



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 114 196 B2

(12)

## NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**12.04.2006 Patentblatt 2006/15**

(51) Int Cl.:  
**C21D 9/67 (2006.01)** **C21D 1/76 (2006.01)**  
**C23G 5/00 (2006.01)**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**02.05.2002 Patentblatt 2002/18**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1999/005960**

(21) Anmeldenummer: **99942869.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2000/014289 (16.03.2000 Gazette 2000/11)**

(22) Anmeldetag: **13.08.1999**

### (54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON METALLOBERFLÄCHEN

METHOD FOR CLEANING METALLIC SURFACES

PROCEDE DE NETTOYAGE DE SURFACES METALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**

(74) Vertreter: **Kahlhöfer, Hermann et al**  
**Patentanwälte**  
**Kahlhöfer Neumann**  
**Herzog Fieser**  
**Postfach 10 33 63**  
**40024 Düsseldorf (DE)**

(30) Priorität: **07.09.1998 DE 19840778**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 271 135** **EP-A- 0 324 727**  
**EP-A- 0 792 940** **DE-A- 3 233 374**  
**DE-A- 3 725 174** **DE-C- 4 207 394**  
**DE-C- 4 241 746** **US-A- 4 840 680**  
**US-A- 5 569 339**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.07.2001 Patentblatt 2001/28**

- **Claud Béguin, "Einführung in die Technik der Schutz- und Reaktionsgase, (1995), 154 - 159**
- **F. Neumann, "Methoden zum Messen und Regeln von Aufkohlungs- atmosphären unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffpotentials", in HTM 44, (1989), 5, pages 261 - 269**
- **T. H. Sanderson, "Steam Atmosphere Heat Treatment, in Heat Treatment of Metals", 1975.4, p. 109 - 112**
- **R. R. Judd et al., "Effect and Importance of Controlled and Annealing Atmosphere on Magnetic Properties of Lamination Steels", in Heat Treatment of Metals, 1995.4, p. 83 - 88**
- **EN 746-3**

(73) Patentinhaber:

- **Air Liquide Deutschland GmbH**  
**40235 Düsseldorf (DE)**

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH CY DE DK ES FI GB GR IE LU MC NL PT SE**

- **Messer Group GmbH**  
**65843 Sulzbach (DE)**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT FR IT**

(72) Erfinder:

- **SCHMIDT, Hans-Peter**  
**D-40822 Mettmann (DE)**
- **ZYLLA, Peter**  
**D-47807 Krefeld (DE)**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Metallocberflächen für stationäre Chargenprozesse in stationären Ofenanlagen und für instationäre Durchlaufprozesse in instationären Ofenanlagen unter wasserstoffarmen Schutzgasatmosphären mit weniger als 30 Vol.-% Wasserstoff.

**[0002]** Bei vielen Wärmebehandlungsprozessen von Metallen werden besondere Anforderungen an die Zusammensetzung der das Einsatzgut umgebenden Gasatmosphäre gestellt, um chemische Reaktionen mit den zu behandelnden Metallteilen zu vermeiden oder gezielt herbeizuführen. Diese Prozesse finden in Ofenanlagen statt, die das Aufheizen und Halten auf einer bestimmten Temperatur und das anschließende Abkühlen ermöglichen, wobei hier zwischen stationären Ofenanlagen zur Durchführung von stationären Chargenprozessen und instationären Ofenanlagen für instationäre Durchlaufprozesse unterschieden wird.

**[0003]** Mit Hilfe von technischen Gasen, wie Stickstoff, Argon und Wasserstoff bzw. deren Gasgemische, kann eine relativ hohe und gleichmäßige Produktqualität der warmbehandelten Metallteile erzielt werden. Dennoch entstehen beim Glühen oft Oberflächenfehler in Form von verbleibenden Ziehmitteln, Walzmitteln oder anderen Rückständen, die aus Vorbehandlungsprozessen stammen. Die meisten dieser Rückstände sind in verschiedener Form auf der Oberfläche verteilte Kohlenstoffrückstände. Eine kostspielige Nachreinigung, wie z.B. Beizen oder Bürsten, ist nach dem Wärmebehandlungsprozeß oft erforderlich, da die Anforderungen an die Qualität der behandelten Oberflächen hoch ist.

**[0004]** DE-A-323 33 74, DE-A-37 25 174 und EP-A-0 271 135 beschreiben ein Verfahren zur Reinigung von Metallocberflächen für stationäre Chargenprozesse in stationären Ofenanlagen bzw. für instationäre Durchlaufprozesse in instationären Ofenanlagen unter wasserstoffarmen Schutzgasatmosphären mit den Phasen aufheizen, Halten und abkühlen, wobei in der Haltephase der Schutzgasatmosphäre Wasser bzw. Wasserdampf zugeführt wird zur Oxidation von Kohlenstoffrückständen.

