



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.09.2024 Patentblatt 2024/36

(21) Anmeldenummer: 24158458.0

(22) Anmeldetag: 19.02.2024

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C21D 1/52 (2006.01) C21D 1/76 (2006.01)
C21D 9/56 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C22C 38/02; C21D 1/52; C21D 1/76; C21D 9/561;
C22C 38/04

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
GE KH MA MD TN

(30) Priorität: 02.03.2023 DE 102023105147

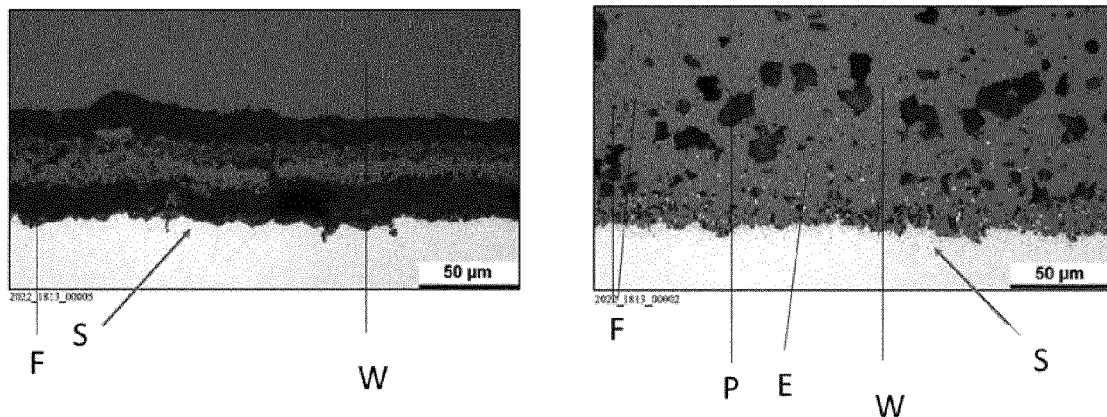
(71) Anmelder: ThyssenKrupp Steel Europe AG
47166 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:
• Jäger, Dr. Nils
45470 Mülheim an der Ruhr (DE)
• Körner, Martin
46145 Oberhausen (DE)
• Schaffner, Dr. Tobias
47495 Rheinberg (DE)
• Schubert, Dr. Daniel
47057 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: ThyssenKrupp Steel Europe AG
Patente/Patent Department
Kaiser-Wilhelm-Straße 100
47166 Duisburg (DE)

(54) VERFAHREN ZUR WÄRMEBEHANDLUNG EINES STAHLS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Stahls nach Anspruch 1 und einen Stahl nach Anspruch 5.



Figur 4

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Stahls in einem direkt beheizten Wärmebehandlungssofen.

[0002] Wärmebehandlungsöfen, wie zum Beispiel direkt beheizte Öfen (direct fired furnace, auch DFF genannt), sind in der Praxis etablierte Öfen, die zur Wärmebehandlung von Metallen verwendet werden. Diese werden standardmäßig mit fossilen Brennstoffen, wie zum Beispiel Erdgas, gespeist. Da die Verbrennung im Ofen stattfindet, kann mit Hilfe der direkten Beheizung, je nach eingestellter Luftzahl (Lambda-Wert des Brenngases), eine reduzierende oder oxidierende Ofenatmosphäre eingestellt werden. Im Ofen befindet sich somit das von dem/den Brenner(n) erzeugte Verbrennungsgas als Ofenatmosphäre, welches Wasserdampf geringer als 20 Vol.-% und, je nach Luftzahl, Sauerstoff (O_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid/ Kohlenstoffdioxid (CO/CO_2) enthält.

[0003] Im Rahmen der weltweit geforderten Dekarbonisierung sollen mit fossilen Brennstoffen betriebene Anlagen in Zukunft auf umweltfreundlichere Brennstoffe bzw. Energieträger, wie zum Beispiel Wasserstoff, umgerüstet bzw. umgestellt werden, um somit den Einsatz von fossiler Energie zu reduzieren oder letztendlich zu vermeiden, vgl. DE 10 2022 118 249.5. Aus dieser Schrift ist bekannt, den Wasserstoffanteil im Brenngas zu erhöhen, um damit DFF-Öfen unter Reduzierung von fossilen Brennstoffen zu betreiben.

[0004] Aus der EP 2 762 599 A1 und EP 3 109 338 A1 ist ferner bekannt, DFF-Öfen in Schmelztauchbeschichtungslinien für Stahl-Kaltbänder zu verwenden. Des Weiteren ist aus der DE 10 2011 053 698 B3 bekannt, DFF-Öfen zur Austenitisierung in Warmumformungslinien für presszuhärtende Stähle zu verwenden.

[0005] Sauerstoffhaltige Gase reagieren mit der Stahloberfläche und bei hohen Temperaturen in Form einer Oxidation primär des Eisens und weiteren Legierungselementen wie zum Beispiel Mangan und Silizium. Als Reaktionsprodukt entsteht primär Eisenoxid, auch als Zunder bezeichnet. Bis zu einer Temperatur von ca. 575°C besteht der Zunder auf der Stahloberfläche aus einer der Stahloberfläche zugewandten Magnetit-Phase (Fe_3O_4) und einer nach außen, von der Stahloberfläche abgewandten Seite, weisenden Hämatit-Phase (Fe_2O_3). Mit zunehmenden Temperaturen, insbesondere oberhalb von 580°C bildet sich eine Schicht aus Wüstit (FeO) zwischen der Stahloberfläche und der Magnetit-Phase.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Wärmebehandlung sowie einen Stahl derart weiterzuentwickeln, um einen hohen Korrosionsschutz bereitzustellen.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch einen Stahl mit den Merkmalen des Anspruchs 5. Weiterführende Ausgestaltungen sind den Unteransprüchen beschrieben.

