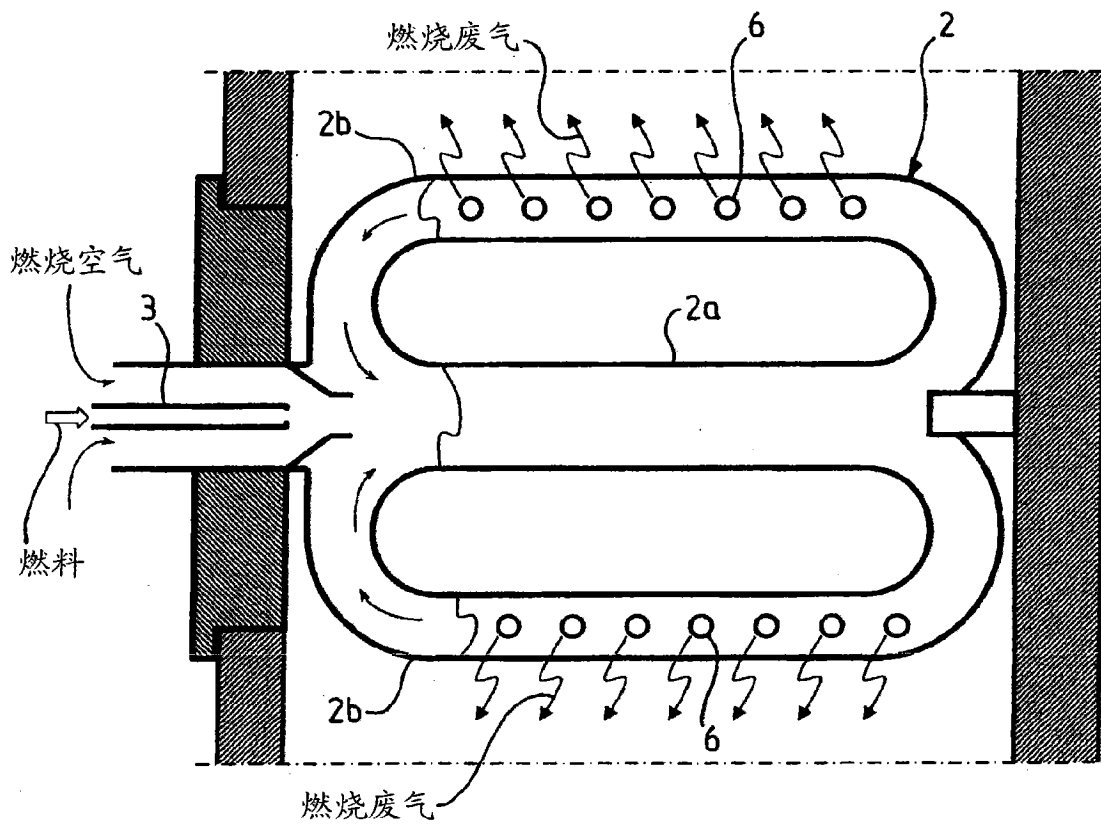


图6

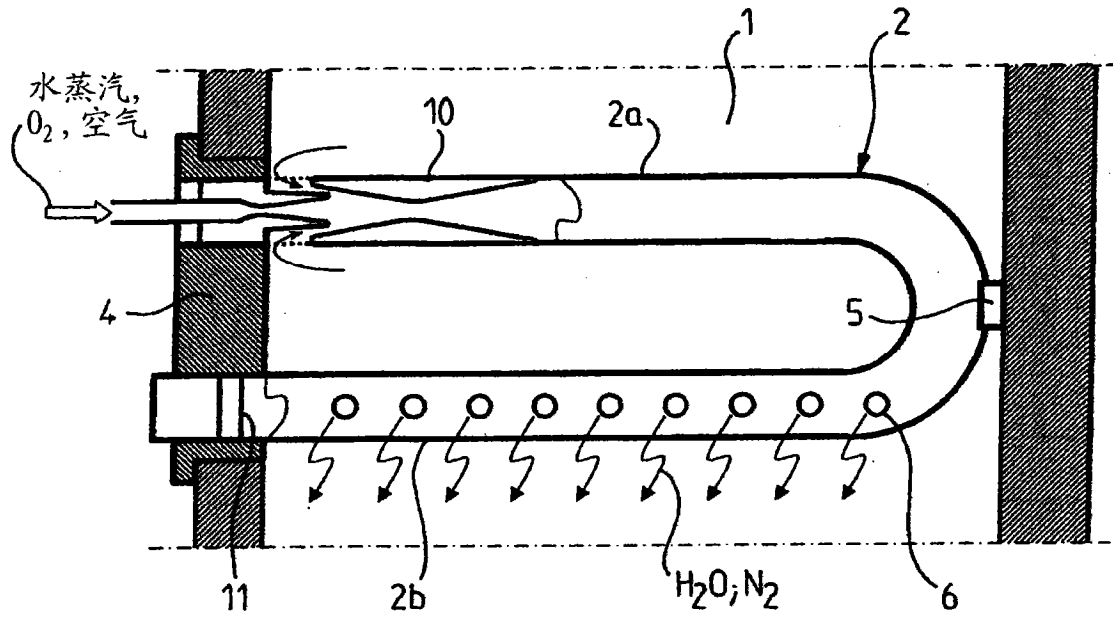