**[0005]** Für stationäre Chargenprozesse sind Verfahren bekannt, die eine ausreichende Reinigung der Oberflächen direkt im Ofen erlauben. So wird, z.B. in der DE 39 21 321 A1 und der DE 36 31 551 C1, eine Zwischenhaltestufe in der Aufheizphase oder ein sehr langsames Aufheizen und ein Spülvorgang in der Aufheizphase beschrieben. Diese Verfahren führen aber zu einer verlängerten Glühzeit und einer relativ hohen Spülgasmenge.

**[0006]** Aus der DE 42 41 746 C1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine Wasserstoffatmosphäre während der Haltezeit zur Reinigung eingesetzt wird. Die Kohlenstoffrückstände werden mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt und nach Erreichen von bestimmten Grenzwerten taktweise aus dem Ofen entfernt. Somit werden Rußausscheidungen vermieden. Die Anwendung des

Verfahrens gewährleistet einen optimalen Schutzgasverbrauch und eine hohe Sauberkeit der Oberflächen. Das Verfahren ist aber auf stationäre Chargenprozesse beschränkt.

**[0007]** Bei instationären Durchlaufprozessen ist aus der EP 0 572 780 A2 eine Vorrichtung und ein Verfahren bekannt, bei dem Metallteile, vorzugsweise Metallbänder, als Vorstufe des Glühprozesses in einer Reinigungskammer gereinigt werden. Die Metallbandoberfläche wird hier im kalten Zustand mit wasserstoffreichen heißen Gasgemischen mit einem Wasserstoffgehalt von 30-70 Vol.% durch Prallströmung beaufschlagt. So werden in einer Zeit von wenigen Sekunden die Ölrückstände abgedampft und aus der Reinigungskammer ausgetragen. Das Band gelangt danach in einen Durchlaufofen, wo es warmbehandelt wird. Das Band wird vom Coil abgewickelt und durchläuft einen nachfolgenden Ofen.

**[0008]** Die eingesetzten technischen Gase besitzen eine hohe Reinheit, typisch eine Reinheit von 99,99 Vol.-%, so daß deren Feuchtigkeits- oder Restsauerstoffgehalt sehr gering ist. Diese hohe Reinheit stellt eine relativ gleichbleibende Qualität und Zuverlässigkeit der Verfahren und Produkte sicher. Denn Verunreinigungen dieser eingesetzten Gase, zum Beispiel Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf, können zu unkontrollierten Oxidationsreaktionen führen, die negative Auswirkung auf die Qualität der behandelten Oberflächen haben.

**[0009]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, welches eine Reinigung mit Hilfe einer wasserstoffarmen Schutzgasatmosphäre während des Wärmebehandlungsprozesses in der Haltephase sowohl bei instationären Ofenanlagen als auch in stationären Ofenanlagen ermöglicht und welches eine hohe Oberflächensauberkeit der warmbehandelnden Metallteile, auch im aufgewickeltem Zustand in Form von Bünden, Rollen oder Coils, gewährleistet.

**[0010]** Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruches 1 berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0011]** Der Begriff "wasserstoffarmes Schutzgas" bedeutet hier ein Schutzgas mit einem Anteil kleiner 30 Vol.-%, vorzugsweise kleiner 5 Vol.-%, an Wasserstoff, wobei der Rest insbesondere Stickstoff und/oder Edelgas(e) ist.

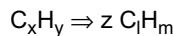
**[0012]** Die durch das erfindungsgemäß Verfahren eingeleitete Befeuchtung der Schutzgasatmosphäre im Ofen während der Haltephase ermöglicht eine Reinigung der behandelten Oberflächen des Glühgutes, ohne einen Stoffaustausch mit den Metallteilen zu verursachen. Zu diesem Zweck wird dem wasserstoffarmen Schutzgas eine bestimmte Wassermenge beigemischt. In Abhängigkeit von der Haltetemperatur werden somit Kohlenstoffrückstände durch Oxidation abgebaut. Die Reaktionsprodukte der Kohlenstoffoxidation sind flüchtig und

werden in die Gasphase aufgenommen. Dieser Reinigungsprozeß wird vorteilhaft während der Wärmebehandlung in der Haltephase durchgeführt und wird dabei vorzugsweise überwacht und geregelt.

[0013] Zwischen dem angefeuchteten Schutzgas und den Oberflächenbelägen treten die im folgenden beschriebenen Reaktionen auf.

[0014] In der Aufheizphase werden die anhaftenden, langkettigen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu kurzen, leichtflüchtigen Spaltprodukten von der Oberfläche desorbiniert:

ohne Rückstand:



mit Rückstand :



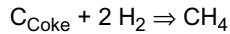
[0015] Mit dem Begriff "Coke" ist hier ein eingebrannter, fester Belag gemeint, der im wesentlichen Kohlenstoff und oxidische Bestandteile enthält.

[0016] Dieser Prozeß hängt im wesentlichen von den Schmelz-, Spalt- und Siedetemperaturen der Walzgleitmittel ab. In der Praxis wird die Spaltung der Stoffe bei Temperaturen von ca. 400 °C beobachtet. Ob die leichtflüchtigen Spaltprodukte ohne oder mit Rückständen von der Oberfläche desorbiniert werden, hängt im wesentlichen von der Menge der Zieh- oder Walzmittel, der behandelten Oberflächengröße und der Aufheizgeschwindigkeit ab. Bei großen Mengen und schnellen Aufheizgeschwindigkeiten wird zurückbleibender Coke im weiteren Verlauf der Glühung in die Metallocberfläche eingebrannt und lässt sich nur durch Beizen oder Bürsten entfernen. Dies wirkt sich negativ auf die Oberflächenqualität aus.