[0008] Die erste Lehre betrifft somit ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Stahls mit Elementen umfassend mindestens C, Mn und Si, Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen in einem direkt beheizten Wärmebehandlungssofen, wobei der Wärmebehandlungssofen über wenigstens einen Brenner verfügt, welcher mit einem wasserstoffhaltigen Brenngas und einem sauerstoffhaltigen Gas betrieben wird, welche zu einem Verbrennungsgas verbrannt werden, wobei in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des wasserstoffhaltigen Brenngases und der Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen Gases das Verbrennungsgas einem Anteil von größer 20 Vol.-% Wasserdampf aufweist. Durch das Verbrennungsgas wird eine oxidierende Atmosphäre bereitgestellt und der Stahl wird auf eine Temperatur von mindestens 580°C erwärmt, wobei sich dadurch eine Schicht aus Eisenoxiden auf dem Stahl ausbildet, welche eine Matrix aus Wüstit und Phasen aus Magnetit und Hämatit umfasst, wobei sich durch die Wärmebehandlung zusätzliche Si-haltige Oxide innerhalb der Wüstit-Matrix einlagern.

[0009] Der im Brenngas zum Einsatz kommende Wasserstoff kann beispielsweise in einer Wasserelektrolyse unter Verwendung regenerativer Energien, wie Wind, Wasser und Sonne, erzeugt und bereitgestellt werden. Auch der eventuell benötigte Sauerstoff kann ebenfalls mittels Elektrolyse durch erneuerbare Energien (Sonne, Wind, Wasser etc.) erzeugt und genutzt werden.

[0010] Aus den konventionell bekannten Wärmebehandlungen bilden sich Si-haltige Oxide zwischen der Stahloberfläche und der Eisenoxidschicht aus, vgl. beispielhaft EP 2 113 580 B1, EP 1 980 638 B1. Das am häufigsten auftretende Si-haltige Oxid scheidet sich in Form von Fe_2SiO_4 -Phase(n), auch Fayalit genannt, aus. Das Oxidationsverhalten von Silizium ist in der Veröffentlichung "Auswirkungen intergranularer Oxidation auf die Oberflächenrissbildung beim Stranggießen von Stahl", Masterarbeit Georg Gaiser, Februar 2021, Lehrstuhl Eisen- und Stahlmetallurgie, Universität Leoben, ausführlich beschrieben. Die Ausbildung von Fayalit-Phasen ist auch in der Nicht-Patentliteratur Zhou, M.X. et al.: "The morphologies of oxide scale in a Si-containing steel", In: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 244 012026, 2017 - DOI 10.1088/1757-899X/244/1/012026, beschrieben.

[0011] Entgegen den Ausführungen im Stand der Technik bewirkt der höhere Wasserdampfanteil im Verbrennungsgas respektive in der Ofen-Atmosphäre eine Einlagerung und damit eine Verschiebung der Fayalit-Phasen aus der Grenzschichtebene in die Wüstit-Matrix, wodurch eine Verbesserung der Haftung des Zunders aber auch eine Erhöhung des Korrosionsschutzes ermöglicht wird.

[0012] Bei der Wärmebehandlung von Stählen im direkt beheizten Ofen steht somit eine neue Ofenatmosphäre mit sehr einflussreichen Parametern bezüglich der später zu erzielenden Stoffeigenschaften am Endprodukt oder Zwischenprodukt des wärmebehandelten

Stahls bereit. Sollte somit ein Wärmebehandlungssofen hinsichtlich seines fossilen Brennstoffs (Erdgas) auf einen alternativen, wasserstoffhaltigen Brennstoff umgestellt werden, so hat dies massive Auswirkungen auf die Atmosphäre beim Verbrennen dieser Brennstoffe und damit auch auf die wärmezubehandelnden Metalle respektive ihre Oberfläche(n). Beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Brennstoffe wird eine im Vergleich zum Erdgas größere Menge an Wasserdampf erzeugt. Dies hat zur Folge, dass eine höhere Tendenz zur Oxidation (Zunderbildung) während der Wärmebehandlung durch sauerstoffaffine Elemente im Stahl gegeben ist, welche insbesondere an der Oberfläche des Stahls entsteht. Durch das Vorhandensein eines höheren Wasserdampfanteils wird die Verbindung zwischen Zunder und Stahloberfläche, vereinfacht gesagt die Haftung an der Stahloberfläche, beeinflusst.

[0013] So kann beispielsweise durch eine Wärmebehandlung eines Stahls in einer 100 %igen Wasserdampf-atmosphäre Zunder auf der Oberfläche des Stahls wie FeO bei einer Ofenraumtemperatur von 1369°C und Fe₃O₄ bzw. Fe₂O₃ bei einer Ofenraumtemperatur von 1539°C reduziert werden. Durch das Reduzieren im Wasserdampf kann die Haftung der ausgebildeten Eisenoxidschicht aufgrund der Verschiebung der Phasenanteile zunehmen und "klebriger" werden. Darüber hinaus kann die "Verzunderung" durch den heißen Wasserdampf verstärkt und beschleunigt ablaufen. Teile des Eisenoxids sind hierbei nur schwer zu entfernen (ca. 20 - 60 % [u.a. auch legierungsabhängig]), insbesondere das substratnahe Eisenoxid. Die Eisenoxidschicht hingegen, die auf dem substratnahen Eisenoxid liegt, ist sehr spröde und kann schon durch geringe mechanische Einwirkung entfernt werden. Es wird vermutet, dass durch den erhöhten Wasserdampfanteil ein erhöhter Materialverlust aufgrund der beschleunigten Eisenoxidbildung gegeben ist.

[0014] Durch eine Wärmebehandlung des Stahls in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre können die Kornlagen im Gefüge verändert werden, was zu einer schnellen Korngrenzenoxidation führt. Aufgrund der verstärkt ablaufenden Eisenoxidbildung kann sich die Bildung der Korngrenzenoxidation ebenfalls schneller vollziehen und darüber hinaus auch tiefer in den Stahl eindringen.

[0015] Als Stahl können Flachprodukte, wie zum Beispiel warmgewalzte Bleche oder Bänder (Warmband) oder kaltgewalzte Bleche oder Bänder (Kaltband) verstanden werden. Alternativ sind auch bereits aus Stahlblech hergestellte geformte Bauteile zu verstehen. Je nach Ausführung, ob als Flachprodukt oder Bauteil, ist mindestens ein Wärmebehandlungsschritt in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre, insbesondere bei Erwärmungstemperaturen oberhalb von 580°C erforderlich, um einen besonders korrosionsbeständige Eisenoxidschicht auf der Oberfläche des Stahls zu erzeugen, welche abschließend auch auf dem Stahl verbleibt und nicht entfernt werden muss.

