

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201792310** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.04.30

(22) Дата подачи заявки
2016.04.19

(51) Int. Cl. **C21D 1/76** (2006.01)
C21D 9/56 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C23C 2/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЕЙ

(31) **15164575.1; 15195644.8**

(32) **2015.04.22; 2015.11.20**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2016/058625**

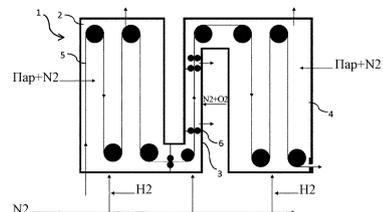
(87) **WO 2016/169918 2016.10.27**

(71) Заявитель:
**КОКРИЙ МЕНТЕНАНС ЭТ
ЭНЖЕНЬЕРИ С.А. (BE)**

(72) Изобретатель:
Дюбуа Мишель (BE)

(74) Представитель:
**Котов И.О., Харин А.В., Буре Н.Н.,
Стойко Г.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу управления поверхностными реакциями на стальной полосе (5), проходящей через печь (1), последовательно содержащую первую секцию (2), вторую секцию (3) и третью секцию (4), причем атмосфера во второй (3) и третьей (4) секциях является окислительной и восстановительной, соответственно, при этом в первой секции (2) атмосфера является слабо окислительной для потенциального образования слоя оксида железа с содержанием H_2 ниже 2%, содержанием O_2 ниже 0,1% и содержанием H_2O , или CO_2 , или H_2O+CO_2 выше 0,03%, предпочтительно выше 0,035%, где проценты выражены по объему.



201792310 A1

201792310 A1

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЕЙ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Изобретение относится к устройству и способу управления поверхностной реакцией на стальных полосах, транспортируемых в линии непрерывного цинкования или отжига.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Марки стали высокой прочности обычно имеют высокое содержание таких элементов, как кремний, марганец и хром (соответственно обычно от 0,5 до 2%; от 1,5 до 6%; от 0,3 до 1% в массовой доле), что затрудняет их покрытие, поскольку оксидный слой этих элементов образуется в течение отжига, предшествующего погружению в ванну цинкования. Этот оксидный слой ухудшает смачиваемость поверхности стали при погружении в ванну. В результате получают непокрытые участки и плохое сцепление покрытия.

[0003] Хорошо известно, что качество поверхности стальной полосы и, таким образом, смачиваемость поверхности могут быть улучшены путем регулирования атмосферы на протяжении печи отжига. Например, в патентном документе US 8,636,854 раскрыта печь отжига, разделенная на три зоны с различными атмосферами. В первой зоне полоса нагревается до температуры выше 750°C в восстановительной атмосфере, содержащей по меньшей мере 2% H₂. Во второй зоне, работающей в окислительных условиях, поверхность железа превращается в слой оксида железа, и в третьей зоне, работающей в восстановительных условиях, восстанавливается ранее образовавшийся оксидный слой. Этот способ и печь, используемые для осуществления этого способа, обладают несколькими недостатками, которые можно резюмировать следующим образом:

- восстановительная атмосфера перед оксидированием поверхности железа увеличивает риск внешнего оксидирования легирующих элементов. Это в частности верно, когда оксидирование происходит при высокой температуре, например, 750°C, поскольку такие элементы, как марганец, начинают значительно окисляться выше 600°C;

- зона оксидирования, то есть вторая зона, расположена внутри печи без специального кожуха. Это приводит к множеству технических проблем из-за высоких температур, которые должна выдерживать камера оксидирования, а также возможные устройства, которые могут использоваться для отделения разных зон. Кроме того, когда секция оксидирования находится внутри основной печи, очень трудно управлять состоянием оксидирования листа, так как поверхность не может быть видна. Таким образом, нет возможности установить измерительные системы.