[0017] Die gasförmigen Spaltprodukte können, wenn sie nicht frühzeitig aus dem Ofenraum ausgetragen werden, sich während der weiteren Aufheizung auf der Metallocberfläche zu Ruß und Wasserstoff zersetzen und eine weitere Verunreinigung verursachen :



[0018] Beim Einsatz von trockenen, technischen Gasen (z.B. Wasserstoff) in der Haltezeit erfolgt die Reinigung der Oberflächen über eine Methanbildung, wie in der DE 42 41 746 C1 beschrieben wird:



[0019] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier relativ langsam und die Aufnahmekapazität der Gasatmosphäre an Kohlenstoff ist relativ groß.

[0020] Dem gegenüber verringert sich bei einer Verwendung von Stickstoff/Wasserstoff-Gasmischungen die

Aufnahmekapazität deutlich mit steigender Temperatur und sinkenden Wasserstoffanteilen. Wird ein Stickstoff/Wasserstoff-Gasmisch mit einem Anteil von 5 Vol. % Wasserstoff beispielweise auf 700 °C erwärmt, so ist ein maximaler Methangehalt von nur 0,034 Vol.% erreichbar, was im Vergleich mit einer 100% -igen Wasserstoffatmosphäre etwa 320 mal geringer ist.

[0021] Die Aufnahmekapazität von Kohlenstoff in einer wasserstoffarmen Schutzgasatmosphäre wird erhöht durch die erfindungsgemäße Beimischung von Wasserdampf zu dem Stickstoff/Wasserstoff-Gasmisch. Dieser Wasserdampf kann die eingebrannten Kohlenstoffrückstände effektiv entfernen.

[0022] Das Schutzgas wird nach Erreichen der Haltemperatur definiert befeuchtet. Das zugeführte Wasser wird in solchen Mengen (z.B. über eine Lanze) eingespeist, daß eine Eisen-Oxidation des behandelten Werkstoffes nicht auftritt und eine Umsetzung des Cokes zu flüchtigen Kohlenstoffoxiden eingeleitet wird. Aus diesem Grund ist eine Überwachung des Prozesses vorteilhaft. Dabei ist die Steuerung der Wassereinspeisung mittels einer Sauerstoffsonde, z.B.  $\lambda$ -Sonde, bevorzugt.

[0023] Die Reinigung der Oberfläche erfolgt über folgende Reaktion:

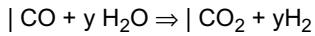


[0024] Der Kohlenstoffbelag wird mit Wasserdampf zu flüchtigen Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Die hohe Haltetemperatur begünstigt den Ablauf der so eingeleiteten Reinigung.

[0025] Parallel zu dem Belagabbau reagiert der Wasserdampf mit den flüchtigen Kohlenwasserstoffen:

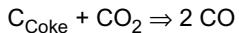


[0026] Das gebildete Kohlenmonoxid wird weiter zu Kohlendioxid oxidiert:



[0027] Die sich bildenden Mengen an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden durch die Temperaturabhängigkeit der Wassergasreaktion bestimmt.

[0028] Unterstützt wird dieser Reinigungsprozeß durch die Reaktion des gebildeten Kohlendioxids mit Coke zu Kohlenmonoxid:



[0029] Bedingt durch den Reaktionsablauf wird der Wasserdampf während der Reinigung verbraucht. Daher wird die Atmosphäre durch immer neue Wasserinjektionen vorteilhaft befeuchtet. Die Menge an Wasser hängt im wesentlichen von der Wasserstoffkonzentration im Schutzgas, dem behandelten Werkstoff und dem freien Volumen des Glühofens ab. Sie wird durch den Sauerstoffpartialdruck bzw. das Verhältnis der entsprechen-

den Partialdrücke ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) bestimmt, wobei die Grenzgrößen so zu wählen sind, daß die Bildung von Eisenoxiden nicht erfolgt. Eine solche Oxidation der Metalloberfläche ist unerwünscht. Sie wird vorteilhaft durch eine Regelung der Schutzgaszusammensetzung vermieden, um den Prozeßablauf, vorzugsweise in jedem Zeitabschnitt des Prozesses, zu kontrollieren.

**[0030]** Für eine Messung des Sauerstoffpartialdrucks bzw. dem Verhältnis der entsprechenden Partialdrücke ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) wird vorteilhaft eine Sauerstoffsonde, beispielsweise eine Zirkondioxid-Festkörper-Elektrolytzelle oder eine Lambda-Sonde, eingesetzt. Mit einer entsprechenden Regeleinrichtung wird dann in Abhängigkeit von dem gemessenen Wert die Atmosphäre in Abhängigkeit vom behandelten Werkstoff so eingestellt, daß eine oxidfreie Behandlung des Werkstoffes gewährleistet ist. Dies erfolgt durch Ein-/Ausschalten der Wasserzufuhr und gegebenenfalls eine kohlenstoffneutrale Behandlung durch entsprechende Steuerung der Schutzgasspülung. Diese Verfahrensweise ist insbesondere für stationären Ofenanlagen sehr vorteilhaft.

