



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 673 443 B2**

(12)

## NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Entscheidung über den  
Einspruch:  
**10.01.2001 Patentblatt 2001/02**

(51) Int Cl.7: **C21D 9/67, C21D 1/76**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP93/03334**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**05.03.1997 Patentblatt 1997/10**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 94/13843 (23.06.1994 Gazette 1994/14)**

(21) Anmeldenummer: **94901900.4**

(22) Anmeldetag: **27.11.1993**

(54) **VERFAHREN ZUM RUSSFREIEN GLÜHEN VON STAHLBAND IN EINEM GLÜHOFEN**

METHOD OF ANNEALING STEEL STRIP IN AN ANNEALING FURNACE WITHOUT THE  
FORMATION OF SOOT

PROCEDE DE RECUIT SANS FORMATION DE SUIE DE FEUILLARDS D'ACIER DANS UN FOUR  
A RECUIT

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE FR GB IT LU**

(30) Priorität: **11.12.1992 DE 4241746**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.09.1995 Patentblatt 1995/39**

(73) Patentinhaber: **MESSER GRIESHEIM GMBH**  
**60314 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder:  
• **GROSS, Gerhard**  
**D-47877 Willich (DE)**  
• **ZYLLA, Peter**  
**D-47807 Krefeld (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 156 147 EP-A- 0 405 092**  
**DE-A- 3 931 195 DE-A- 3 934 474**  
**DE-C- 3 631 551 US-A- 3 531 333**

- **CAHIERS D'INFORMATIONS TECHNIQUES DE  
LA REVUE DE METALLURGIE Bd. 86, Nr. 2 ,  
Februar 1989 , PARIS FR Seiten 173 - 180**  
**B.CHATELAIN ET AL 'Evaluation du recuit sous  
hydrogène des aciers doux.'**

- **IRON AND STEEL ENGINEER Bd. 65, Nr. 8 ,  
August 1988 , PITTSBURGH US Seiten 43 - 49**  
**D.POWELL 'High performance hydrogen  
annealing technology'**
- **"Die Schmierung beim Kaltwalzen und das  
Glühen von Kaltband unter Wasserstoff -  
insbesondere im Hinblick auf die  
Bandsauberkeit", Verein Deutscher  
Eisenhüttenleute, Fachausschussbericht 4032,  
Düsseldorf, Oktober 1990, S. 185-197**
- **W.A. Beugeling: "Improved Performance of  
Batch Annealing at Hoogovens Ijmuiden, by  
Applying 100% Hydrogen as Process  
Atmosphere", S. 1-9 vorgetragen am  
Internationalen Kongress HICON/H2, 20-22 Mai,  
1992 in Linz (AT)**
- **Lehrbuch "Grundlagen der allgemeinen und  
anorganischen Chemie", H.R. Christen, 3. Aufl.  
1971, S. 177, 206-211**
- **B.J. Hewitt: "The New Quality achieved with  
HICON/H2 Bell Annealer", S.1-17, vorgetragen  
am Internationalem Kongress HICON/H2, 20.-22.  
Mai 1992 in Linz (AU), S. 1-18**

### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

**EP 0 673 443 B2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum rußfreien Glühen von Stahlband in einem Glühofen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Nach dem Kaltwalzen wird das Stahlband in Form von Festbunden unter anderem in Glühöfen mit absatzweiser Beschickung wie z.B. in Haubenöfen geglüht. Als Schutzgas werden gewöhnlich  $N_2-H_2$ -,  $Ar-H_2$ -,  $He-H_2$ -Gasgemische, Exogas bzw. reiner Wasserstoff verwendet. Bei der Verwendung von Wasserstoff ( $H_2$ ) ergeben sich Vorteile, wie z.B. schnellere Zeitabläufe, Vermeidung der Oxidation der Stahlbänder oder höhere Bandsauberkeit. Die Sauberkeit des Stahlbandes in der Glühe wird durch das Abdampfverhalten des Walzöls bzw. der Walzemulsion, Qualität, Zusammensetzung und Spülmenge des Schutzgases sowie die Glühtemperatur bestimmt. Aufgrund der langen Verweilzeiten im Glühprozeß können hier Diffusionsvorgänge beobachtet werden, die u.a. zu schwer löslichen Kohlenstoffbelägen führen. Der Wasserstoffeinsatz dient u.a. der Umsetzung von diesen Belägen in Methan. Dabei kommt es oft zu unkontrollierten Rußauscheidungen, die ebenfalls als Verunreinigung der Oberfläche anzusehen sind.