[0004] Существуют печи, содержащие несколько зон, расположенных в отделенных кожухах. В качестве примера в патентном документе US 4,183,983 раскрыта печь с тремя физически отделенными секциями. Имеется первая пламенная зона прямого нагрева, в которой соотношение топливо-воздух регулируется для обеспечения необходимой характеристики восстановления газов, образующихся в результате сгорания. Имеется вторая зона с низкой восстановительной атмосферой, содержащей менее 6% водорода, и, наконец, имеется третья зона, в которой полоса охлаждается в восстановительных условиях. Как указано выше, восстановительные условия, используемые в течение нагревания в первой зоне, не подходят для легированных сталей. Кроме того, пламенная печь прямого нагрева, управляемая путем регулировки соотношения топливо-воздух, не позволяет точно настраивать параметры, управляющие поверхностными реакциями.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0005] Настоящее изобретение описано более подробно ниже на основе иллюстративных чертежей. Изобретение не ограничено примерными

вариантами его осуществления. Все признаки, описанные и/или показанные на чертежах в данном документе, могут быть использованы отдельно или объединены в различных комбинациях в вариантах осуществления изобретения. Признаки и преимущества различных вариантов осуществления настоящего изобретения очевидны при прочтении приведенного ниже подробного описания со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых показано следующее.

[0006] На фиг.1 схематично показана печь отжига, содержащая три отделенные секции согласно изобретению. Также схематично показаны входящие и исходящие потоки через разные секции.

[0007] На фиг.2 показаны согласно изобретению средства управления для регулировки параметров атмосферы во второй секции, то есть в секции оксидирования.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0008] Настоящее изобретение относится к способу управления поверхностными реакциями на стальной полосе, проходящей через печь, последовательно содержащую первую секцию, вторую секцию и третью секцию, причем атмосфера во второй и третьей секциях является окислительной и восстановительной соответственно, при этом в первой секции атмосфера является окислительной для потенциального образования слоя оксида железа, причем указанная атмосфера имеет содержание H_2 ниже 2%, содержание O_2 ниже 0,1% и содержание H_2O или CO_2 , или H_2O+CO_2 выше 0,03%, предпочтительно выше 0,035%, где проценты выражены по объему.

[0009] Согласно отдельным предпочтительным вариантам осуществления способ согласно изобретению дополнительно содержит по меньшей мере один или подходящую комбинацию из следующих признаков:

- в первой секции управляют точкой росы, находящейся в диапазоне от -50 до -15°C, предпочтительно от -30 до -15°C;

- полосу нагревают в первой секции в диапазоне от 600 до 750°C, предпочтительно от 650 до 750°C, более предпочтительно от 650 до 700°C;

- управляют концентрацией CO+CO₂ в первой секции и поддерживают ее ниже 2% по объему;

- во второй секции вводят смесь среды окислителя и инертного газа, причем указанная среда окислителя представляет собой кислород, при этом концентрация кислорода в смеси составляет от 0,1 до 5%, предпочтительно от 0,5 до 2% по объему;

- указанную смесь вводят с расходом в диапазоне от 50 до 300 Нм³/ч при нормальных условиях для каждой стороны полосы;

- во второй секции температуру полосы поддерживают от 500 до 700°C;

- время пребывания полосы во второй секции составляет от 1 до 10 секунд;

- в третьей секции полосу нагревают до температуры, составляющей от 750 до 870°C;

в третьей секции регулируют концентрацию Н₂ в диапазоне от 3 до 30%, предпочтительно от 5 до 20% по объему;

в третьей секции управляют точкой росы, чтобы она была в диапазоне от -50 до -5°C, предпочтительно от -20 до -10°C.

[0010] Настоящее изобретение также относится к печи для осуществления способа, описанного выше, причем указанная печь содержит первую секцию, вторую секцию и третью секцию, расположенные соответственно в отдельных кожухах, при этом каждая секция имеет средства управления, причем первая секция имеет средства для управления точкой росы, содержанием H_2 и содержанием CO .

[0011] Согласно частному варианту осуществления первая секция печи содержит резистивный нагреватель, индукционный нагреватель или трубчатый радиационный нагреватель.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0012] Изобретение направлено на создание способа с параметрами процесса, регулируемые для получения оптимизированной смачиваемости для легированных сталей. Для этого была специально разработана печь. Эта печь имеет различные секции, каждая из которых расположена в отдельном кожухе, содержащем средства для тщательного управления атмосферой. Печь предназначена для отжига стальных листов, которые должны быть покрыты жидким металлом, содержащим Zn, Al, или комбинацию этих двух металлов в различных пропорциях с добавлением Mg и Si в пропорции, большей 0,1%. Печь согласно изобретению может быть также использована в линии непрерывного отжига без установок горячего цинкования погружением.