[0016] Die Temperatur für die Wärmebehandlung liegt

vorzugsweise im Wesentlichen zwischen 600°C und 1350°C, bevorzugt zwischen 700°C und 1260°C, wobei sich diese Temperatur auf die Temperatur des Stahls, auf die es erwärmt werden soll, bezieht. Die Ofenatmosphäretemperatur bzw. Ofenraumtemperatur kann durchaus höher liegen. Wenn das Endgefüge am Flachprodukt oder Bauteil keine Rolle spielt, ist auch nicht wesentlich für den Stahl, wenn es bei höheren Temperaturen eine Gefügeumwandlung erfährt und beim Abkühlen auf Umgebungstemperatur ein anderes Gefüge im Vergleich zu vorher (vor dem Wärmebehandlungsschritt) aufweist.

[0017] Des Weiteren hat die Temperatur der Flamme des Brenners Einfluss auf die Temperatur (in) der Ofenatmosphäre bzw. die Temperatur des Ofenraums. Die Verbrennungstemperatur mit Umgebungsluft und Erdgas liegt bei ca. 1970°C; mit Umgebungsluft und Wasserstoff bei ca. 2130°C; mit Sauerstoff und Erdgas bei ca. 2860°C; mit Sauerstoff und Wasserstoff bei ca. 3080°C.

[0018] Der Stahl umfasst mindestens Elemente wie C, Mn, Si, Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen auf. Dabei kann die Zusammensetzung in Gew.-% umfassen oder bestehen aus:

C:	0,001 bis 0,9;
Mn:	0,05 bis 12,0;
Si:	0,001 bis 5,0;
N:	max. 0,1;
S:	max. 0,1;
P:	max. 0,1;

optional eines oder mehrerer der Elemente:

Al:	max. 2,0;
Ni:	max. 0,5;
Cr:	max. 1,5;
B:	max. 0,01;
Ca:	max. 0,01 ;

Rest Fe und unvermeidbaren Verunreinigungen.

[0019] Das sauerstoffhaltige Gas für den Betrieb des Brenners kann Luft, beispielsweise Umgebungsluft, Sauerstoff oder eine Mischung aus Luft und Sauerstoff sein. Abhängig von Wasserstoffgehalt im wasserstoffhaltigen Brenngas, dem sauerstoffhaltigen Brenngas (Luft, Sauerstoff oder ein Luft-Sauerstoffgemisch mit Anteilen zwischen 10:90 und 90:10) und abhängig von der Luftzahl, kann der Wasserdampfanteil im Verbrennungsgas respektive in der Ofenatmosphäre zwischen > 20 und 100 Vol.-% variieren.

[0020] Insbesondere kann Wasserstoff im Brenngas mit einem Anteil von mindestens 20 Vol.-% enthalten sein. Vorzugsweise kann Wasserstoff im Brenngas mit einem Anteil von mindestens 40 Vol.-% enthalten sein. Bevorzugt kann Wasserstoff im Brenngas mit einem Anteil von mindestens 60 Vol.-% enthalten sein. Besonders

bevorzugt kann Wasserstoff im Brenngas mit einem Anteil von mindestens 80 Vol.-% enthalten sein. Weiter bevorzugt kann Wasserstoff im Brenngas mit einem Anteil von mindestens 98 Vol.-% enthalten sein. Diese Ausgestaltung umfasst beispielsweise eine 100%igen Einsatz von Wasserstoff, mit anderen Worten, das Brenngas besteht aus Wasserstoff, wobei Verunreinigungen im Brenngas bis zu 0,5 Vol.-%, insbesondere bis zu 0,2 Vol.-%, vorzugsweise weniger als 0,1 Vol.-% zugelassen werden, wobei Verunreinigungen technisch nicht oder nur mit hohem apparativem Aufwand vermieden werden können.

[0021] Wenn das Brenngas nicht vollständig aus Wasserstoff besteht, sind neben Wasserstoff weitere Anteile an Methan (CH_4) und/oder Kohlenmonoxid (CO) enthalten, um 100 Vol.-% nebst Verunreinigungen, welche bis zu 0,5 Vol.-%, insbesondere bis zu 0,2 Vol.-%, vorzugsweise weniger als 0,1 Vol.-% zugelassen werden, zu ergeben. Insbesondere bei der Verwendung von Erdgas, können die Anteile an Methan variieren und damit auch weitere Bestandteile, wie zum Beispiel Ethan, Propan, Ethen und Butan einzeln oder kombiniert umfassen.

[0022] Die Verbrennung kann mit einer Luftzahl zwischen 0,80 und 1,40 eingestellt werden. Insbesondere kann die Luftzahl mindestens 0,90, vorzugsweise mindestens 0,95, bevorzugt mindestens 1,0 betragen. Insbesondere kann die Luftzahl maximal 1,35, vorzugsweise maximal 1,30, bevorzugt maximal 1,25 betragen. Besonders bevorzugt, um schädliche Emissionen während der Verbrennung weitestgehend zu vermeiden, wird eine Luftzahl zwischen 1,05 und 1,20 gewählt.

[0023] Durch den hohen Wasserdampfanteil in der Ofenatmosphäre wirkt diese oxidierend auf den Stahl. Der Anteil des Wasserdampfs in der Atmosphäre lässt sich durch gängige und dem Fachmann bekannte Methoden erfassen, wie zum Beispiel Kondensationsfalle, elektrochemische Messzelle etc. Zur Erfassung des Wassergehalts wird beispielsweise die sogenannte Taupunktbestimmung verwendet. Der Taupunkt einer Ofenatmosphäre kann je nach Anwendung zwischen 0°C und $+70^\circ\text{C}$ liegen, wobei positive Taupunkte in der Regel auf eine oxidierende Ofenatmosphäre hinweisen.

[0024] Gemäß einer zweiten Lehre betrifft die Erfindung einen Stahl mit Elementen umfassend mindestens C, Mn und Si, Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen mit einer Schicht aus Eisenoxiden, welche eine Matrix aus Wüstit und Phasen aus Magnetit und Hämatit umfasst. Es sind zusätzliche Si-haltige Oxide innerhalb der Wüstit-Matrix eingeschlossen.