**[0003]** "Cahiers d'Informations Techniques de la Revue de Metallurgie", Bd. 86, Nr. 2, Februar 1989, Paris FR, Seiten 173-180 beschreibt ein Verfahren zum Glühen von Stahlband in einem Glühofen unter wasserstoffhaltigem Schutzgas. In diesem bekannten Verfahren läuft eine Reaktion zwischen Wasserstoff und den Kohlenstoffbestandteilen von Öresten auf der Stahloberfläche während der Glühung ab, wobei sich die Schutzgasatmosphäre zu einem  $H_2-CH_4$  enthaltendem Gasgemisch ändert. Aus dem Fachausschußbericht des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute "Die Schmelzung beim Kaltwalzen und das Glühen von Kaltband unter Wasserstoff-insbesondere im Hinblick auf die Bandsauberkeit", Teil II, Druckvermerk 4.032, Düsseldorf, Oktober 1990, ist eine modifizierte Wasserstoffspülung während der Heit- und Abkühlphase bekannt, mit der Zielsetzung, die Einstellung der Methan-Gleichgewichtskonzentration zu verbindet.

**[0004]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das eine hohe Sauberkeit des in Glühöfen warmbehandelten Stahlbandes gewährleistet und den Schutzgasverbrauch optimiert.

**[0005]** Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruchs 1 berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

**[0006]** Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0007]** Die durch das erfindungsgemäße Verfahren eingeleitete Spülung ermöglicht eine Reinigung des Stahlbandes bei optimiertem Schutzgasverbrauch. Da Grenzwerte des  $H_2-CH_4$ -Schutzgassystems im Ofeninneren überwacht oder beispielsweise empirisch ermittelt werden und beim Überschreiten der Grenzwerte bzw. beim Erreichen einer vorgegebenen Zeit der Ofeninnenraum mit einem wasserstoffhaltigen Schutzgas taktweise bei Bedarf gespült wird, werden Rußausscheidungen vermieden, wodurch eine Verbesserung der Oberflächenqualität des Stahlbandes erzielt wird.

**[0008]** Dies erreicht man dadurch, daß eine Spülung des Ofeninnenraumes in Abhängigkeit vom thermodynamisch zulässigen Methan-Anteil in der Schutzgasatmosphäre während mindestens einer der Phasen Aufheizen, Halten, Abkühlen durchgeführt wird, wobei die Regelgrößen zur Überwachung des Rußausfalles, d.h. Öffnen des Auslaßventiles und Schutzgasspülung mit wasserstoffhaltigen Spülgas,

- $a_c$  - Kohlenstoffpotential der Ofenatmosphäre,
- $K$  - die Gleichgewichtskonstante
- $\Delta G^\circ$  - die freie Enthalpie des  $H_2-CH_4$ -Systems
- $h$  - die vorprogrammierten Öffnungszeiten
- $CH_4$  - der Anteil des Methans in der Schutzgasatmosphäre
- $H_2$  - der Anteil des Wasserstoffs in der Atmosphäre

sind. Diese Regelgrößen sind direkte oder indirekt aus dem gebildeten  $H_2-CH_4$ -System abgeleitete Werte oder von dem  $H_2-CH_4$ -System thermodynamisch abhängige Zeitpunkte. Beim Über- oder Unterschreiten der festgelegten Grenzwerte wird eine Schutzgasspülung, vorzugsweise mit reinem Wasserstoff automatisch veranlaßt.

**[0009]** Die Erfindung wird nachfolgend durch ein Ausführungsbeispiel und theoretische Überlegungen anhand einer  $H_2$ -haltigen Schutzgasatmosphäre und der Zeichnung erläutert.

