



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 760 396 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

23.03.2005 Patentblatt 2005/12

(51) Int Cl.7: **C21D 1/70**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

30.01.2002 Patentblatt 2002/05

(21) Anmeldenummer: **96108286.4**

(22) Anmeldetag: **24.05.1996**

(54) **Verfahren zum Vermeiden von Klebern beim Glühen von Kaltband**

Process for preventing adhesion of steel band during annealing

Procédé pour éviter le collage de bande d'acier pendant le recuit

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE FR GB IT LU

(30) Priorität: **26.08.1995 DE 19531447**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

05.03.1997 Patentblatt 1997/10

(73) Patentinhaber: **Air Liquide Deutschland GmbH**

47805 Krefeld (DE)

(72) Erfinder: **Zylla, Peter**

47807 Krefeld (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 560 172

FR-A- 666 903

US-A- 1 815 505

- **IRON AND STEEL ENGINEER**, Bd. 67, März 1990, **PITTSBURGH, US**, Seiten 25-29, XP000141232 R. **A. ENGHOFFER ET AL.**: "Experience with 100% hydrogen"
- **STAHL UND EISEN**, Bd. 109, Nr. 4, 27. Februar 1989, **DUSSELDORF, DE**, Seiten 178-184, XP002016935 O. **PAWELSKI ET AL.**: "Entstehung von Bandklebern"
- "Gas, Wärme-international", Band 33 (1984), Heft 10, Oktober, Seiten 490-497.

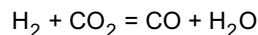
EP 0 760 396 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vermeiden von Klebern beim Glühen von Kaltband nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Kaltband wird in Form von Festbunden in Topf-, Hauben- oder Rollendurchlauföfen geglüht. Beim rekristallisierenden Glühen in geschlossenen Ofenanlagen, wie z. B. Haubenöfen, insbesondere Hochkonvektionsöfen, entstehen zwischen den Windungen des Kaltbandes oft Diffusions - Verschweißungen, sogenannte Bandkleber. Diese verursachen im Nachwalzwerk einen erhöhten Abwickelwiderstand, wodurch auf der Bandoberfläche Knicke bzw. Werkstoffaufrisse entstehen.

[0003] In der DE 42 07 394 C1 ist ein Verfahren zum Vermeiden dieser Bandkleber beschrieben. Nach diesem Verfahren wird die Oberfläche des zu Festbunden (Coils) aufgewickelten Kaltbandes oberhalb 600°C durch definierte Oxidationsvorgänge mit einer dünnen Deckschicht, die das Kleben der Windungen verhindert, belegt. Während der Abkühlphase, unterhalb 600°C wird diese Deckschicht durch Reduktion der Oxide wieder entfernt. Dies erfolgt durch Änderung des Wassergasgleichgewichtes. Der gesamte Glühprozeß findet in einem Glühofen, insbesondere Haubenofen unter N₂ - H₂-Schutzgasgemisch mit maximal 5% H₂ und Zugabe von definierten CO₂-Mengen statt. Der gesamte Reaktionsprozeß ist der Wassergasreaktion



zugeordnet. Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlendioxid verursacht eine intensive Wasserdampfbildung, die von dem thermodynamischen Zustand des Systems abhängt. Sie wird von einer hohen H₂ bzw. CO₂ -Konzentration und hohen Temperaturen begünstigt. Tabelle 2 und Bild 2 zeigen z. B. die temperaturabhängige Konzentrationsänderung in einem Ausgangsgemisch von 5% H₂ und 1% CO₂. Die H₂O- und CO-Kurven decken sich. Auf der Abszisse ist die Temperatur und auf der Ordinate die Konzentration der Gasanteile aufgetragen. Die Wasserdampfbildung nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 700°C liegen diese Werte noch unter 1 Vol. %. Eine höhere CO₂-Konzentration im Ausgangsgemisch erhöht die Wasserdampfbildung bis zu ca. 2 Vol. %. Die CO₂-Menge ist festgelegt und hängt von der behandelten Glühgutoberfläche ab. Ein entsprechend oxidierendes Verhältnis der CO₂- und CO-Partialdrücke wird durch eine Änderung des stationären Gleichgewichtes der Wassergasreaktion erreicht. Dies erfolgt durch einen höheren Durchsatz des Schutzgases.

[0004] Ein Schutzgas mit einem Anteil von 92,6 % Wasserstoff ist der Tabelle 3, Bild 3 zu entnehmen. Wie diese Tabelle zeigt, entstehen bei H₂-Anteilen > 5% unzumutbare Wasserdampfkonzentrationen von bis zu ca.