[0025] In der Wüstit-Matrix können im stahlnahen Bereich, dem Bereich, welcher dem Stahl zugewandt ist, insbesondere im ersten Viertel der Dicke der Wüstit-Matrix (ausgehend vom Stahl), Eisenpartikel mit einer Größe von > 0 bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ eingeschlossen sein. Die Größen können variieren und mindestens $0,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere mindestens $1\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise mindestens $1,5\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

[0026] Ein höherer Wasseranteil führt insbesondere zu

höheren Partialdrücken, beispielsweise der Spaltprodukte Wasserstoff und Sauerstoff. Auf Basis dessen finden die beschriebenen Phänomene statt, d.h. Wasserstoffdiffusion in die metallische Matrix sowie Oxidation eben dieser und Beeinflussung des Wüstitzerfalls.

[0027] Die Ausbildung der Si-haltigen Oxide, insbesondere die Fayalit-Phase(n), sind mit mindestens 70 % ihrer Anteile innerhalb der Wüstit-Matrix, insbesondere mit 75 %, vorzugsweise mit mindestens 80 %, bevorzugt mit mindestens 85 % ihrer Anteile. Das bedeutet, dass Si-haltigen Oxide, Fayalit-Phase(n), auch vollständig innerhalb der Wüstit-Matrix eingeschlossen sein können, insbesondere bis zu 99 %, vorzugsweise bis zu 98 % ihrer Anteile.

[0028] Besonders bevorzugt ergibt sich die Schicht mit einer Schichtdicke aus Eisenoxiden auf dem Stahl, dass die Wüstit-Matrix mit mindestens 45 % der Schichtdicke auf der Stahloberfläche ausgebildet ist, darauf eine Magnetit-Phase, im Wesentlichen vollflächig ausgebildet mit mindestens 4 % der Schichtdicke und einer auf der Magnetit-Phase ausgebildeten Hämatit-Phase, welche nicht unbedingt vollflächig vorhanden sein muss, und zumindest abschnittsweise bis zu 8 % der Schichtdicke betragen kann.

[0029] Die Wüstit-Matrix kann insbesondere mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 55 %, bevorzugt mindestens 60 % der Schichtdicke einnehmen und maximal 90 %. Die Magnetit-Phase kann insbesondere mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 7 %, bevorzugt mindestens 8 % der Schichtdicke einnehmen und maximal 30 % betragen. Die Hämatit-Phase kann zumindest abschnittsweise, insbesondere vollflächig mindestens 1 %, vorzugsweise mindestens 2 %, bevorzugt mindestens 3 % der Schichtdicke einnehmen.

[0030] An dem Übergang respektive der Grenzfläche zwischen dem Stahl (Stahloberfläche) und der Schicht aus Eisenoxiden können weitere, insbesondere metallische oder intermetallische Oxide und/oder Phasen vorhanden sein, enthaltend Fe, Si, Mn und optional weitere Bestandteile des Stahls.

[0031] In der Wüstit-Matrix können im Magnetit-nahen Bereich, dem Bereich, welcher dem Stahl abgewandt und der Magnetit-Phase zugewandt ist, insbesondere im letzten Drittel der Dicke der Wüstit-Matrix (ausgehend von Stahl), Magnetit-Phasen mit einer Größe von > 0 bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ eingeschlossen sein. Die Größen können variieren und mindestens $3\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere mindestens $5\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise mindestens $7\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

[0032] In der Wüstit-Matrix liegen Poren mit einem Anteil von mindestens 15 %, insbesondere mindestens 20 % und maximal 70 %, insbesondere maximal 60 % bezogen auf das Volumen der Wüstit-Matrix vor.

[0033] Die Schicht der Eisenoxide auf dem Stahl kann, beispielsweise je nach Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung, eine Schichtdicke von mindestens $200\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere mindestens $250\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise mindestens $300\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt mindestens $400\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt mindestens $500\text{ }\mu\text{m}$ (pro Seite) auf-

weisen. Es findet eine Reduzierung der Dicke des Stahls (Materialabnahme) statt, abhängig von Dauer und Temperatur, wobei die Schicht der Eisenoxide durch die Wärmebehandlung auf der Oberfläche des Stahls "aufgebaut" wird und ein Teil der Materialabnahme dadurch substituiert wird.

[0034] Die Eisenoxide prägen sich bei erhöhtem Wasserdampfpartialdrücken anders aus. Die Eisenoxide sind festhaftender, als normalerweise üblich. Darüber hinaus ist die Schicht der Eisenoxide unter einem erhöhten Wasserdampfpartialdruck signifikant dicker bzw. höher als normalerweise üblich.

[0035] Näher erläutert wird die Erfindung anhand der folgenden Ausführungsbeispiele in Verbindung mit der Zeichnung.

[0036] **Figur 1** und **2** zeigen jeweils ein Diagramm, wenn als Brennstoff Erdgas, wobei von ca. 99 Vol.-% Methan ausgegangen wird, mit einem Anteil zwischen 0 und 100 Vol.-% Wasserstoff eingesetzt wird (Abszisse). Links bedeutet, kein Wasserstoff und 100 Vol.-% Erdgas, rechts hingegen, kein Erdgas und 100 Vol.-% Wasserstoff im Brenngas. Als sauerstoffhaltiges Gas für den Brenner wurde zum einen Umgebungsluft (**Figur 1**) und zum anderen Sauerstoff (**Figur 2**) vorgesehen, bei der Berechnung mit einer Luftzahl von 1,1 berücksichtigt. Abhängig von der Luftzahl können die Werte leicht nach unten bzw. nach oben schwanken.

[0037] In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Brenngases sind auch die Bestandteile des Verbrennungsgases (linke Ordinate) im Diagramm dargestellt. Auf der rechten Ordinate kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Brenngases das erzeugte Verbrennungsgasvolumen in m^3 pro m^3 eingesetztem Brenngas bestimmt werden, was letztendlich der Ofenatmosphäre entspricht.

[0038] Die in **Figur 1** und **2** gezeigten Ergebnisse sind numerisch ermittelt worden und zeigen die Einflussnahme von nicht-fossilen Brennstoffen, wie Wasserstoff im Brenngas, auf die Zusammensetzung des Verbrennungsgases.