[0013] Как показано на фиг.1, эта печь содержит три четко определенные секции, разделенные эффективными уплотнительными устройствами. Четко определенные означает, что каждая секция расположена в кожухе, имеющем собственную теплоизоляцию, компоненты нагрева, если это необходимо, и средства управления, причем последние представляют собой средства для управления точкой росы, содержанием

водорода, содержанием кислорода, содержанием окиси углерода и температурой.

[0014] Первая секция представляет собой обычную секцию нагрева, содержащую нагревательные элементы и ролики. Она разработана с использованием технологии, хорошо известной специалисту в области техники. В этой секции необходимо, чтобы атмосфера была слабо окислительной для ограничения риска внешнего окислирования легирующих элементов и, возможно, в некоторых случаях для начала образования оксида железа. Для этого содержание H_2 находится ниже 2%, уровень O_2 находится ниже 0,1%, однако содержание H_2O или CO_2 или суммы H_2O и CO_2 (H_2O+CO_2) выше 0,03%, предпочтительно выше 0,035% для получения этой слабо окислительной атмосферы. Атмосферой управляют в отношении H_2 , точки росы и CO , причем остальная часть является инертным газом. Ею управляют с содержанием H_2 ниже 2%, как указано выше, точкой росы в диапазоне от -50 до $-15^\circ C$, предпочтительно от -30 до $-15^\circ C$. Эти целевые значения регулируют путем введения смеси $H_2 + N_2$ с заданной пропорцией водорода и путем возможного введения пара, если это необходимо. Сумму CO и CO_2 ($CO+CO_2$) поддерживают ниже 2% для предотвращения горения в секции. Полосу нагревают до температуры в диапазоне от 600 до $750^\circ C$, предпочтительно от 650 до $750^\circ C$, более предпочтительно от 650 до $700^\circ C$, причем указанные температуры измеряют пирометрами.

[0015] Во второй секции вводят смесь O_2 и N_2 для образования управляемого слоя оксида железа на поверхности стального листа. Концентрация O_2 находится в диапазоне от 0,1 до 5%, но предпочтительно от 0,5 до 2%. Эта секция может иметь различные формы, такие как U-образная форма, что предполагает необходимость использования одного или двух роликов с загибанием вниз, или быть прямой без каких-либо роликов. Длина этой камеры рассчитана для обеспечения времени пребывания полосы от 1 до 10 сек. Эта камера может содержать нагревательные элементы, если это необходимо, однако она теплоизолирована. Среда окислителя, которая в

основном основана на кислороде, но может также содержать CO_2 , может быть введена в эту камеру с помощью специальных устройств, как описано в документе EP 15162341. Эта атмосфера вводится на каждой стороне отдельно. Она может быть либо свежей, либо рециркулированной, холодной или нагретой. Предпочтительно вводимый поток рециркулируют с помощью вентилятора. Прореагировавшая атмосфера из камеры всасывается вентилятором, при этом содержание окислителя регулируют с помощью устройства, добавляющего некоторое количество воздуха в соответствии с требуемым содержанием окислителя. Температуру этой смеси инертный газ + окислитель регулируют предпочтительно в диапазоне от 500 до 700°C с помощью нагревательного элемента и, наконец, ее вводят с определенным расходом на каждой стороне полосы. Вводимый объем зависит от размера камеры, при этом обычно он больше 50 $\text{Nm}^3/\text{ч}$ при нормальных условиях, предпочтительно от 100 до 300 $\text{Nm}^3/\text{ч}$ при нормальных условиях на сторону для камеры шириной 2 метра. Пример средств для управления параметрами атмосферы во второй секции приведен на фиг.2. Чтобы свести к минимуму утечку окислителя в первой и третьей частях печи, система уплотнения предпочтительно состоит из двух пар роликов с введением и извлечением атмосферы между этими двумя парами. Поскольку эта система имеет свой собственный полный кожух, легко установить устройства на каждой стороне полосы для измерения толщины оксида на движущемся листе. Средства управления могут дополнительно содержать сканирующую систему для проверки однородности толщины оксида.