**[0010]** Die Zeichnung zeigt die möglichen Überwachungsvarianten des Reinigungsprozesses im Glühofen mit absatzweiser Beschickung, vorzugsweise in einem Haubenofen, bei dem die Schutzgasatmosphäre des Ofeninnenraumes während mindestens einer der Phasen Aufheizen, Halten, Abkühlen überwacht wird. Als Regelgrößen werden direkte oder indirekt aus dem gebildeten  $H_2-CH_4$ -System abgeleitete Werte erfaßt oder von dem  $H_2-CH_4$ -System thermodynamisch abhängige Zeitpunkte ermittelt und eine Schutzgasspülung beim Über- oder Unterschreiten festgelegter Grenzwerte automatisch veranlaßt.

**[0011]** Für die Walzöl/Emulsionentfernung während des Glühprozesses sind deutlich zwei Temperaturbereiche zu unterscheiden. Die Grenze wird von der Cracktemperatur, die unterschiedlich von der Sorte ist, bestimmt.

**[0012]** Im ersten Bereich unterhalb der Cracktemperatur verdampft ein Teil des Walzöls/Emulsion mit überwiegendem  $C_nH_m$ -Anteil. Diese Phase wird mit dem Erreichen der Cracktemperatur bei ca.  $450^\circ C$  beendet. Da die Crack-

temperatur des Öls/Emulsion zwischen Rand und Kern der Coils zu unterschiedlichen Zeiten erreicht wird, vercrackt das aus dem Kern abdampfende Öl im Bereich der warmen, äußeren Bundkanten. Diese Phase wird vom Wasserstoff als Schutzgasatmosphäre, aufgrund der besseren Bunderwärmung und chemischen Einflüssen stark beeinflusst. Die Dämpfe werden durch Spülung aus dem Ofen ausgetragen.

**[0013]** Wird die Abdampfung des Öls/Emulsion weit über die Cracktemperatur hinausgeschoben, muß der Kohlenstoff als Produkt des Crackprozesses über die Reaktion mit Wasserstoff zum Methan umgesetzt werden. Somit beginnt die zweite Phase der Reinigung:



**[0014]** Sie ist für die Endqualität der Oberfläche von erheblicher Bedeutung. Erst in der Haltezeit unter konstanter Temperatur können die thermodynamischen Gleichgewichte des gebildeten  $H_2$ - $CH_4$ -Systems erreicht werden.

**[0015]** Das  $CH_4$ -Bildungsvermögen hängt von der eingetragenen Menge des Wälzöls/Emulsion ab, d.h. es ist sehr stark oberflächenabhängig. Große Oberflächen des Glühgutes verursachen in der Schutzgasatmosphäre entsprechend größere  $CH_4$ - bzw. Rußanteile.

**[0016]** Dabei erlauben die thermodynamischen Verhältnisse nicht immer eine vollständige Umsetzung des Kohlenstoffes ins  $CH_4$  während der Glühzeit.

**[0017]** Dies steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Instabilität der Kohlenwasserstoffe oberhalb von  $550^\circ C$ .

**[0018]** Das Reaktionsgleichgewicht des Methanzertalles  $CH_4 = 2 H_2 + (C)$  (2) wird durch die Massenwirkungskonstante  $K_p$  ausgedrückt:

$$K_p = P^2 H_2 \cdot a_c / PCH_4,$$

wobei  $Lg K_p = Lg (P^2 H_2 \cdot a_c / PCH_4) = - 4791/T + 5,789$  weiter:

$$Lg a_c = Lg (PCH_4/P^2 H_2) + Lg K_p$$

weil:

$$PCH_4/P^2 H_2 = 1/k$$

wird:

