

# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) EP 1 424 402 A1

(12)

#### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:02.06.2004 Patentblatt 2004/23

(51) Int Cl.7: **C21D 1/76**, C21D 1/70

(21) Anmeldenummer: 03027065.6

(22) Anmeldetag: 25.11.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(30) Priorität: 28.11.2002 DE 10255590

- (71) Anmelder: MESSER GRIESHEIM GmbH 65933 Frankfurt am Main (DE)
- (72) Erfinder: Schmidt, Hans-Peter 40822 Mettmann (DE)

#### (54) Verfahren zum kleberfreien Glühen von Metallteilen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kleberfreien Glühen von Metallteilen, insbesondere von Chrom und Mangan enthaltenden Stählen, in einer Wasserstoff-Wasserdampf-Atmosphäre mit den Phasen Aufheizen, Halten und Abkühlen, bei dem die auf der Öberfläche des Glühguts während der Aufheizphase gebildete, das Zusammenkleben der Glühgutteile

verhindernde Oxidschicht während der Abkühlphase erhalten bleibt. Erfindungsgemäß können dadurch, dass der Taupunkt der Wasserstoff-Wasserdampf-Ofenatmosphäre während der Halte- und Abkühlphase erfasst und in Abgleichung mit empirisch ermittelten Sollwerten automatisch geregelt wird, eine saubere zunder-, anlass- und entkohlungsfreie Glühgutoberfläche aufweisende Qualitätserzeugnisse bereitgestellt werden.

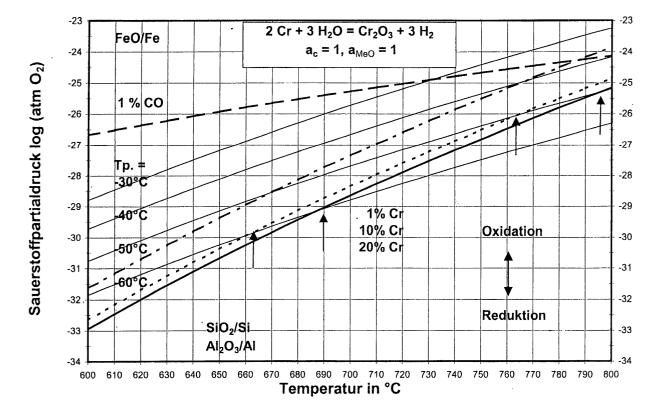


Fig. 1

#### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kleberfreien Glühen von Metallteilen, insbesondere von Chrom- und Mangan enthaltenden Stahlteilen, nach den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1.

[0002] Beim in einer definierten Wasserstoff-Wasserdampf- Atmosphäre stattfindendem Glühen von Chrom oder Mangan enthaltenden Stahlteilen in einem Behandlungsofen, wie beispielsweise in einem Haubenofen, wird während der Aufheizphase auf der Oberfläche des Glühguts eine dünne Chromoxidschicht (Cr2O3) und/oder Spinellschicht (FeCr2O4) gebildet.

[0003] Diese durch Oxidation entstandene Deckschicht verhindert während des in der Haltephase durchgeführten Rekristallisationsglühen ein, aus lokalen Diffusionsverschweißungen, sogenannten Klebern, resultierendes Zusammenkleben der Glühgutteile an ihren Berührungsflächen und damit die Qualität des Fertigerzeugnisses vermindernde Oberflächenfehler.

**[0004]** Die durch selektive Oxidation des Chroms in einem chromreichen Stahl nach der Gleichung:

an der Oberfläche des Glühguts in Abhängigkeit von der Temperatur, Zeit und Gasund Glühteil-Zusammensetzung ausgebildete Oxidschicht kann während des Glühens durch einen zu geringen Wasser-Gehalt des Wasserdampf-Wasserstoff-Schutzgases zersetzt werden.

**[0005]** Der beim Glühen von Legierungsstahl üblicherweise als Schutzgas eingesetzte reine Wasserstoff mit einem Taupunkt kleiner minus 70 Grad Celsius, enthält lediglich bis zu 2 vpm (0,002 Vol.-%) Wasser in Form von Wasserdampf.