图 7

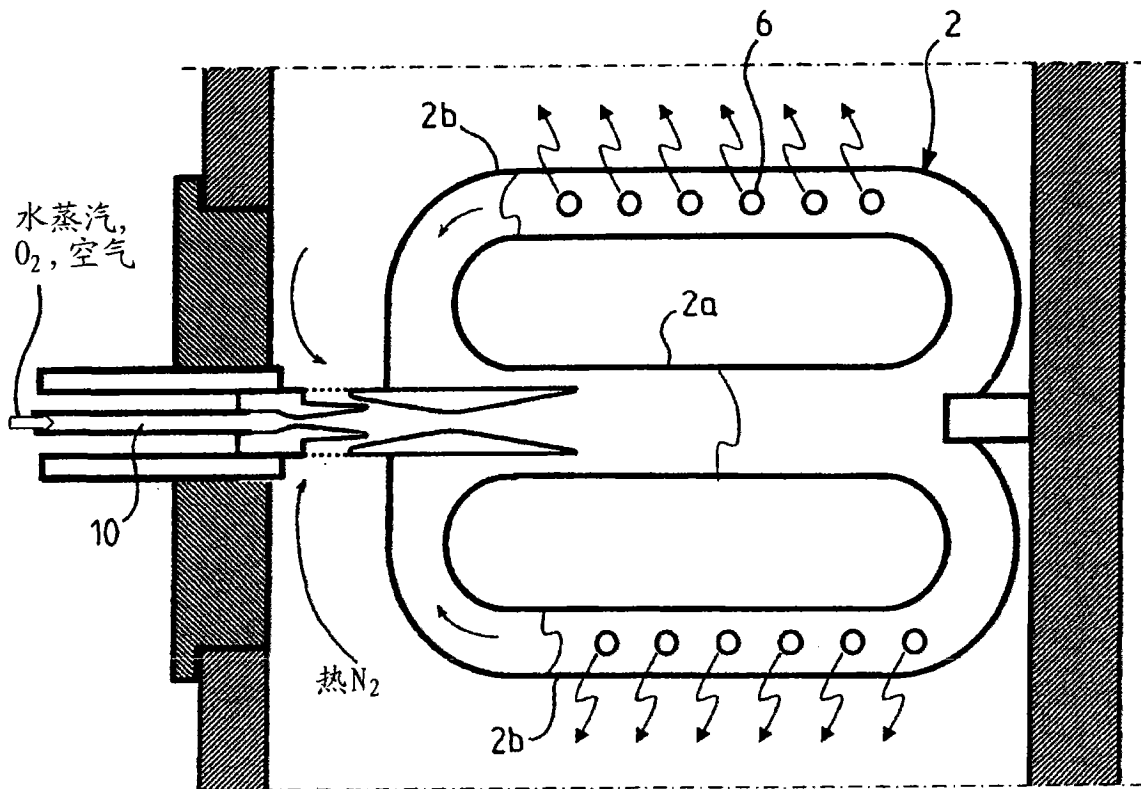


图 8