$$Lg a_c = 1g \frac{K_p}{K}$$

$$a_c = K_p / K$$

$K_p$  Thermodynamisches Gleichgewicht

$K$  Berechnet aus gemessenen  $H_2$ - und  $CH_4$ -Konzentrationen

$a_c$  Kohlenstoffpotential

**[0019]** Die Bezeichnung zwischen  $K_p$  und der freien Bildungsenthalpie ist

$$K_p = \exp (-\Delta G^0/RT)$$

oder

$$2,3 Lg K_p = -\Delta G^0/RT$$

$$\Delta G^{\circ} = -2,3 RT \lg K_p$$

R ... Gaskonstante = 1,98585 cal/mol K

1 J = 1 cal/0,238846

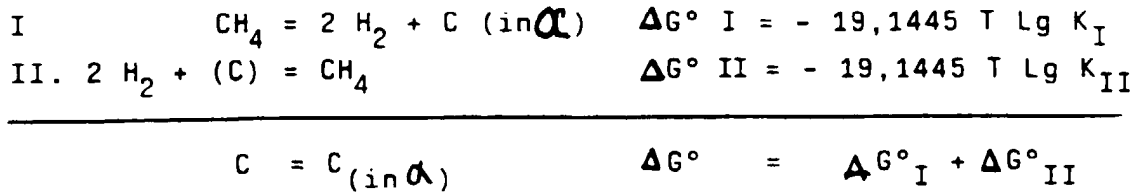
2,3 · R

0,238846

= 19,1445 J/mol K

$$\Delta G^{\circ} = -19,1445 T \lg K_p.$$

Im H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Gasgemisch können sowohl Methanzerfall- als auch Methanbildungsreaktionen stattfinden.



[0020] Bei

$$K_I = P^2 \text{H}_2 / P \text{CH}_4$$

$$K_{II} = P \text{CH}_4 / P^2 \text{H}_2 \cdot a_c$$

nimmt die freie Enthalpie des Systems folgende Gestalt an:

$$\Delta G^{\circ} = -19,1445 T [\lg(P^2 \text{H}_2 / P \text{CH}_4) + \lg(P \text{CH}_4 / P^2 \text{H}_2 \cdot a_c)]$$

weiter

$$\Delta G^{\circ} = 19,1445 T \lg a_c$$

[0021] Da die freie Enthalpie des Systems logarithmisch von der Kohlenstoffaktivität abhängig ist, wird

$$G^{\circ} < 0, \text{ wenn } a_c < 1.$$

[0022] Bei  $a_c > 1$  dagegen erreicht man für  $\Delta G^{\circ}$  positive Werte, wobei das System außer Gleichgewicht gerät und den CH<sub>4</sub>-Überschuß nach Reaktion (2) zerfallen läßt. Somit wurde eine wichtige Bedingung für einen rußfreien Prozeß bestimmt. Die freie Enthalpie des Systems wird also ständig negativ gehalten werden, indem die Kohlenstoffaktivität  $a_c < 1$  wird.

[0023] Hiermit aufgeführte Grenzwerte wurden als Regelgrößen in der Zeichnung eingesetzt.

[0024] Hiermit aufgeführte Grenzwerte wurden als Regelgrößen in der Zeichnung eingesetzt.

**[0025]** Zur Erstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes in einer z.B. 100% H<sub>2</sub> Schutzgasatmosphäre, bei einer Haltetemperatur von z.B. 700°C wird theoretisch bei ausreichendem C-Angebot und  $a_c = 1$  maximal ca. 11% CH<sub>4</sub> gebildet. Wenn aber im System zusätzlicher Kohlenstoff vorhanden wäre, würde eine weitere Umsetzung nach  $2 \text{ H}_2 + (\text{C}) \rightarrow \text{CH}_4$  sofort den CH<sub>4</sub>-Zerfall verursachen. Die Reinigung kann weiter in der Abkühlphase fortgesetzt werden. Die Triebkraft der Reinigung nimmt jedoch mit abnehmender Temperatur stark ab. Die Massenwirkungskonstante  $K_p$  nimmt mit sinkender Temperatur ebenso kleinere Werte an. Dieser Vorgang läuft solange ab, wie das System ein  $\Delta G^\circ < 0$  gewährleisten kann. Wird der Grenzwert von  $\Delta G^\circ = 0$  überschritten, kommt es wieder zu Rußausscheidungen.

**[0026]** Diese Überlegungen sind Grundlage der Erfindung. Sie betreffen die Haubenöfen vorzugsweise Hochkonvektionsöfen und deren Glühprozesse.

**[0027]** Voraussetzung ist, daß der Schutzgas-Spülprozeß sofort nach Inertisierung der Haube beginnt, d.h. gleichzeitig mit Beginn der Aufheizphase. Aus physikalischen Gründen (hohe Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs) wird hier ein max. Schutzgasvolumen vorgesehen.