**[0006]** Der minimale Wassergehalt in einem derartigen Wasserstoff-Schutzgas kann dazu führen, dass während der Halte- oder Abkühlphase des Glühprozesses die oxidische Deckschicht des Glühteils entsprechend der Gleichung:

soweit bzw. vollständig zersetzt werden kann, wodurch deren gewünschte Sperr- und Isolationsfunktion entfällt. [0007] Um eine saubere, metallisch blanke Stahloberfläche zu erhalten, darf der von der Glühtemperatur und der Zusammensetzung (Legierungsbestandteil/e) des Glühguts abhängige Taupunkt des als Schutzgas eingesetzten Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisches (PH2O/PH2-Verhältnis) nicht überschritten werden.

[0008] Aus diesem Grund wird bisher während des Glühens der Wasserdampf-Wasserstoff-Gehalt der Schutzgasatmosphäre mittels Sauerstoff- oder Lambdasonden oder mit kontinuierlich messenden Taupunkt-

Messgeräten ermittelt.

**[0009]** Der für die jeweilige Glühphase optimale Wasserdampf-Gehalt in der Ofenatmosphäre kann durch Zugabe von sauerstoffhaltigen Medien, wie beispielsweise Wasser, Lachgas, Luft, Sauerstoff oder Kohlendioxid also durch Zusatzstoffe, die keine unerwünschten Reaktionen, wie z.B. ein Aufsticken und Aufkohlen im Glühgut bewirken, eingestellt werden.

[0010] Bei dem bekannten Verfahren zum kleberfreien Glühen von Metallteilen, insbesondere von Chrom und Mangan enthaltenden Stahlteilen, wäre es wünschenswert, wenn die Zusammensetzung des Wasserstoff-Wasserdampf-Schutzgases während der Halteund Abkühlphase so geregelt werden könnte, dass die während der Aufheizphase durch Oxidation gebildete, ein Verkleben der Glühgutteile verhindernde und keine unerwünschte Oberflächenverfärbung hervorrufende Oxidschicht erhalten bleibt.

**[0011]** Weiterhin wäre es vorteilhaft, wenn beim in einer Wasserstoff-Wasserdampf-Ofenatmosphäre erfolgendem Glühen von Stahl die bisher notwendige, kostenaufwendige Nachreinigung des Ofengases entfallen könnte.

[0012] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum kleberfreien Glühen von Metallteilen, insbesondere von Chrom- und Mangan enthaltenden Stahlteilen, unter einer Wasserstoff enthaltenden Schutzgasatmosphäre zur Verfügung zu stellen, das reproduzierbar ist und zu die weitere Bearbeitung des Glühguts nicht beeinträchtigenden Oxidschichten führt.

**[0013]** Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den in dem Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst.

**[0014]** Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0015] Erfindungsgemäß wird der Taupunkt des in dem Behandlungsraums des Ofens eingebrachten Wasserstoff-Schutzgases während der Halt- und Abkühlphase des Glühprozesses mittels Messgeräten erfasst und aus dem erfassten Taupunkt des Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisches ein Ist-Signal erzeugt.

**[0016]** Das Ist-Signal wird einer Regeleinheit zugeführt und in dieser mit einem in der Regeleinheit aus den abgespeicherten Soll-Werten gebildetes Soll-Signal verglichen.

**[0017]** Bei zwischen dem Ist- und Soll-Signal bestehenden Abweichungen wird der Wasserdampfgehalt in der Wasserstoffatmosphäre durch Zugabe von sauerstoffhaltigen Medien so verändert, bis das Ist-Signal dem Soll-Signal entspricht.

[0018] Als sauerstoffhaltige Medien können u.a. Wasser, Kohlendioxid, Lachgas, Luft oder reiner Sauerstoff - d.h. Medien, die keine unerwünschten Reaktionen, wie beispielsweise ein Aufsticken oder Aufkohlen im Glühgut, bewirken - in den Behandlungsraum des Ofens eingebracht werden.

[0019] Zur Erfassung des Wassergehalts in der Ofen-

atmosphäre finden Messgeräte, wie beispielsweise handelsübliche Sauerstoff- oder Lambdasonden bzw. kontinuierlich messende Taupunktmessgeräte Verwendung.