[0016] Третья секция печи сходна с первой секцией и имеет целью нагревание полосы до требуемой температуры, предпочтительно в диапазоне от 750 до 870°C. Атмосфера в этой секции состоит из газа, способного восстанавливать оксид железа, образовавшийся во второй камере. Обычной практикой является использование H_2 , смешанного с инертным газом. Концентрацию H_2 регулируют в диапазоне от 3 до 30%, предпочтительно от 5 до 20%, в зависимости от желательной кинетики восстановления. Точкой росы в этой секции управляют в диапазоне от -50 до

-5°C с предпочтительным диапазоном от -20 до -10°C при обработке высокопрочных сталей. Управление входящим и выходящим потоками инертного газа + H_2 в этой секции основано на измерениях давления, содержания H_2 и точки росы в каждой секции, а также открытия различных клапанов, чтобы обеспечить выход атмосферы и способствовать возможному разбавлению. Наконец, атмосфера этой секции отделена от четвертой секции печи, представляющей собой охлаждающую секцию, с помощью заслонок или т.п., например, пары роликов или направляющего листа, чтобы ограничить обмен этой атмосферой с атмосферами следующих секций.

[0017] Хотя изобретение подробно описано и показано на чертежах и в приведенном выше описании, чертежи и описание должны рассматриваться как иллюстративные или примерные, а не ограничивающие. Понятно, что специалист может выполнить изменения и модификации в рамках приведенной ниже формулы изобретения. В частности, настоящее изобретение охватывает дополнительные варианты осуществления с любой комбинацией признаков из различных вариантов осуществления, описанных выше и ниже.

[0018] Термины, используемые в формуле изобретения, следует рассматривать как имеющие самую широкую разумную интерпретацию, соответствующую приведенному выше описанию. Например, использование форм единственного числа при введении элемента не должно интерпретироваться как исключаящее множество элементов. Сходным образом упоминание "или" следует интерпретировать как включающее, так что упоминание "А или В" не является исключаящим "А и В", если только из контекста или из предшествующего описания ясно, что имеется в виду лишь одно из А и В.

Список номеров позиций

- (1) печь отжига
- (2) первая секция
- (3) вторая секция
- (4) третья секция
- (5) полоса или лист
- (6) уплотнительный ролик

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ управления поверхностными реакциями на стальной полосе (5), проходящей через печь (1), последовательно содержащую первую секцию (2), вторую секцию (3) и третью секцию (4), причем атмосфера во второй (3) и третьей (4) секциях является окислительной и восстановительной, соответственно, при этом в первой секции (2) атмосфера является слабо окислительной для потенциального образования слоя оксида железа на полосе (5), причем указанная атмосфера имеет содержание H_2 ниже 2%, содержание O_2 ниже 0,1% и содержание H_2O или CO_2 , или $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ выше 0,03%, предпочтительно выше 0,035%, где все проценты выражены по объему.

2. Способ по п.1, в котором в первой секции (2) управляют точкой росы, находящейся в диапазоне от -50 до -15°C , предпочтительно от -30 до -15°C .

3. Способ по п.1 или 2, в котором полосу (5) нагревают в первой секции (2) в диапазоне от 600 до 750°C , предпочтительно от 650 до 750°C , более предпочтительно от 650 до 700°C .

4. Способ по любому из п.п.1-3, в котором управляют концентрацией $\text{CO}+\text{CO}_2$ в первой секции (2) и поддерживают ее ниже 2% по объему.

5. Способ по любому из п.п.1-4, в котором во второй секции (3) вводят смесь среды окислителя и инертного газа, причем указанная среда окислителя представляет собой кислород, при этом концентрация кислорода в смеси составляет от 0,1 до 5%, предпочтительно от 0,5 до 2% по объему.

6. Способ по п.5, в котором смесь вводят с расходом в диапазоне от 50 до $300 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ при нормальных условиях для каждой стороны полосы (5).

7. Способ по любому из п.п.1-6, в котором во второй секции (3) температуру полосы (5) поддерживают в диапазоне от 500 до 700°C.

8. Способ по любому из п.п.1-7, в котором время пребывания полосы (5) во второй секции (3) составляет от 1 до 10 секунд.

9. Способ по любому из п.п.1-8, в котором в третьей секции (3) полосу (5) нагревают до температуры, составляющей от 750 до 870°C.

10. Способ по любому из п.п.1-9, в котором в третьей секции (3) регулируют концентрацию H_2 в диапазоне от 3 до 30%, предпочтительно от 5 до 20% по объему.

11. Способ по любому из п.п.1-10, в котором в третьей секции (3) управляют точкой росы, чтобы она была в диапазоне от -50 до -5°C, предпочтительно от -20 до -10°C.