**[0028]** Nach Erreichen der Soll-Temperatur wird der Schutzgasvolumenstrom reduziert bzw. die Haube unter Druck gehalten.

**[0029]** Dem Ofen wird also während der Aufheizphase ein max. Volumenstrom zugeführt. Das gebildete Methan (CH<sub>4</sub>) und die Emulsion-/Öldämpfe werden in dieser Phase durch Spülen aus dem Ofen ausgetragen. Mit Beginn der Haltezeit beginnt eine Phase, die aus thermodynamischen Gründen die Reinigung des Glühgutes bewirkt. Vorzugsweise diese Phase wird überwacht, um keinen Rußausfall zuzulassen. Die möglichen Varianten der Überwachung sind der Zeichnung zu entnehmen.

**[0030]** Während der Haltezeit und Abkühlphase steht die Haube unter Druck - Auslaß geschlossen und Eintritt offen. Wie in der Zeichnung dargestellt, wird über eine direkte Messung in der Ofenatmosphäre kontinuierlich der CH<sub>4</sub>- und/oder der H<sub>2</sub>-Anteil analysiert. Das CH<sub>4</sub>- und/oder H<sub>2</sub>-Meßgerät verfügt über einen einstellbaren Min-Max-Kontakt. Der X<sub>max</sub>-Wert entspricht der CH<sub>4</sub>-Konzentration, die sich theoretisch als Grenzwert im H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>- Gleichgewichtssysteme einstellt, d.h. kein Methan-Zerfall. Als Alternative kann die H<sub>2</sub>-Konzentration Y<sub>min</sub> gemessen werden, wobei Y<sub>min</sub> = 100 - X<sub>max</sub> ist. Auch dieser Wert ist temperatur- und druckabhängig und kann aus dem thermodynamischen Gleichgewicht abgeleitet werden. Nach Erreichen der X<sub>max</sub>- bzw. Y<sub>min</sub>-Werte wird der Ofenauslaß geöffnet. Methan wird aus dem Ofen mit max. Volumenstrom ausgespült. Der notwendige Spülvorgang dauert je nach Ofengröße 0,5 bis 1,5 Stunden.

**[0031]** Danach wird der Auslaß geschlossen und die Reinigung, d.h. Kohlenstoffumsetzung fortgesetzt. Die Spülung in dieser Phase erfolgt nur taktweise nach Bedarf im H<sub>2</sub>- CH<sub>4</sub>-Gleichgewichtssystem.

**[0032]** Wie der Zeichnung zu entnehmen ist, basiert die beschriebene Grundlösung des Überwachungssystems auf einer CH<sub>4</sub>- und/oder H<sub>2</sub>-Messung. Weitere Regelgrößen zur Überwachung des Rußausfalles, d.h. Öffnen des Auslaßventiles und Schutzgasspülung können

- $a_c$  - das Kohlenstoffpotential der Ofenatmosphäre,
- $K$  - die Gleichgewichtskonstante
- $\Delta G^\circ$  - die freie Enthalpie des H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Systems oder
- $h$  - die vorprogrammierten Öffnungszeiten

sein.