6,6 Vol. % (bei 700°C). Das entsprechend oxidierende CO₂ - CO Verhältnis wird in keinem Temperaturbereich erreicht. Bei hohen CO₂-Konzentrationen erfolgt die Oxidation unkontrolliert im H₂ - H₂O System bei niedrigen, also ungewollten Temperaturen, wobei die Möglichkeit einer anschließenden Reduktion der Bandoberfläche nicht gegeben ist. Diese, in der Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse wurden in durchgeführten Laborversuchen eindeutig bestätigt. Eine Beimischung von 5 bis 10 Vol. % CO₂ zum Wasserstoff bei Behandlungstemperaturen von 680°C verursachte eine so starke Wasserbildung, daß diese Versuche unterbrochen werden mußten, um eine Zerstörung der Analysen-Geräte zu verhindern. Der Anteil des Wasserstoffs in dem Schutzgas bei kleberfreiem Glühen von Kaltband ist daher in der DE 42 07 374 C1 auf max. 5 Vol. % begrenzt.

[0005] Nun treten Bandkleber bei der Behandlung von Kaltband in Hochkonvektionsöfen unter Wasserstoff > 5% enthaltenden Schutzgasen weiter auf. Es wäre daher ein Verfahren zum Glühen von Kaltband wünschenswert, mit dem Bandkleber auch beim Einsatz von Schutzgasen mit bis zu 100 % H₂ vermieden werden könnten.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Vermeiden der Bandkleber beim Glühen von Kaltband unter Schutzgasen mit einem Anteil des Wasserstoffs > 5% zu schaffen.

[0007] 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. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0008] Erst durch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Deckschicht wird ein Schutz gegen das Zusammenkleben der einzelnen Windungen des Kaltbandes unter einem Schutzgas mit einem Wasserstoffanteil größer 5%, vorzugsweise mit einem Wasserstoffanteil größer 70%, insbesondere 100%, erreicht. Die Voraussetzung dafür ist eine extrem starke Zerstörung des thermodynamischen Gleichgewichtes der homogenen Wassergasreaktion. Dies bedeutet fast eine Unterbindung des Reaktionsablaufes nach $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Betriebsversuche mit etwa 60t Glühchargen haben überraschend ergeben, daß man Kaltband in geschlossenen Ofenanlagen, wie z. B. in Haubenöfen, mit Hochkonvektion auch unter 100% H₂-haltigem Schutzgas bei Zugabe von CO₂ mit einer Deckschicht belegen und damit kleberfrei behandeln kann.

[0009] Durch eine hohe Leistung der in Hochkonvektionsöfen eingesetzten Umwälzventilatoren, sind die Strömungsgeschwindigkeiten des umgewälzten H₂-Schutzgases bei Temperaturen von 600 bis 750°C so hoch, daß die homogene Wassergasreaktion kaum noch stattfinden kann und das stationäre Gleichgewicht vom thermodynamischen sehr stark abweicht. Erfindungsgemäß wird hier mit stationären Gleichgewichten von $K \ll 0,01$ gearbeitet. Unter stationärem Gleichge-

wicht wird dabei ein Ist-Zustand verstanden, der anhand der Analyse der Gaszusammensetzung mathematisch durch folgende Formel berechnet wird:

$$\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}$$

[0010] Der Quotient wird $< 0,01$ nur dann, wenn der Divisor sehr groß und der Divident sehr klein sind, was ein fast-Stillstand der Reaktion bedeutet. Dadurch wird das Erreichen eines oxidierenden Partialdruckverhältnisses (P) Kohlendioxid (CO_2)/Kohlenmonoxid (CO) überraschenderweise möglich. Die Wasserdampfbildung wird dabei stark begrenzt.

[0011] Die homogene Wassergasreaktion ist dabei für die Steuerung des erfindungsgemäßen Verfahrens unbrauchbar. Die Steuerung erfolgt vielmehr über den Zerfall (Dissoziation) der beigemischten, definierten CO_2 -Menge nach:

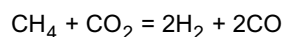


[0012] Aus dieser Reaktion resultierender Sauerstoffpartialdruck wird in der Schutzgasatmosphäre nach Bedarf eingestellt. Der Prozeß der Belegung der Bandoberfläche mit einer Deckschicht, die das Kleben der Windungen verhindert, wird unter einem definiertem O_2 -Partialdruck durchgeführt. Dieser kann als Quotient der Partialdrücke (P) von CO_2 und CO definiert werden und darf beim Oxidationsvorgang oberhalb $600^\circ C$ nicht kleiner 1 werden.