**[0031]** Die Sondenspannung der Sauerstoffsonde ist abhängig von der Ofentemperatur und dem  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ -Verhältnis des Ofengases, wie dies in Fig. 1 dargestellt ist. Je nach Haltetemperatur wird die Atmosphäre im Ofen so gesteuert, daß eine bestimmte Sondenspannung konstantgehalten wird, damit eine optimale Reinigung der Oberfläche erfolgen kann. Die Sondenspannung kann dabei in einem bestimmten Meßbereich variieren, ohne daß der Reinigungseffekt beeinträchtigt wird. Der optimale Bereich wird durch die Linien b für  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,100$  und c für  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,150$  bei Verwendung einer im Ofenraum angeordneten Sauerstoff-Sonde sowie wird durch die Linien d für  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,100$  und e für  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,150$  bei Verwendung einer externen, das bedeutet außerhalb des Ofenraumes angeordneten Lambda-Sonde eingegrenzt. Die Linie a begrenzt den Gesamt-Regelbereich nach oben und stellt ein trockenes Gasgemisch für  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,015$  dar. Innerhalb dieser Grenzen kann, je nach Anwendungsfall, die sich einstellende Ofengas-Zusammensetzung geregelt und somit eine Reinigung der Oberflächen durchgeführt werden. Damit keine Eisenoxidation und/oder Wasserkondensation an kalten Anlagenbereichen auftritt, sollte das  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ -Verhältnis kleiner 0,15 sein.

**[0032]** Die Stabilität der Eisenoxide ist abhängig von der Temperatur und dem Verhältnis der Partialdrücke von Wasserdampf zu Wasserstoff. Unterhalb von 560 °C tritt eine Magnetit ( $Fe_3O_4$ )-Bildung und oberhalb dieser Temperatur eine Oxidation zu FeO auf. Bei Glühungen unter Stickstoff-Wasserstoff Gasgemischen hat sich ein  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ -Verhältnis von 0,10 als günstig erwiesen. Wird z.B. ein niedriglegierter Stahl mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und 5 Vol.-% Wasserstoff behandelt, so wird der Wasserdampfgehalt auf 0,5 Vol.% eingestellt, was einem Taupunkt der Schutzgasatmosphäre von -2°C entspricht. Dieser Taupunkt wird vorteilhaft mit Hilfe von internen oder externen Meßzellen gemessen und durch

Steuerung von entsprechenden Ventilen, beispielsweise Magnetventile, so geregelt, daß kein Wasser an den kalten Stellen auskondensiert.

**[0033]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun anhand von einer Abbildung (Fig.) und eines Ausführungsbeispiels beispielhaft näher erläutert.

**[0034]** Die Fig. 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einer geregelten Wasserinjektion in den Ofen.

**[0035]** Die in Fig. 2 dargestellte Vorrichtung weist einen Ofen 1 auf, in dem ein Wasserinjektorverdampfer 2, ein Gasinjektionsrohr 3 für Schutzgas und eine Sauerstoffmeßsonde 4 angeordnet sind. Das in der Sauerstoffmeßsonde 4 gemessene Signal gelangt in eine Regeleinheit 5, bei der der aktuelle gemessene Wert (Ist-Wert) im Ofen 1 kontinuierlich in der Haltephase mit einem anstrebbenden Wert (Soll-Wert) verglichen wird. Als Ist-Wert kann der Sauerstoffpartialdruck bzw. das  $(P_{H_2O}/P_{H_2})$ -Verhältnis zugrunde gelegt werden. Bei Abweichungen des Ist-Werts vom Soll-Wert steuert die Regelteinheit 5 Magnetventile 6a und 6b an, die in dem Wasserinjektorverdampfer 2 angeordnet sind und denen über eine Leitung 7 Wasser aus einem Wasserreservoir 8 zugeführt wird. Die Wasserdosierung erfolgt taktweise in Abständen von vorzugsweise ca. 5 Minuten. Der sich im Innenraum des Ofens 1 bildende Wasserdampf wird in dieser Zeit durch Umwälzventilatoren des Ofens 1 gleichmäßig in der Gasatmosphäre des Ofens 1 verteilt. Weitere Injektionen erfolgen solange, bis Ist-Wert und Soll-Wert übereinstimmen. Die Wassermenge, die pro Injektion eingesprührt wird, wird durch eine Durchflußmeßeinrichtung 9 gemessen und über eine Regelteinheit 17, vorzugsweise ein Ventil, eingestellt. Der Takt der Injektion wird durch ein Zeitglied an der Regelteinheit 5 eingestellt. Nach Erreichen des Sollwertes im Ofen 1 wird die Wasserinjektion in die Schutzgasatmosphäre durch Schließen der Magnetventile 6a und 6b unterbrochen. Gleichzeitig wird das Zeitsignal für das Taktieren der Injektion unterbrochen. Aus sicherheitstechnischen Gründen ist der Wasserinjektorverdampfer 2 hier mit zwei Magnetventilen 6a und 6b, die hintereinander angeordnet sind, ausgerüstet. Die Schutzgasatmosphäre wird durch Zufuhr von einem stickstoff- und wasserstoffhaltigen Gasgemisch eingestellt. Stickstoff wird einem Vorratsbehälter 10 entnommen, auf Umgebungs-temperatur eingestellt, zum Beispiel durch den hier dargestellten Luftverdampfer 11 und über eine Leitung 12 einer Mischeinrichtung 13 zugeführt, der zugleich auch über eine Leitung 14 Wasserstoff aus einem Vorratsbehälter 15 zugeführt wird. Das Gasgemisch aus der Mischeinrichtung 13 wird über eine Leitung 16 dem Schutzgasinjektionsrohr 3 zugeführt, wobei die Schutzgaszufuhr mit Hilfe von Einrichtungen nach dem Stand der Technik gesteuert wird.