[0039] Überraschend ist bei einer Verwendung von Umgebungsluft als sauerstoffhaltiges Gas für die Verbrennung, dass erst mit einem Wasserstoffanteil von mindestens 35 Vol.-% im Brenngas eine Absenkung des CO_2 -Gehalts im Verbrennungsgas möglich ist, s. **Figur 1**. Des Weiteren zeigt **Figur 1** deutlich, dass ein Brenngas bestehend aus 100 Vol.-% Wasserstoff ein Verbrennungsgasvolumen von 2,5 m^3 pro eingesetztem m^3 Brenngas (=Wasserstoff) nicht unterschreiten kann.

[0040] Hingegen zeigt **Figur 2** bei einer Verwendung von Sauerstoff als sauerstoffhaltiges Gas für die Verbrennung bei 100 % Wasserstoff als Brenngas, dass das Volumen des Verbrennungsgases dem eingesetzten Volumen des Brenngases im Wesentlichen 1 zu 1 entspricht. Auch ist eine Reduktion des CO_2 -Gehalts im Verbrennungsgas bereits bei geringeren Wasserstoffanteilen (kleiner 35 Vol.-%) im Brenngas zu erkennen.

[0041] In einem einfachen Laborversuch wurden Ble-

che aus Warmband mit einer Dicke von jeweils 6 mm in unterschiedlichen Atmosphären wärmebehandelt. Als Stahlbleche kam die Güte S235 zur Anwendung. Es kam ein Versuchsglühofen bestückt mit einem Brenner zur Anwendung, dessen Düse in den Glühraum ragte. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Brenner mit Erdgas als Brennstoff und Luft als sauerstoffhaltiges Gas gespeist und mit einer Luftzahl von 1,10 verbrannt. In der Ofenatmosphäre bildete sich wenig Wasserdampf mit einem Anteil < 10 Vol.-% in der Ofenatmosphäre, gemessen mittels Gravimetrie. Es wurde ermöglicht, dass die Bleche/Proben eine Temperatur von 1200°C erreichten und für ca. 5 min bei dieser Temperatur gehalten. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Brenner mit einem Gemisch aus 80 Vol.-% Wasserstoff und Rest Erdgas als Brennstoff und Luft als sauerstoffhaltiges Gas gespeist und mit einer Luftzahl von 1,10 verbrannt. In der Ofenatmosphäre bildete ein Wasserdampfanteil von ca. 27 Vol.-% in der Ofenatmosphäre, gemessen mittels Gravimetrie. Auch in dieser Versuchsreihe wurde eine Erwärmung der Bleche auf 1200°C ermöglicht und nach Erreichen für ca. 5 min gehalten.

[0042] Die Glühraumtemperatur betrug 1200°C . Die **Figuren 3** bis **5** zeigen unterschiedliche metallographische Aufnahmen mittels Lichtmikroskopie.

[0043] Die **Figuren 3** und **4** zeigen jeweils in einem Querschliff (lichtmikroskopische Aufnahme) einen Aufbau der Schicht der Eisenoxide auf dem Blech (S). In beiden Versuchsreihen bildeten sich eine Wüstit-Matrix (W), eine Magnetit-Phase (M) und eine Hämatit-Phase (H) an der Oberfläche auf dem Blech (S). Die Unterschiede zwischen der ersten Versuchsreihe, Darstellung oben in **Figur 3** in Verbindung mit **Figur 4** links, und der zweiten Versuchsreihe, Darstellung unten in **Figur 3** in Verbindung mit **Figur 4** rechts, sind, dass

- die Si-haltigen Oxide, insbesondere Fayalit-Phasen (F), im Standardprozess entlang der Grenzfläche Blech (S) und Wüstit-Matrix (W) verlaufen und im erfindungsgemäßen Prozess zusätzliche Si-haltige Oxide, vorzugsweise mit mindestens 70 % ihrer Anteile, innerhalb der Wüstit-Matrix eingeschlossen sind;
- sich eine Schichtdicke von ca. $460 \mu\text{m}$ im Standardprozess und im erfindungsgemäßen Prozess von ca. $700 \mu\text{m}$ einstellt;
- im erfindungsgemäßen Prozess Poren (P) in der Wüstit-Matrix mit einem Anteil von mindestens 15 % und maximal 70 % bezogen auf das Volumen der Wüstit-Matrix vorliegen, beim Standardprozess < 10 %;
- in der Wüstit-Matrix (W) im stahlnahen Bereich, dem Bereich, welcher dem Blech (S) zugewandt ist, Eisenpartikel (E) mit einer Größe von > 0 bis zu $5 \mu\text{m}$ eingeschlossen sind;

- in der Wüstit-Matrix (W) im Magnetit-nahen Bereich, dem Bereich, welcher dem Blech (S) abgewandt und der Magnetit-Phase (M) zugewandt ist, Magnetit-Phasen (M) mit einer Größe von > 0 bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ eingeschlossen sind.

[0044] Die Figur 5 zeigt Aufnahmen einer Oberfläche eines Beispiels aus der ersten Versuchsreihe (links) und der zweiten Versuchsreihe (rechts). Gut zu erkennen ist, dass in der linken Darstellung eine zerklüftete Hämatit-Phase (H) und die rechte Darstellung eine gleichmäßige, geschlossene Hämatit-Phase (H), welche eine durchaus optisch ansprechendere Oberfläche im Vergleich zu links charakterisiert, dargestellt sind.

[0045] Die unterschiedlichen Bleche wurden in einer konzentrierten Salzsäure für ca. 2 min chemisch behandelt (gebeizt), wobei sich die Eisenoxide bis hin zur blanken Blechoberfläche der Proben in der ersten Versuchsreihe ablösten und die Proben der zweiten Versuchsreihe zeigten keine wesentlichen Veränderungen an der Oberfläche auf.

[0046] Mittels Stromdichte-Potenzial-Kurve kann ein Ablauf eines elektrochemischen Prozesses im System Elektrode/Elektrolyt charakterisiert werden und stellt daher eine wichtige Bewertungsbasis für ablaufende Korrosionsvorgänge dar. Die unterschiedlichen Proben wurden für jeweils ca. 30 s als Elektrode fungierend in einen Elektrolyten mit einer sauren wässrigen Lösung enthaltend Schwefelsäure mit einem pH-Wert von ca. 1,5 eingetaucht. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode eingesetzt. Das Potenzial der Proben aus der ersten Versuchsreihe wurden im Durchschnitt mit $-0,1\text{ V}$ und das Potenzial der Proben aus der zweiten Versuchsreihe im Durchschnitt mit $+0,6\text{ V}$ ermittelt.