**[0020]** Dem Soll-Signal werden als Soll-Wert empirisch ermittelte, den jeweiligen Prozessbedingungen optimal entsprechende Prozessparameter, beispielsweise die Prozesstemperatur und die Glühgut-Zusammensetzung, zu Grunde gelegt.

**[0021]** Durch das erfindungsgemäße Glühen von Metallteilen, insbesondere von Chrom und Mangan enthaltenden Stählen, können eine saubere, zunder-, anlassund entkohlungsfreie Glühgutoberfläche aufweisende Qualitätserzeugnisse bereitgestellt werden.

**[0022]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine Diagramm-Darstellung der Stabilität von Chromoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Wasserstoffatmosphäre und der Temperatur;
- Fig. 2 eine Diagramm-Darstellung der Stabilität von Chromoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Wasserstoffatmosphäre und der Temperatur;
- Fig. 3 eine Diagramm-Darstellung der Kinetik der Chromoxidbildung einer Fe-20%Cr-Legierung im Wasserstoff/Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit;
- Fig. 4 eine Diagramm-Darstellung der Kinetik der Chromoxidschichtbildung einer Fe-20%Cr-Legierung im Wasserstoff/Wassergemisch in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit.

**[0023]** In Fig. 1 ist die Stabilität von Chromoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturintervall von 600°C bis 800°C dargestellt:

[0024] Die chemische Aktivität von Chrom ist von der Konzentration in der Legierung, sowie anderen Einflussgrößen abhängig. Es besteht der Zusammenhang, das je weniger Chrom in der Legierung enthalten ist, desto geringer ist auch die Chromaktivität. Demzufolge ist auch der benötigte Sauerstoffpartialdruck, der in der Gasatmosphäre herrschen muss, größer, um gerade noch Chromoxid zu bilden:

$$P_{O2}^{*} = (K_{P1}^{*} a_{cr}^{2} / a_{Cr2O3}^{2})^{1.5}$$

**[0025]** Es sind drei Legierungen mit Chromkonzentrationen von 1, 10 und 20 Gewichtsprozent Chrom dargestellt, wobei angenommen ist, dass der Massenanteil an

Chrom auch den Aktivitäten entsprechen ( $a_{cr} = 0.01$ ; 0,10 und 0,20). Die Chromoxidaktivität wurde immer als 1, d.h., es bildet sich reines Oxid, angenommen.

**[0026]** Ein konstantes Wasserstoff/Wasser- Gasgemisch besitzt bei einer jeweiligen Temperatur einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck:

[0027] Es wurden 4 realistische Gemische zu Grunde gelegt, die in der Wärmebehandlungspraxis auftreten können (Taupunkt entspricht: -30°C, -40°C, - 50°C, -60°C). Der Taupunkt ist bekanntlich ein praktisches Maß für die Wasserkonzentration und kann somit als Konzentration herangezogen werden.

[0028] Liegt der Sauerstoffpartialdruck eines Wasserstoff-/Wasser-Gemisches oberhalb der Chromoxidstabilitätslinie einer Chromlegierung, bildet sich Chromoxid auf der Legierungsoberfläche. Wird diese Aktivitätslinie jedoch unterschritten, erfolgt eine Reduzierung des Chromoxids. Somit gibt es für jedes vorherrschende System und für jede Legierung/Gasatmosphäre einen Schnittpunkt, der durch eine Temperatur und einen Sauerstoffpartialdruck gekennzeichnet ist. Eine Legierung mit einer Chromaktivität von 0,10 besitzt z. B. folgende Schnittpunkte:

- 1.) log  $P_{O2}^{\phantom{O2}\star}$  = -30 atm und 660°C bei Taupunkt -60°C.
- 2.) log  $P_{O2}^{\phantom{O2}*}$  = -26 atm und 765°C bei Taupunkt -50°C

**[0029]** An den beiden Schnittpunkten sieht man, dass je höher die Behandlungstemperatur ist, desto höher kann auch der Taupunkt und somit die Wasserkonzentration sein, um eine Chromoxidation zu behindern.