#### Beispiel

**[0036]** Ein Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch mit einem

Anteil von 5 Vol.% Wasserstoff wurde bei 700 °C zu einem Taupunkt von -2°C befeuchtet. Bei konstantem  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ -Verhältnis von 0,10 stellte sich eine Gleichgewicht-Zusammensetzung der Schutzgasatmosphäre ein, die ca. 12,24 Vol. %  $H_2$ , 1,22 Vol. %  $H_2O$ , 6,74 Vol. %  $CO$ , 0,50 Vol. %  $CO_2$ , 0,20 Vol. %  $CH_4$ , Rest  $N_2$  enthielt. Die Meßwerte der eingesetzten Sonden lagen bei -1110 mV für die Lambda-Sonde und -1071 mV ( $H_2O/H_2$ ) für die Sauerstoff-Sonde. Das Partialdruck-Verhältnis  $P_{H_2O}/P_H$  betrug 0,10.

**[0037]** Die Summe der kohlenstoffhaltigen Komponente  $C_x = (%CO + %CO_2 + %CH_4)$  des feuchten, im chemischen Gleichgewicht stehenden Gasgemisches beträgt 7,44 % und ist damit im Vergleich zu einem trockenen Gasgemisch etwa 220 mal größer. Der Faktor von 220 zeigt den starken Einfluß der Anfeuchtung auf die Reinigungseigenschaften von wasserstoffarmen Schutzgasatmosphären. Die Kohlenstoffaufnahme ist hier fast mit der in reiner Wasserstoffatmosphäre vergleichbar. Dies gilt besonders für Gasgemische mit geringem Wasserstoffanteil, unter 30 Vol. %, vorzugsweise unter 5 Vol. %. Mit steigenden  $H_2$ -Anteilen verringert sich dieser Faktor und für reinen Wasserstoff mit 1,5 % Feuchtigkeit ist er mit der Reinigung über die Methanbildung vergleichbar.

**[0038]** Die Addition der heterogenen und homogenen Wassergasreaktion ergibt die sogenannte Boudouard'sche Reaktion :



**[0039]** Mit sinkender Temperatur in der Abkühlphase verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Rußbildung. Dadurch wird einerseits ein starker  $CO_2$ -Anstieg und andererseits eine sehr starke Rußabscheidungen im Ofenraum verzeichnet. Die  $CO_2$ -Bildung führt unterhalb 500 °C zur Oxidation der Oberfläche, die nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Die Rußabscheidung führt zur starken Oberflächenverschmutzung. Beides kann vermieden werden durch einen erfindungsgemäßen, kompletten Austausch der Atmosphäre am Ende der Haltephase, zum Beispiel durch Spülen mit einem trockenen  $N_2/H_2$ -Gasgemisch. Dies sorgt für eine saubere Oberfläche während der Abkühlphase. Denn das befeuchtete, mit aufgenommenen Reinigungsprodukten versehene Schutzgas wird aus dem Ofen entfernt und durch ein trockenes Gasgemisch ersetzt. Der Spülvorgang kann vorteilhaft in die vorhandene Ofensteuerung der stationären Anlage einprogrammiert werden.

**[0040]** Bei Durchlauföfen zur Wärmebehandlung von Glühgut findet ein Atmosphären-Austausch kontinuierlich statt. Daher ist es sinnvoll die Gaseinspeisung so zu wählen, daß die gesamte Schutzgasmenge ständig im Gegenstrom mit dem behandelten Glühgut über die ganze Anlage, daß bedeutet auch über die Kühlstrecke, strömt. Die Befeuchtung wird nur in der eigentlichen Ofenstrecke, daß heißt in dem heißesten Teil der Anlage durchgeführt und dort durch eine Regeleinheit über-

wacht. Eine ausreichende Gasmenge, die von der Kühlstrecke dem Glühgut entgegen strömt, sorgt dafür, daß die Kühlstrecke frei von den im heißen Teil aufgenommenen Kohlenstoffoxiden gehalten wird. Auf die Art wird eine Rußbildung in diesem kälteren Teil der Anlage vermieden. Das Schutzgas verläßt die Ofenanlage somit im wesentlichen über den Einlaufbereich.