[0047] Sowohl die Beizbehandlung als auch die Erfassung des Korrosionspotentials zeigten eindeutig eine festhaftende und eine sehr sauerbeständige Eisenoxidschicht bei den Proben aus der zweiten Versuchsreihe. Die reduzierte Haftung bei der ersten Versuchsreihe scheint der entlang der Grenzschicht ausgeprägten Fayalit-Phase (F) geschuldet zu sein.

[0048] Auch wurden die unterschiedlichen Proben einem Dreipunkt-Biegeversuch unterzogen, wobei die Biegung bei den Blechen aus der ersten Versuchsreihe zu Teil-Abplatzungen der Eisenoxidschicht führte und die Bleche aus der zweiten Versuchsreihe keine wesentlichen Änderungen aufwiesen, da bedingt durch die vermehrt vorliegenden Poren (P) in der Wüstit-Matrix (W) die eigentlich relativ spröde Eisenoxidschicht verformbarer zu sein scheint.

[0049] Die mittels erfindungsgemäßer Wärmebehandlung eingestellte Eisenoxidschicht auf einem Stahl eignet sich für jegliche Art von Anwendung, insbesondere im Baubereich als Fassadenelement.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung eines Stahls mit Elementen umfassend mindestens C, Mn und Si, Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen in einem direkt beheizten Wärmebehandlungssofen, wobei der Wärmebehandlungssofen über wenigstens einen Brenner verfügt, welcher mit einem wasserstoffhaltigen Brenngas und einem sauerstoffhaltigen Gas betrieben wird, welche zu einem Verbrennungsgas verbrannt werden, wobei in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Brenngases und der Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen Gases das Verbrennungsgas einem Anteil von größer 20 Vol.-% Wasserdampf aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch das Verbrennungsgas eine oxidierende Atmosphäre bereitgestellt wird und der Stahl auf eine Temperatur von mindestens 580°C erwärmt wird, wobei sich dadurch eine Schicht aus Eisenoxiden auf dem Stahl ausbildet, welche eine Matrix aus Wüstit und Phasen aus Magnetit und Hämatit umfasst, wobei durch die Wärmebehandlung zusätzliche Si-haltige Oxide innerhalb der Wüstit-Matrix eingeschlossen werden, wobei insbesondere der im Brenngas zum Einsatz kommende Wasserstoff in einer Wasserelektrolyse unter Verwendung regenerativer Energien erzeugt und bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Wasserstoff im wasserstoffhaltigen Brenngas mit einem Anteil von mindestens 20 Vol.-% enthalten ist.
3. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei Luft oder Sauerstoff oder eine Mischung aus Luft und Sauerstoff als sauerstoffhaltiges Gas verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei die Verbrennung mit einer Luftzahl zwischen 1,05 und 1,20 eingestellt wird.
5. Stahl mit Elementen umfassend mindestens C, Mn und Si, Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen mit einer Schicht aus Eisenoxiden, welche eine Matrix aus Wüstit und Phasen aus Magnetit und Hämatit umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzliche Si-haltige Oxide innerhalb der Wüstit-Matrix eingeschlossen sind, wobei insbesondere Eisenpartikel in der Wüstit-Matrix im stahlnahen Bereich, dem Bereich, welcher dem Stahl zugewandt ist, mit einer Größe von > 0 bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ eingeschlossen sind.
6. Stahl nach Anspruch 5, wobei die Anteile der Si-haltigen Oxide mit mindestens 70 % ihrer Anteile innerhalb der Wüstit-Matrix eingeschlossen sind.
7. Stahl nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Wüstit-Ma-

trix eine Schichtdicke der Schicht aus Eisenoxiden zwischen 45 und 90 % der Schichtdicke, die Magnetit-Phase zwischen 4 und 30 % der Schichtdicke und die Hämatit-Phase zumindest abschnittsweise zwischen 1 und 8 % der Schichtdicke einnehmen. 5

8. Stahl nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei in der Wüstit-Matrix im Magnetit-nahen Bereich, dem Bereich, welcher dem Stahl abgewandt und der Magnetit-Phase zugewandt ist, Magnetit-Phasen mit einer Größe von > 0 bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ eingeschlossen sind. 10
9. Stahl nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei in der Wüstit-Matrix Poren mit einem Anteil von mindestens 15 % und maximal 70 % bezogen auf das Volumen der Wüstit-Matrix vorliegen. 15
10. Stahl nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei die Schicht der Eisenoxide eine Schichtdicke von mindestens $200\text{ }\mu\text{m}$ aufweist. 20