[0013] In Figur 1 sind die Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks (PO_2) graphisch dargestellt. Dabei ist hier PO_2 als Logarithmus-Funktion temperatur- und zeitabhängig dargestellt. Deutlich zu erkennen ist hier die Phase der CO_2 -Beimischung. Diese wird mit Beginn der Abkühlphase beendet. So aufgebaute Deckschichten mit einer CO_2 -Menge von 0,3 bis 0,6 g pro m^2 Glühgutoberfläche verhindern das Kleben der einzelnen Windungen im Coil. Eine starke Reduzierungskraft des Wasserstoffs in der Abkühlphase sorgt unterhalb der $600^\circ C$ für den Abbau dieser Deckschicht.

[0014] Während der Haltezeit in reinen Wassergasatmosphären kommt es zu einer starken Methanbildung, weil H_2 den Kohlenstoff, der als Crackprodukt aus der Abdampfphase (Aufheizen) stammt, nach $H_2 + C = CH_4$ umsetzt.

[0015] Höhere als etwa 2 Vol.% Methan-Gehalte, wirken negativ auf die Einstellung des erforderlichen Sauerstoffpartialdruckes, der für die Belegung mit schützender Deckschicht ausschlaggebend ist. Das beigemischte CO_2 reagiert dann mit Methan nach folgender Reaktion:



[0016] Somit wird das Kohlendioxid so stark abgebaut und CO neu gebildet, daß das Verhältnis der Partialdrücke (P)

$$P(CO_2) / P(CO) < 1$$

eingestellt wird und dadurch eine definierte Belegung der Bandoberfläche mit schützender Deckschicht nicht oder nicht wirtschaftlich möglich ist.

[0017] Um den vorgeschlagenen Prozeß der Belegung störungsfrei durchzuführen darf der Methan-Gehalt in der letzten Phase der Haltezeit, vor der CO_2 -Beimischung, eine Konzentration von ca. 2 Vol.% der Schutzgasatmosphäre nicht überschreiten. Werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kohlenstoffarme und gegen Aufkohlung empfindliche Stähle behandelt z. B. mit Titan mikrolegierte IF(Sondertiefziehstahl)-Stahl, so ist eine Absenkung des C-Pegels der Schutzgasatmosphäre auf 0,003% erforderlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vermeiden von Klebern beim Glühen von Kaltband im Haubenofen, vorzugsweise mit Hochkonvektion, unter einem Schutzgas aus größer 5% bis 100 % Wasserstoff, Rest Stickstoff, mit den Phasen Aufheizen, Halten und Abkühlen, **dadurch gekennzeichnet, dass** während der Haltezeit das Kaltband durch Oxidation bei Temperaturen oberhalb von $600^\circ C$ mit einer dünnen Deckschicht belegt wird, indem ein oxidierendes Partialdruckverhältnis

$$P(CO_2)/P(CO) > 1$$

durch Beimischung von 0,3 g bis 0,6 g Kohlendioxid pro m^2 Glühgutoberfläche zu dem Schutzgas und eine starke Zerstörung des thermodynamischen Gleichgewichts der homogenen Wassergasreaktionen ($K < 0,01$) durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Schutzgases eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** während der Abkühlphase bei Temperaturen unterhalb von $600^\circ C$ durch Reduzierungskraft von Wasserstoff ein Partialdruckverhältnis von

$$P(CO_2)/P(CO) > 1$$

zur Reduktion der Deckschicht eingestellt wird.

Claims

1. Method for avoiding stickers when annealing cold strip in a bell-type furnace, preferably with high convection, under a protective gas comprising greater than 5% to 100% of hydrogen, remainder nitrogen, comprising the phases of heating, holding and cooling, **characterized in that** during the holding time the cold strip is covered with a thin covering layer by oxidation at temperatures of over 600°C, as a result of an oxidizing partial pressure ratio.

$$P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) > 1$$

by admixing from 0.3 g to 0.6 g of carbon dioxide per m² of surface area of the material being annealed to the protective gas and strongly disrupting the thermodynamic equilibrium of the homogeneous water gas reaction ($K \ll 0,01$) by means of high flow velocities of the protective gas.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** during the cooling phase, at temperatures below 600°C, a partial pressure ratio of

$$P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) < 1$$

is established by the reducing force of hydrogen in order to reduce the covering layer.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** au cours de la phase de refroidissement à des températures inférieures à 600°C on établit par la force de réduction de l'hydrogène une pression partielle de

$$P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) < 1$$

pour la réduction de la couche de recouvrement.