## 10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Metalloberflächen für stationäre Chargenprozesse in stationären Ofenanlagen (1) und für instationäre Durchlaufprozesse in instationären Ofenanlagen (1) unter einer Schutzgasatmosphäre mit den Phasen Aufheizen, Halten und Abkühlen, wobei zur Oxidation von Kohlenstoffrückständen in der Haltephase der Schutzgasatmosphäre Wasser bzw. Wasserdampf zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wasserstoffarme Schutzgasatmosphäre mit einem Wasserstoff-Anteil von weniger als 30 Vol.-% eingesetzt wird, und daß Wasser bzw. Wasserdampf derart zugeführt wird, daß sich in der Schutzgasatmosphäre ein Partialdruck-Verhältnis ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) im Bereich zwischen 0,10 bis 0,15 einstellt, wobei die Zufuhr von Wasser bzw. Wasserdampf in einem Takt von 2 bis 10 Minuten erfolgt. derart, dass eine oxidfreie Behandlung der Metalloberfläche gewährleistet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre kontinuierlich gemessen wird und in Abhängigkeit der Meßwerte die Zufuhr von Wasser bzw. Wasserdampf gesteuert wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre kontinuierlich gemessen wird und in Abhängigkeit der Meßwerte die Zufuhr von Schutzgas in die Ofenanlage (1) gesteuert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der Abkühlphase mindestens einmal ein wasserstoffarmes Schutzgas der Ofenanlage (1) zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß in instationären Ofenanlagen (1) Wasser bzw. Wasserdampf in den heißesten Teil der Ofenanlage (1) zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß in instationären Ofenanlagen (1) das Schutzgas im Bereich der Kühlstrecke der Ofenanlage (1) im Gegenstrom mit dem Metallgut kontinuierlich eingespeist wird und die Ofenanlage (1) im Eingangsbereichs für das Metallgut wieder abgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß in stationären Ofenanlagen (1) während der Haltephase das wasserstoffarme Schutzgas mindestens einmal, vorzugsweise am Ende der Haltephase, aus der Ofenanlage (1) weggeführt wird und frisches Schutzgas in die Ofenanlage (1) zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die wasserstoffarme Schutzgasatmosphäre einen Wasserstoff-Gehalt von weniger als 5 Vol.-% und einen Restanteil aufweist, der im wesentlichen aus Stickstoff und/oder Edelgas(en) besteht

**Claims**

1. A process for cleaning metal surfaces for steady-state batch processes in steady-state furnace units (1) and for non-steady-state continuous processes in non-steady-state furnace units (1) under a protective-gas atmosphere with the phases heating, holding and cooling, where water or steam is fed to the protective-gas atmosphere in the holding phase for the oxidation of carbon residues, **characterized in that** a low-hydrogen protective-gas atmosphere having a hydrogen content of less than 30% by volume is employed, and **in that** water or protective gas is supplied in such a way that a partial pressure ratio  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  in the range from 0.10 to 0.15 becomes established in the protective-gas atmosphere, the feed of water or steam taking place in a cycle of from 2 to 10 minutes in such a way that oxide-free treatment of the metal surface is ensured.
2. A process as claimed in claim 1, **characterized in that** the oxygen partial pressure of the furnace atmosphere is measured continuously, and the feed of water or steam is controlled as a function of the measurement values.
3. A process as claimed in one of claims 1 to 2, **characterized in that** the oxygen partial pressure of the furnace atmosphere is measured continuously, and the feed of protective gas into the furnace unit (1) is controlled as a function of the measurement values.
4. A process as claimed in one of claims 1 to 3, **characterized in that** a low-hydrogen protective gas is

fed to the furnace unit (1) at least once during the cooling phase.

5. A process as claimed in one of claims 1 to 4, **characterized in that**, in non-steady-state furnace units (1), water or steam is fed into the hottest part of the furnace unit (1).
6. A process as claimed in one of claims 1 to 5, **characterized in that**, in non-steady-state furnace units (1), the protective gas is fed in continuously in the region of the cooling Zone of the furnace unit (1) in countercurrent with the metal material, and fed out of the furnace unit (1) again in the inlet zone for the metal material,
7. A process as claimed in one of claims 1 to 6, **characterized in that**, in steady-state furnace units (1), the low-hydrogen protective gas is fed out of the furnace unit (1) at least once during the holding phase, preferably at the end of the holding phase, and fresh protective gas is fed into the furnace unit (1).
8. A process as claimed in one of claims 1 to 7, **characterized in that** the low-hydrogen protective-gas atmosphere has a hydrogen content of less than 5% by volume and a residual content which essentially consists of nitrogen and/or noble gas(es).