**[0030]** Eine weitere Kurve ist eingetragen, hierbei handelt es sich um eine Wasserstoffatmosphäre, die 1 Vol.-% Kohlenmonoxid enthält und eine Kohlenstoffaktivität von 1 besitzt:

3.) 
$$\log P_{O2}^* = -24,3$$
 atm und 787°C bei 1 Vol.-%CO

**[0031]** Der Schnittpunkt der beiden Aktivitätskurven Gas/Legierung liegt bei der mit 1 Gew.-% Cr Legierung, die beiden anderen Chromlegierungen werden nur oberhalb dieser Temperatur von 787°C reduziert.

**[0032]** In Fig. 2 ist die Stabilität von Chromoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturintervall von 750°C bis 950°C dargestellt:

[0033] Folgende Schnittpunkte ergeben sich in diesem Temperaturbereich, bei denen die Chromoxid-

55

5

schichten auf den Legierungen reduziert werden:

4.) log  $P_{O2}^*$  = -21,4 atm und 874°C bei Taupunkt -30°C mit 1 Gew.-% Cr

5.) log  $P_{O2}^{*}$  = -22,5 atm und 883°C bei Taupunkt -40°C mit 10 Gew.-% Cr

6.) log  $P_{O2}^{\phantom{O2}*}$  = -21,7 atm und 923°C bei Taupunkt -40°C mit 20 Gew.-% Cr

7.)  $\log P_{O2}^{*} = -23,7$  atm und 835°C bei 1 Vol.-%CO mit 10 Gew.-% Cr

8.)  $\log P_{O2}^{*} = -23,6$  atm und 850°C bei 1 Vol.-%CO mit 20 Gew.-% Cr

[0034] Anhand der aufgeführten Schnittpunkte erkennt man deutlich, das mit steigenden Betriebstemperaturen der Feuchtigkeitsgehalt der Wasserstoffatmosphären größer werden kann und trotzdem die Chromoxidschicht reduziert werden. Oberhalb von 1000°C werden alle 3 Legierungen mit einer Wasserstoffatmosphäre, deren Taupunkt -30°C beträgt, blankgeglüht. Die Rekristallisationstemperatur von hochlegierten Chromstählen beträgt in der Regel ca. 1050°C, so dass die Metallteile blankgeglüht werden. Ein Taupunkt von minus 30°C oder höher ist in technischen Ofenanlagen leicht zu erzielen.

**[0035]** In Fig. 3 und 4 sind die Wachstumsgeschwindigkeiten der Chromoxidbildung in Abhängigkeit von der Oxidationszeit im Temperaturintervall von 500°C bis 1070°C dargestellt:

[0036] Die der jeweiligen Wärmebehandlung angepassten Temperaturen und Haltezeiten bedingen die Ausbildung von unterschiedlichen Chromoxid-Schichtdicken auf den Metallteilen. Die Transparenz der Oberfläche eines Metallteils ist bei einer Chromoxid-Schichtdicke von bis zu ca. 0,030 Mikrometer gewährleistet. Bei einer Chromoxid-Schichtdicke von größer ca. 0,030 Mikrometer verfärbt sich die Metallteiloberfläche gelblich und bei weiter zunehmender Chromoxid-Schichtdicke blau-violettgrün und verliert ihre Transparenz.

[0037] Bei mit einer Temperatur von ca. 700°C geglühten chromhaltigen Stählen beträgt die gesamte Haltephase ungefähr 10 Stunden, in der sich bei einer Temperatur von 660°C eine 0,030 Mikrometer dicke Oxidschicht bilden kann. Die sich bildende Chromschichtdikke liegt - bei geringen Haltezeiten - innerhalb der eine transparente Glühteil-Oberfläche gewährleistenden Schichtdicke. Derart wärmebehandelte Stähle besitzen also eine metallisch blanke Oberfläche.