Revendications

1. Procédé pour éviter les adhérences dans le recuit d'une bande d'acier dans un four à hotte, de préférence avec une convection élevée, sous un gaz protecteur, constitué de plus de 5 % à 100 % d'hydrogène, le resté étant de l'azote, avec les phases de chauffage, arrêt et refroidissement, **caractérisé en ce qu'** au cours du temps d'arrêt on recouvre la bande d'acier par oxydation à des températures supérieures à 600°C avec une couche de revêtement mince, en établissant un rapport de pression partielle oxydante

$$P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) > 1$$

par ajout au mélange de 0,3 g à 0,6 g d'anhydride carbonique et par m² de surface de matière recuite, dans ce gaz protecteur, et en assurant une forte perturbation de l'équilibre thermodynamique des réactions homogènes du gaz à l'eau ($K \ll 0,01$) grâce à des vitesses d'écoulement élevées du gaz protecteur.

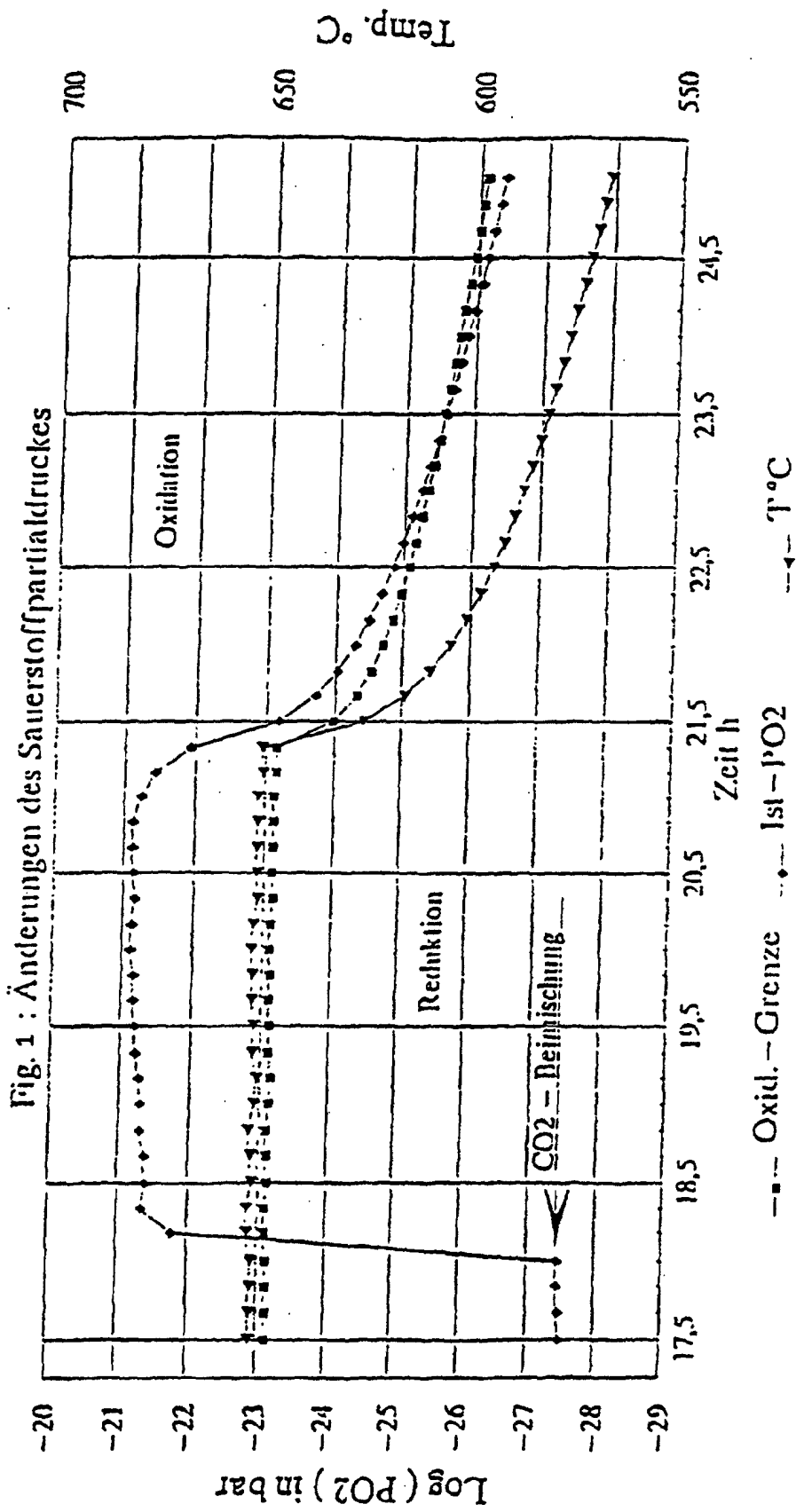
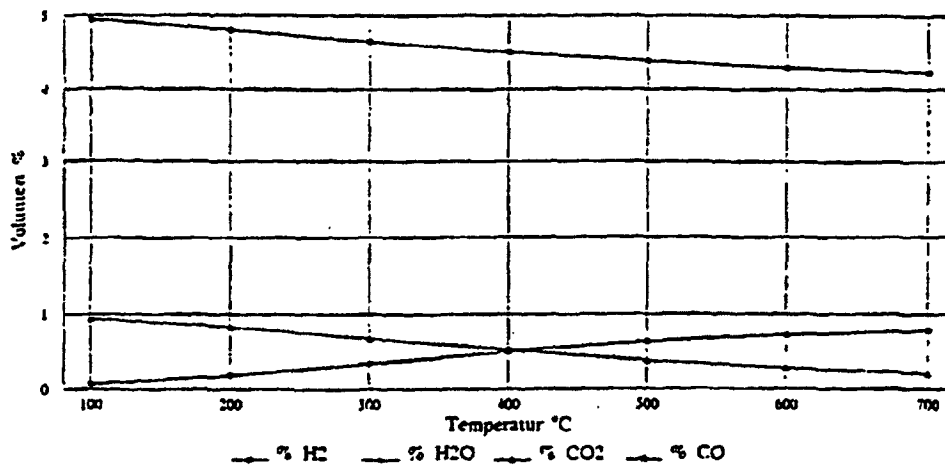