**Revendications**

1. Procédé de nettoyage de la surface du métal pour des procédés de charge stationnaires dans des installations de four stationnaires (1) et pour des procédés à passage non stationnaires dans des installations de four non stationnaires (1), sous une atmosphère de gaz protecteur comprenant des phases de chauffage de maintien en température et de refroidissement, l'oxydation des résidus de carbone se faisant dans la phase de maintien en ajoutant à l'atmosphère de gaz protecteur, de l'eau ou de la vapeur d'eau, **caractérisé en ce qu'**on utilise une atmosphère de gaz protecteur à faible teneur en hydrogène, avec une teneur en hydrogène inférieure à 30 % en volume, et on fournit de l'eau ou de la vapeur d'eau de façon à établir une atmosphère de gaz protecteur avec une pression partielle relative ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ), dans une plage comprise entre 0,10 et 0,15, l'alimentation en eau ou en vapeur d'eau se fait suivant une cadence de 2 à 10 minutes de manière pour garantir un traitement sans oxydation de la surface du métal.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère du four est mesurée en continu et en fonction des valeurs de mesure, on commande l'apport en

eau ou en vapeur d'eau.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce qu'on mesure en continu la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère** 5  
du four et en fonction des valeurs de mesure, on commande l'apport en gaz protecteur dans l'installation de four (1).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** pendant la phase de refroidissement, on fournit au moins une fois du gaz protecteur a faible teneur en hydrogène à l'installation de four (1). 10
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** dans des installations de four (1) non stationnaires, on fournit de l'eau ou de la vapeur d'eau a la partie la plus chaude de l'installation de four (1). 15 20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** dans des installations de four non stationnaires (1), on introduit le gaz protecteur au niveau du chemin de refroidissement de l'installation de four (1), à contre courant avec le produit métallique et on evacue de nouveau l'installation de four (1) dans la zone d'entrée du produit métallique. 25
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** dans des installations de four stationnaires (1), on evacue pendant la phase de maintien, le gaz protecteur pauvre en eau au moins une fois, de préférence à la fin de la phase de maintien, pour l'extraire de l'installation de four (1) et on fournit du gaz protecteur frais dans l'installation de four (1). 30 35
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'atmosphère de gaz protecteur a faible teneur, en hydrogène a une teneur en hydrogène inférieure à 5 % volumiques et une partie résiduelle qui se compose principalement d'azote et/ou de gaz nobles. 40 45