25

30

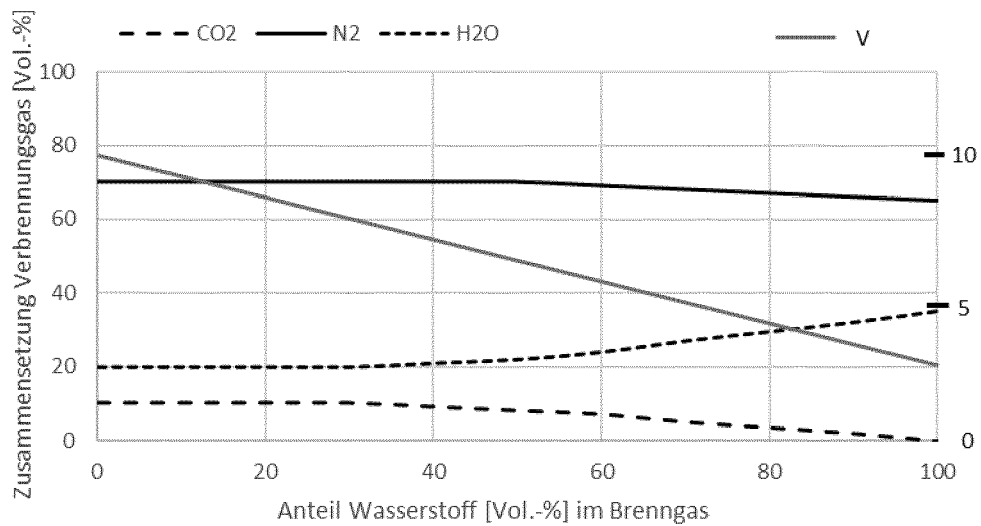
35

40

45

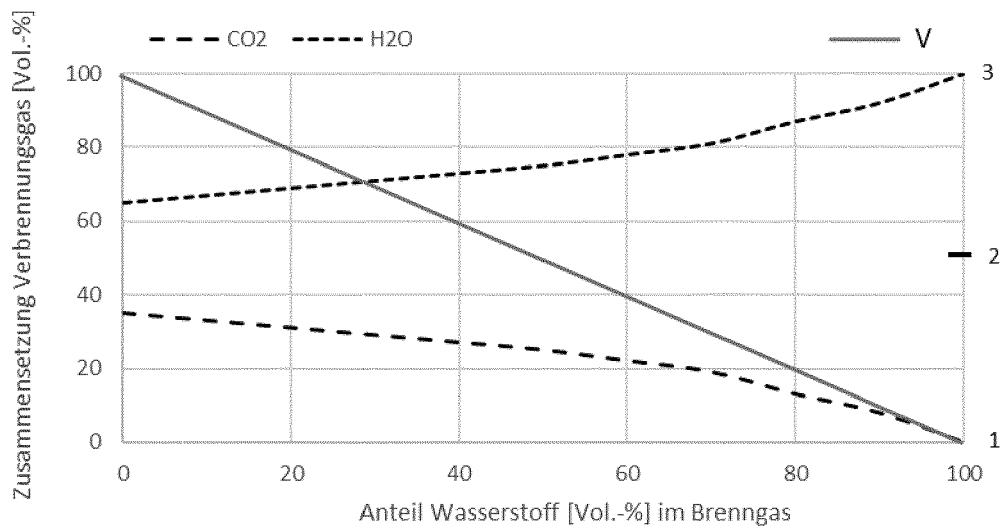
50

55



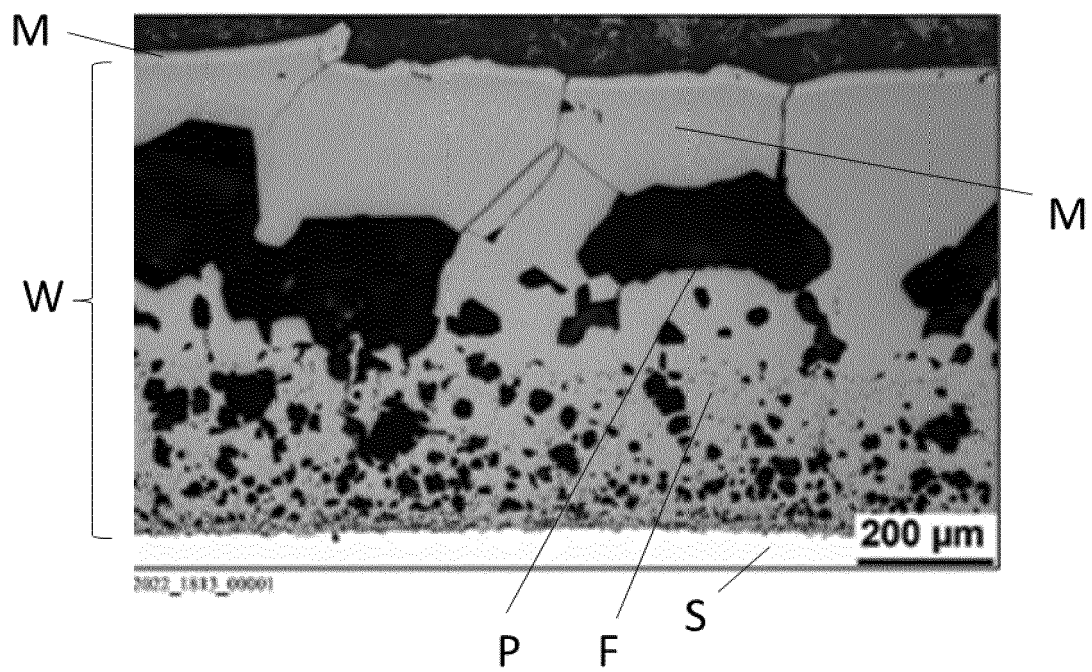
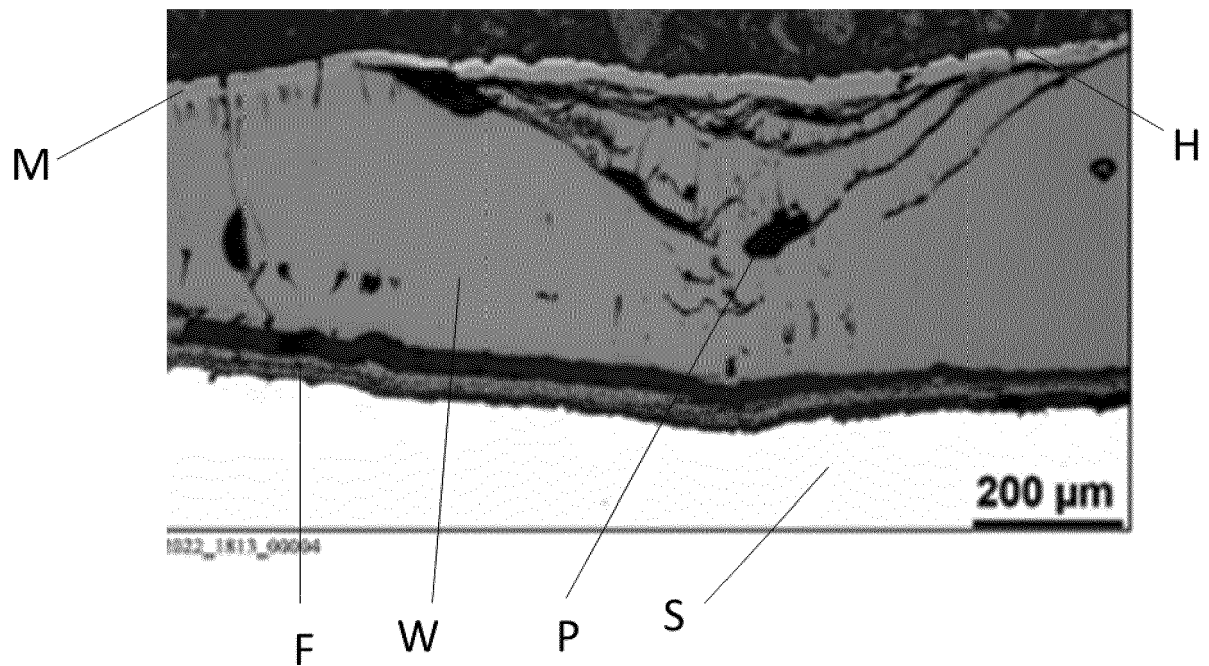
Volumen Verbrennungsgas in m3 pro m3 Brenngas