[0038] In Fig. 4 ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Chromoxidbildung in Abhängigkeit von der Oxidations-

zeit im Temperaturintervall von 750°C bis 1070°C dargestellt:

6

[0039] Bei einer Gesamthaltezeit von 0,5 Stunden und einer Temperatur von kleiner 960°C bleiben die Legierungsoberflächen noch blank, sind aber dennoch leicht passiviert, wodurch ein Diffusionsverschweißen verhindert wird. Wird die Stabilitätsgrenze des Chromoxids unterschritten, dann wird die sich während der Aufheizphase gebildete Oxidschicht wieder reduziert. Da die Bildungs- und Zersetzungskinetik in diesem Schichtdickenbereich von Chromoxid fast gleich groß sind, ist die Reduktionszeit aufgrund der höheren Temperaturen merklich kleiner, so dass die Reduktion nach kurzer Zeit abgeschlossen ist und genügend Zeit für die Bildung von Verschweißungen gegeben ist.

**[0040]** In kontinuierlich betriebenen Durchlauföfen stellen sich oftmals sehr niedrige Taupunkte von -50°C ein, so dass die Chromoxidbildung schon bei ca. 800°C abgeschlossen ist und mit der Reduktion des Oxids begonnen wird. Hat sich bis zu diesem Zeitpunkt eine Chromoxidschicht von beispielsweise 0,10 Mikrometer gebildet, kann die Chromoxidschicht schon vor Erreichen der Haltetemperatur von 1050°C wieder reduziert sein.

#### Patentansprüche

35

40

45

50

- 1. Verfahren zum kleberfreien Glühen von Metallteilen, insbesondere von Chrom und Mangan enthaltenden Stählen, in einer Wasserstoff-Wasserdampf-Atmosphäre mit den Phasen Aufheizen, Halten und Abkühlen, bei dem die auf der Oberfläche des Glühguts während der Aufheizphase gebildete, das Zusammenkleben der Glühgutteile verhindernde Oxidschicht während der Abkühlphase erhalten bleibt, dadurch gekennzeichnet, dass der Taupunkt der Wasserstoff-Wasserdampf-Atmosphäre während der Phasen Halten und Abkühlen erfasst und in Abgleichung mit empirisch ermittelten Sollwerten automatisch geregelt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Sollwert die Prozesstemperatur erfasst wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Sollwert die Glühgut-Zusammensetzung erfasst wird.
- **4.** Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekenn- zeichnet, dass** als Sollwert die eingetragene Menge an Wasserstoff-Wasserdampf-Ofengas erfasst

wird.

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Sollwert die Dosierzeit des Wasserstoff-Wasserdampf-Ofengases erfasst wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der jeweilige Sauerstoffpartialdruck der Wasserstoff-Wasserdampf-Atmosphäre als 10 Messgröße erfasst wird.