**[0033]** Da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mittels dieser Überwachung des Glühprozesses nur dann der Ofeninnenraum gespült wird, wenn die in der Zeichnung dargestellten und vorstehend beschriebenen Grenzwerte überschritten werden, ermöglicht das Verfahren bei optimaler Spülgestaltung, die Glühkosten zu senken und die Qualität der hergestellten Produkte zu verbessern.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum rußfreien Glühen von verunreinigtem Stahlband in einem Glühofen unter wasserstoffhaltigem Schutzgas mit den Phasen Aufheizen, Halten und Abkühlen, wobei während der Glühung eine Reaktion zwischen dem H<sub>2</sub> und den Kohlenstoffbestandteilen der Verunreinigungen der Stahloberfläche abläuft, und eine Spülung während der Phasen Halten und/oder Abkühlen erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung in Abhängigkeit von überwachten thermodynamischen Grenzwerten des H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Systems so gesteuert wird, daß die freie Enthalpie des Systems ständig negativ gehalten wird, wobei die Spülung taktweise erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die thermodynamischen Grenzwerte des  $H_2/CH_4$ -Systems überwacht werden und der Spülvorgang beim Über- bzw. Unterschreiten der Grenzwerte erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die thermodynamischen Grenzwerten des  $H_2/CH_4$ -Systems als Zeitfunktion ermittelt werden und der Spülvorgang nach dieser Zeitfunktion gesteuert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Spülgas 100 % reiner Wasserstoff ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Glühofen als Haubenofen, vorzugsweise als Hochkonvektionsofen, ausgebildet ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Verunreinigungen der Stahloberfläche mit maximalen Schutzgasmengen während der Aufheizphase aus dem Glühofen gespült werden und dieser Spülvorgang mit Beginn der Aufheizphase einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Regelgrößen ableitbare Werte des  $H_2/CH_4$ -Systems, wie z.B. die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ , Kohlenstoffaktivität  $a_c$ , die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  oder eine vorgegebene Spülzeit, sind.

## Claims

1. Method of annealing contaminated steel strip in an annealing furnace without the formation of soot under a hydrogen-containing protective gas, comprising the phases of heating up, holding and cooling down, a reaction between the  $H_2$  and the carbon constituents of the contaminants of the steel surface proceeding during the annealing and purging taking place during the holding and/or cooling-down phases, characterized in that the purging is controlled as a function of monitored thermodynamic limiting values of the  $H_2-CH_4$  system in such a way that the free enthalpy of the system is always kept negative, the purging taking place cyclically.
2. Method according to Claim 1, characterized in that the thermodynamic limiting values of the  $H_2/CH_4$  system are monitored and the purging cycle takes place when the actual value exceeds or falls below the limiting values.
3. Method according to Claim 1, characterized in that the thermodynamic limiting values of the  $H_2/CH_4$  system are determined as a function of time and the purging cycle is controlled in accordance with this function of time.
4. Method according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the purging gas is 100% pure hydrogen.
5. Method according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the annealing furnace is designed as a hood-type furnace, preferably a high-convection furnace.
6. Method according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the contaminants of the steel surface are purged out of the annealing furnace during the heating-up phase with maximum rates of protective gas, and this purging cycle starts at the beginning of the heating-up phase.
7. Method according to one of Claims 2 to 6, characterized in that the control variables are derivable values of the  $H_2/CH_4$  system such as, for example, the equilibrium constant  $K_p$ , the carbon activity  $a_c$ , the free enthalpy  $\Delta G^\circ$  or a preset purging time.

## Revendications

1. Procédé de recuit sans dépôt de suie d'un feuillard d'acier souillé dans un four à recuit sous un gaz protecteur contenant de l'hydrogène, en procédant par les phases de chauffage, de maintien en température et de refroidissement, et pendant le recuit, on a une réaction entre  $H_2$  et les composants de carbone des impuretés de la surface de l'acier et on effectue une opération de rinçage pendant les phases de maintien en température et/ou de refroidissement, caractérisé en ce que on commande le rinçage suivant les valeurs limites thermodynamiques surveillées du système  $H_2/CH_4$  pour que l'enthalpie libre du système soit toujours maintenue à une valeur négative, le rinçage se faisant en cadence.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on surveille les valeurs limites thermodynamiques du système  $H_2/CH_4$  et on procède au rinçage lorsque les valeurs limites sont dépassées vers le haut ou vers le bas.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on détermine les valeurs limites thermodynamiques du système  $H_2/CH_4$  en fonction du temps et on commande l'opération de rinçage suivant cette fonction du temps.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz de rinçage est de l'hydrogène pur à 100 %.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le four à recuit est un four à cloche de préférence un four à forte convection.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les impuretés de la surface de l'acier sont rincées avec des quantités maximales de gaz protecteur pendant la phase de réchauffage du four à recuit et cette opération de rinçage est commencée avec le début de la phase de réchauffage.
7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que les grandeurs de régulation sont des valeurs déduites du système  $H_2/CH_4$  comme par exemple la constante d'équilibre  $K_p$ , l'activité du carbone ac, l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  ou encore une durée de rinçage prédéterminée.