Figur 1

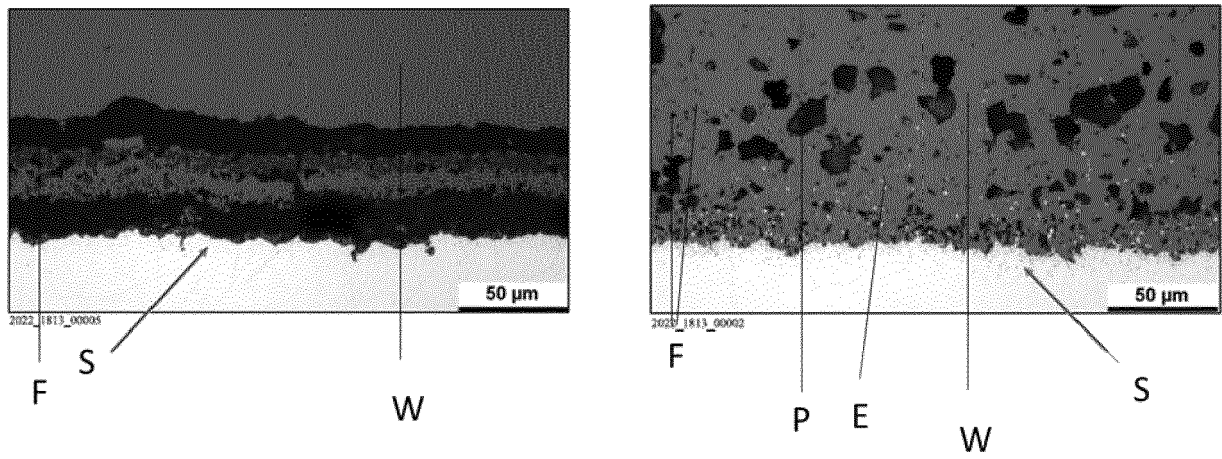


Volumen Verbrennungsgas in m3 pro m3 Brenngas

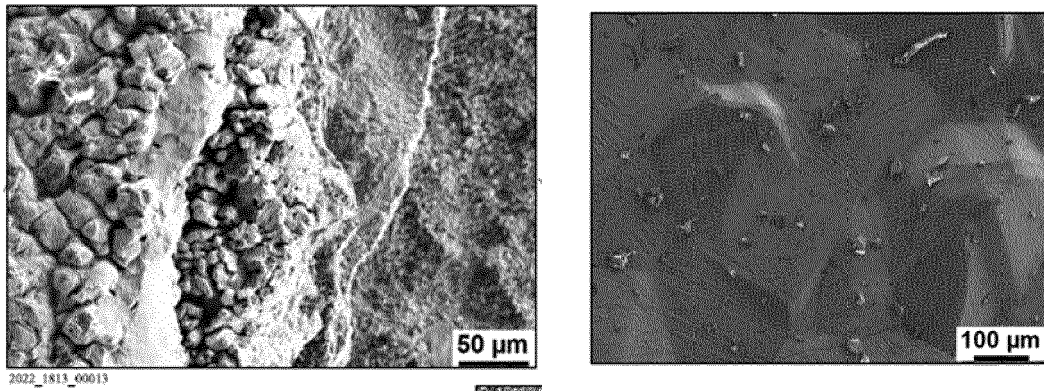
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 15 8458

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 2017 020061 A (KOBE STEEL LTD) 26. Januar 2017 (2017-01-26) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-3; Tabellen 1-2 * * Absätze [0020], [0024], [0025], [0027], [0029] - [0031], [0036], [0039], [0040] *	1-10	INV. C22C38/02 C22C38/04 C21D1/52 C21D1/76 C21D9/56
A	JP 2010 196083 A (JFE STEEL CORP) 9. September 2010 (2010-09-09) * das ganze Dokument *	1-10	
A	ZHOU M X ET AL: "The morphologies of oxide scale in a Si-containing steel", IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, Bd. 244, 1. September 2017 (2017-09-01), Seite 012026, XP093139827, GB ISSN: 1757-8981, DOI: 10.1088/1757-899X/244/1/012026 Gefunden im Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/244/1/012026/pdf> * das ganze Dokument *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C21D
A	CIRILLI FILIPPO ET AL: "Effects of H ₂ combustion on scale growth and steel surface quality in reheating furnaces", MATERIAUX & TECHNIQUES, Bd. 109, Nr. 3-4, 1. Januar 2021 (2021-01-01), Seite 302, XP093172002, FR ISSN: 0032-6895, DOI: 10.1051/mattech/2021024 * das ganze Dokument *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. Juli 2024	Prüfer Mikloweit, Alexander
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

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

EP 24 15 8458

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

10-07-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2017020061 A	26-01-2017	KEINE	
JP 2010196083 A	09-09-2010	JP 5444752 B2	19-03-2014
		JP 2010196083 A	09-09-2010

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- DE 102022118249 [0003]
- EP 2762599 A1 [0004]
- EP 3109338 A1 [0004]
- DE 102011053698 B3 [0004]
- EP 2113580 B1 [0010]
- EP 1980638 B1 [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Auswirkungen intergranularer Oxidation auf die Oberflächenrissbildung beim Stranggießen von Stahl. *Masterarbeit Georg Gaiser*, Februar 2021 [0010]
- **ZHOU, M.X. et al.** The morphologies of oxide scale in a Si-containing steel. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2017, vol. 244, 012026 [0010]