## Sauerstoffpartialdruck log (atm O<sub>2</sub>)

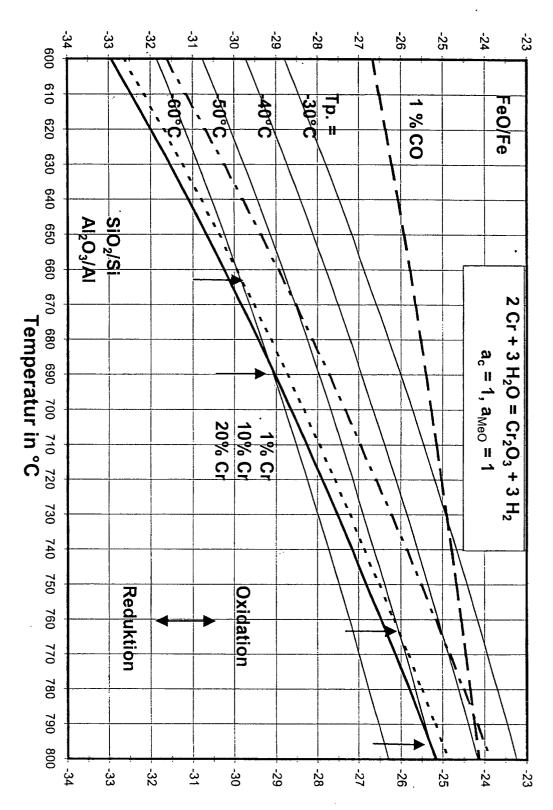
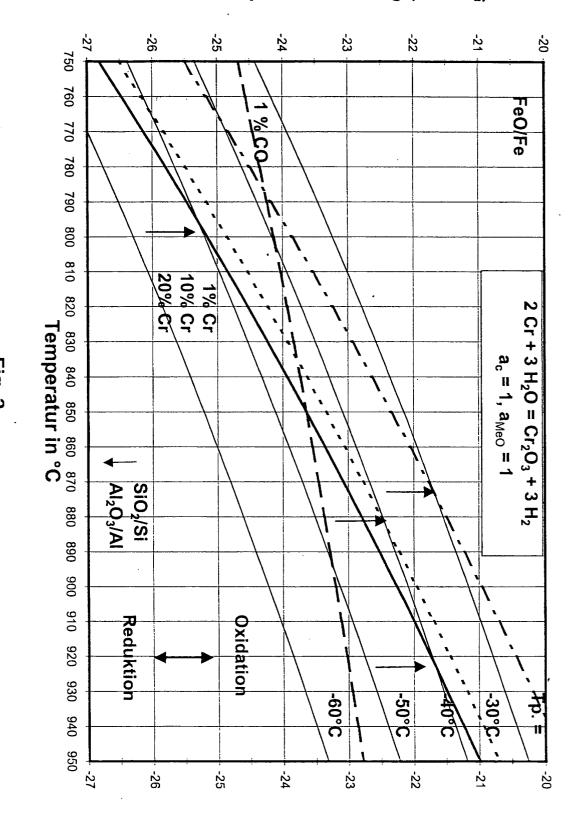
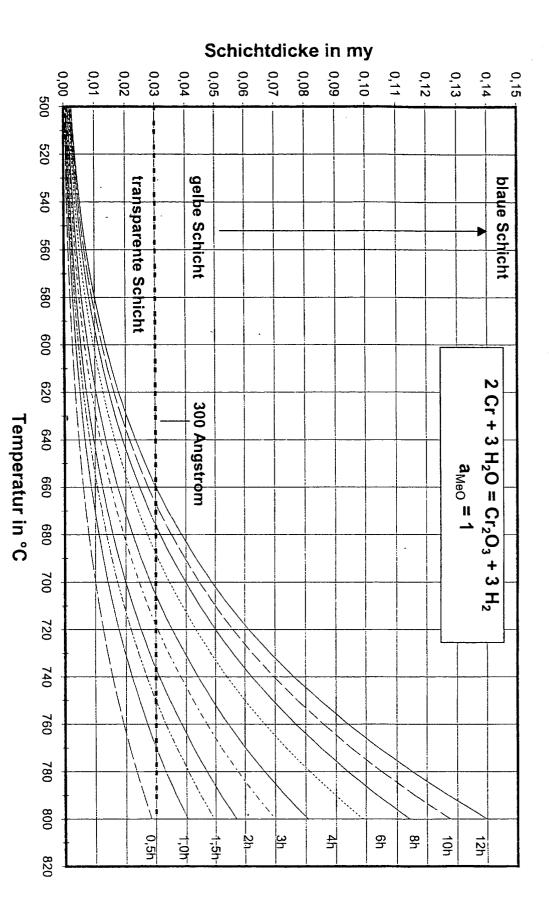
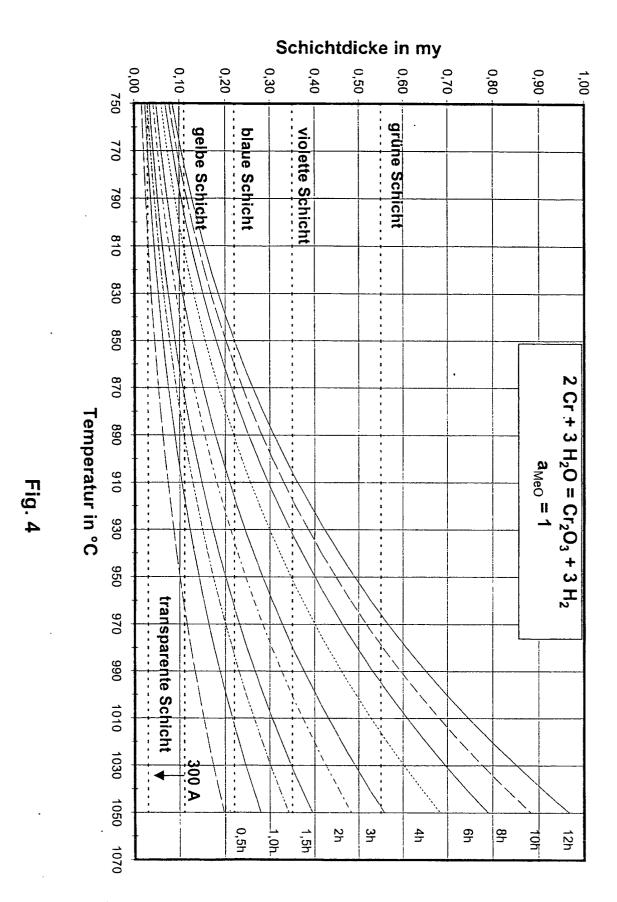