Fig.2 : Änderungen der Gaszusammensetzung nach Erwärmung für die
homogene Wassergasreaktion

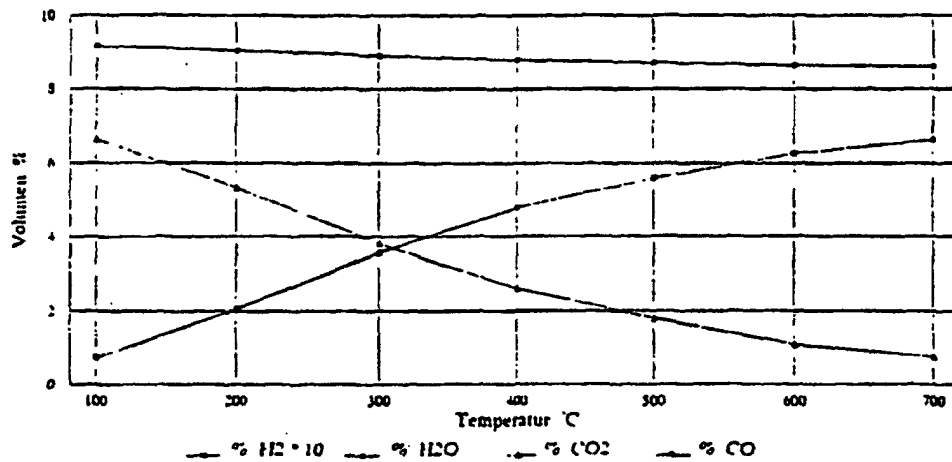
T°C	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	H ₂ O %	K _G
100	0,06	0,94	4,94	0,06	0,00094
200	0,18	0,82	4,82	0,18	0,00881
300	0,34	0,66	4,66	0,34	0,03789
400	0,49	0,51	4,51	0,49	0,10562
500	0,62	0,38	4,38	0,62	0,22583
600	0,71	0,29	4,29	0,71	0,40571
700	0,78	0,22	4,22	0,78	0,64618



Ausgangsgemisch : 5 %H₂ ; 1 %CO₂ ; 0,004 %H₂O

Fig.3 : Änderungen der Gaszusammensetzung nach Erwärmung für die
homogene Wassergasreaktion

T°C	CO %	CO ₂ %	H ₂ %	H ₂ O %	K _p
100	0,76	6,64	91,84	0,76	0,00094
200	2,06	5,34	90,54	2,06	0,0088
300	3,59	3,81	89,01	3,59	0,038
400	4,79	2,61	87,81	4,79	0,1
500	5,6	1,8	87	5,6	0,2
600	6,26	1,14	86,34	6,27	0,4
700	6,62	0,78	85,98	6,62	0,65



Ausgangsgemisch : 92,6 %H₂ ; 7,4 %CO₂ ; 0,004 %H₂O