50

55

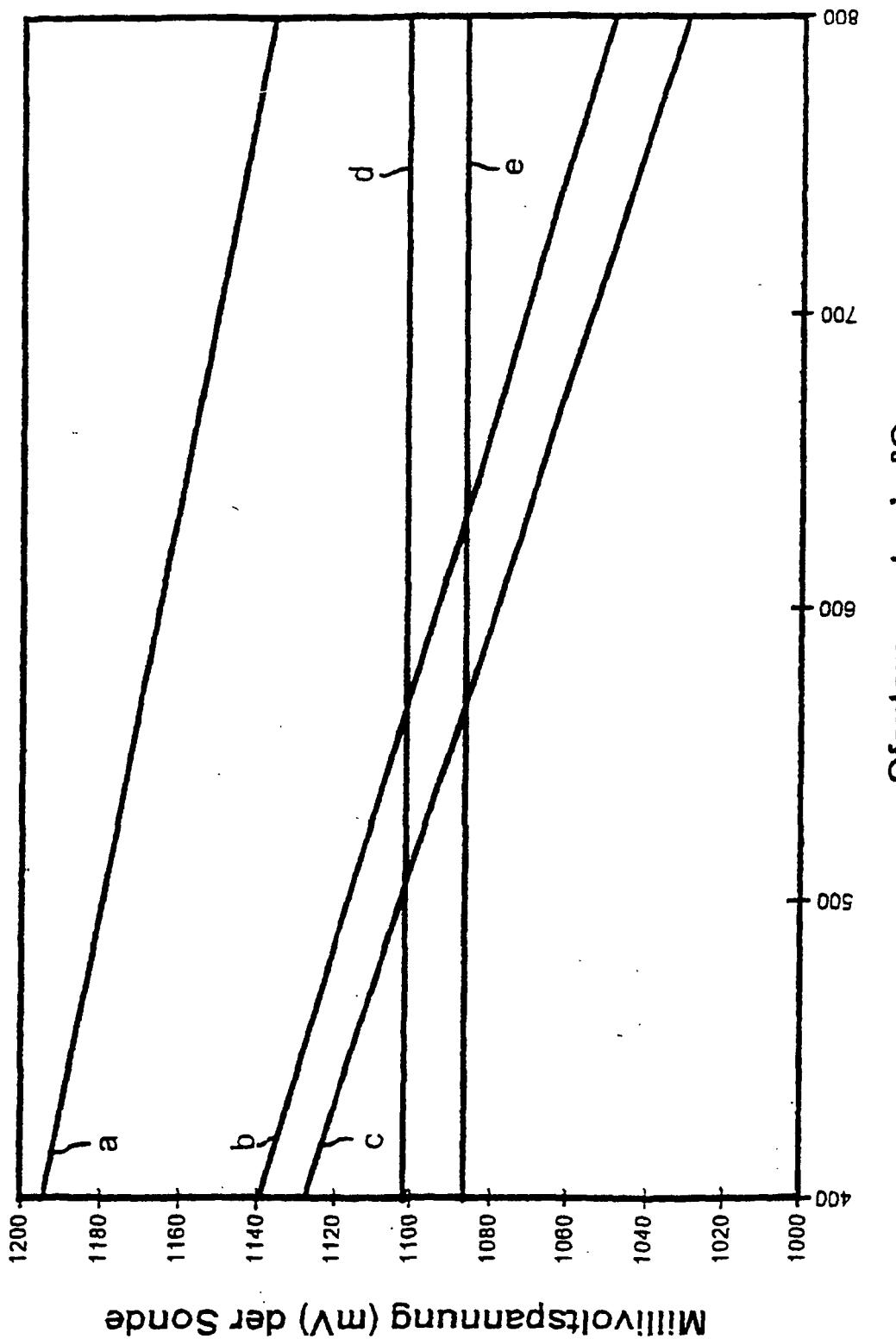


Fig. 1  
Ofentemperatur in °C

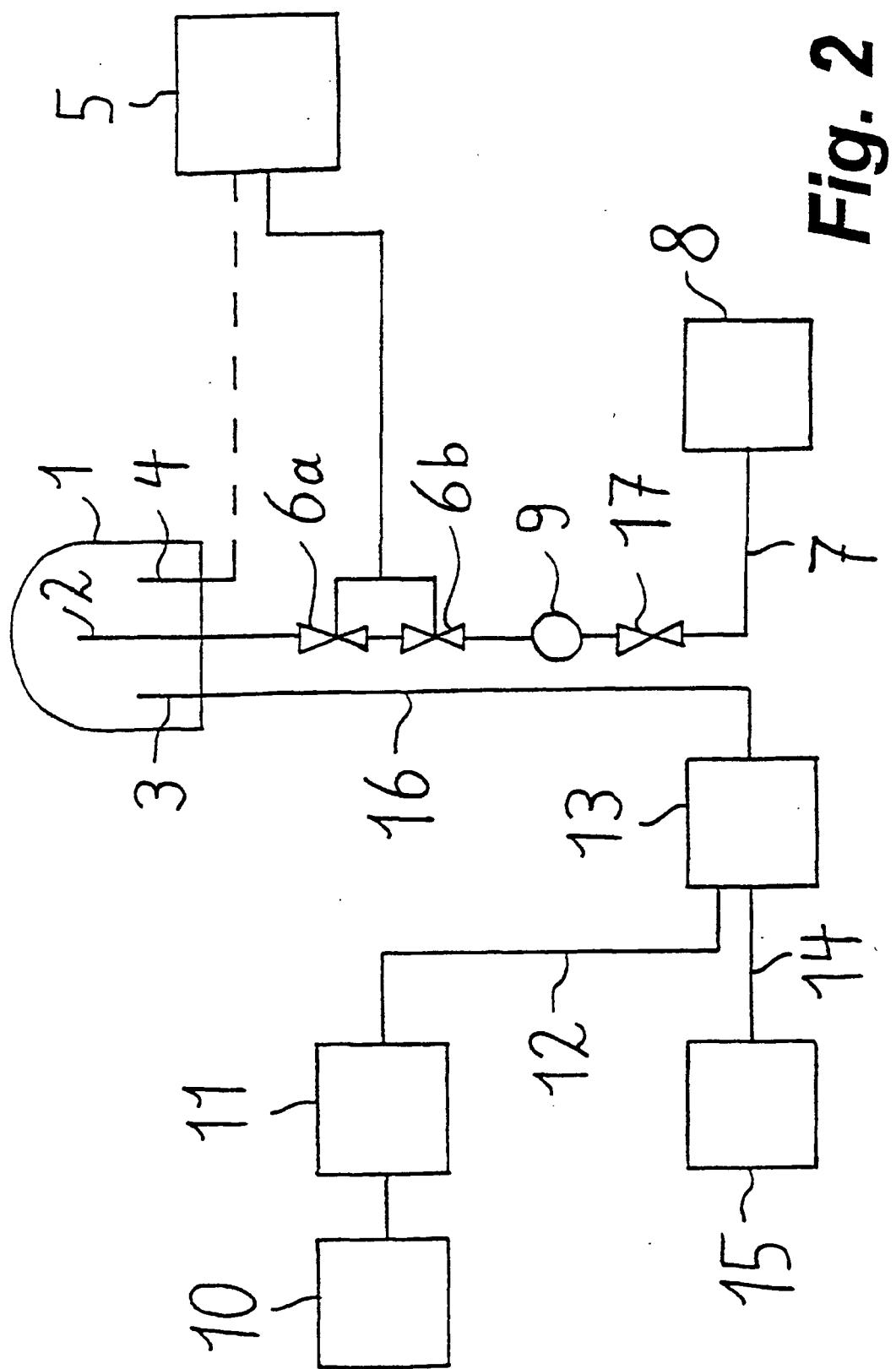


Fig. 2