Fig. 1

## Sauerstoffpartialdruck log (atm O<sub>2</sub>)









### EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 03 02 7065

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Ang- der maßgeblichen Teile	abe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
Υ	DE 195 31 447 A (MESSER GR) 27. Februar 1997 (1997-02-2	IESHEIM GMBH) 1 27)	<b>-</b> 6	C21D1/76 C21D1/70
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199618 Derwent Publications Ltd., Class L03, AN 1996-175871 XP002274256 -& JP 08 053712 A (NIPPON S 27. Februar 1996 (1996-02-2 * Zusammenfassung *	London, GB;	-6	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199351 Derwent Publications Ltd., Class M13, AN 1993-408963 XP002274257 -& JP 05 306446 A (NIPPON 5 19. November 1993 (1993-11- * Zusammenfassung *	London, GB;	-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 5 344 509 A (ZYLLA PETER 6. September 1994 (1994-09-			C21D
A	EP 0 928 834 A (BOC GROUP F 14. Juli 1999 (1999-07-14)	PLC)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30. September 1999 (1999-09-8 JP 11 158559 A (SUMITOMOLTD), 15. Juni 1999 (1999-08-8 Zusammenfassung *	METAL IND		
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde für alle Pa	atentansprüche erstellt		
		bschlußdatum der Recherche	Δsh	Profer ley, G
X : von Y : von	TEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer ren Veröffentlichung derselben Kategorie nologischer Hintergrund	<del></del>	de liegende T ent, das jedoc atum veröffent geführtes Dok	heorien oder Grundsätze h erst am oder licht worden ist ument

#### ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 03 02 7065

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-03-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung			der lie	Datum der Veröffentlichung
DE 19531	.447 A	27-02-1997	DE AT BR CA CZ DE EP SK US	19531447 212678 9603545 2183089 9602479 59608666 0760396 108896 5785773	T A A1 A3 D1 A1 A3	27-02-1997 15-02-2002 19-05-1998 27-02-1997 12-03-1997 14-03-2002 05-03-1997 05-03-1997 28-07-1998
JP 80537	'12 A	27-02-1996	KEINE			
JP 53064	146 A	19-11-1993	JР	3014537	B2	28-02-2000
US 53445	509 A	06-09-1994	DE AT CA CZ DE EP ES FI HR HU JP NO SI SK ZA	4207394 157124 2090344 9300310 59307136 0560172 2108773 930924 930196 64107 6010038 930318 9300111 17493 9301587	T A1 A3 D1 A1 T3 A A1 A2 A A A A A A A A A A A A A A A A	11-02-1993 15-09-1997 10-09-1993 17-11-1993 25-09-1997 15-09-1993 01-01-1998 10-09-1993 31-08-1995 29-11-1993 18-01-1994 10-09-1993 30-09-1993 27-09-1993
EP 09288	334 A	14-07-1999	DE EP ZA	69909535 0928834 9809957	A1	21-08-2003 14-07-1999 06-05-1999
JP 11158	3559 A	15-06-1999	KEINE			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82