12. Печь (1) для осуществления способа по любому из п.п.1-11, причем указанная (1) печь содержит первую секцию (2), вторую секцию (3) и третью секцию (4), расположенные в отдельных кожухах, при этом каждая секция снабжена средствами управления, причем первая секция (2) снабжена средствами для управления точкой росы, содержанием H_2 и содержанием CO.

13. Печь (1) по п.12, в которой первая секция (2) содержит резистивный нагреватель, индукционный нагреватель или трубчатый радиационный нагреватель.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ
(измененная по ст.34 РСТ)

1. Способ управления поверхностными реакциями на стальной полосе (5), проходящей через печь (1), последовательно содержащую первую секцию (2), вторую секцию (3) и третью секцию (4), разделенные уплотнительными средствами, причем атмосфера во второй (3) и третьей (4) секциях является окислительной и восстановительной, соответственно, при этом в первой секции (2) стальную полосу (5) нагревают от 600 до 750°C и атмосфера является слабо окислительной с:

- содержанием H_2 ниже 2%,
 - содержанием O_2 ниже 0,1%,
 - содержанием H_2O или CO_2 , или H_2O+CO_2 выше 0,03%, предпочтительно выше 0,035%,
 - точкой росы, управляемой в диапазоне от -50 до -15°C,
 - управляемой концентрацией $CO+CO_2$, поддерживаемой ниже 2%,
- где все проценты выражены по объему.

2. Способ по п.1, в котором в первой секции (2) точка росы находится в диапазоне от -30 до -15°C.

3. Способ по п.1 или 2, в котором полосу (5) нагревают в первой секции (2) в диапазоне от 650 до 750°C, предпочтительно от 650 до 700°C.

4. Способ по любому из п.п.1-3, в котором во второй секции (3) вводят смесь кислорода и азота на каждой стороне полосы (5), при этом концентрация кислорода в смеси составляет от 0,1 до 5%, предпочтительно от 0,5 до 2% по объему.

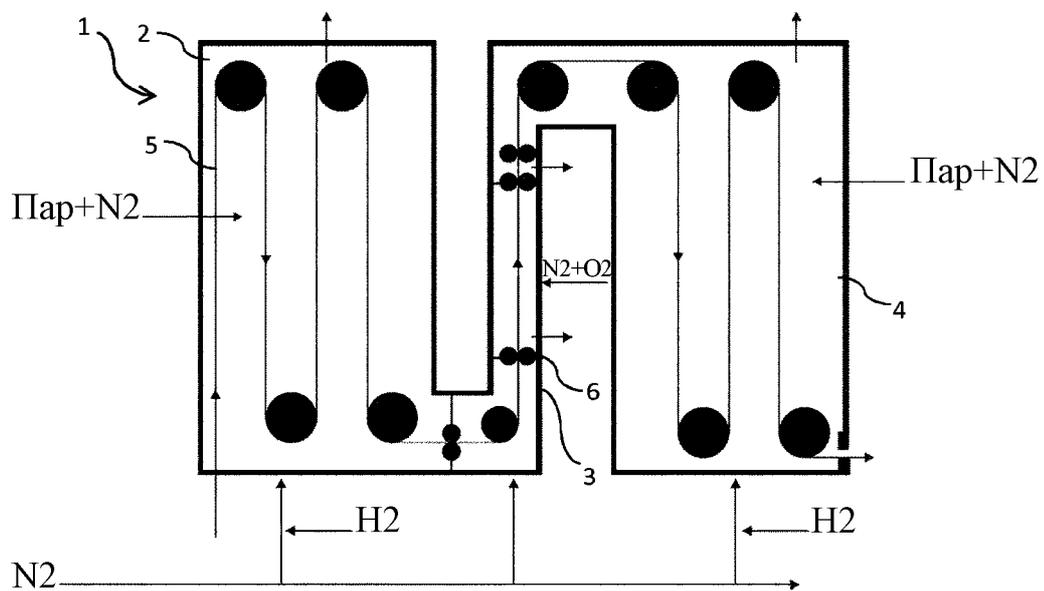
5. Способ по любому из п.п.1-4, в котором во второй секции (3) температуру полосы (5) поддерживают в диапазоне от 500 до 700°C.

6. Способ по любому из п.п.1-5, в котором время пребывания полосы (5) во второй секции (3) составляет от 1 до 10 секунд.

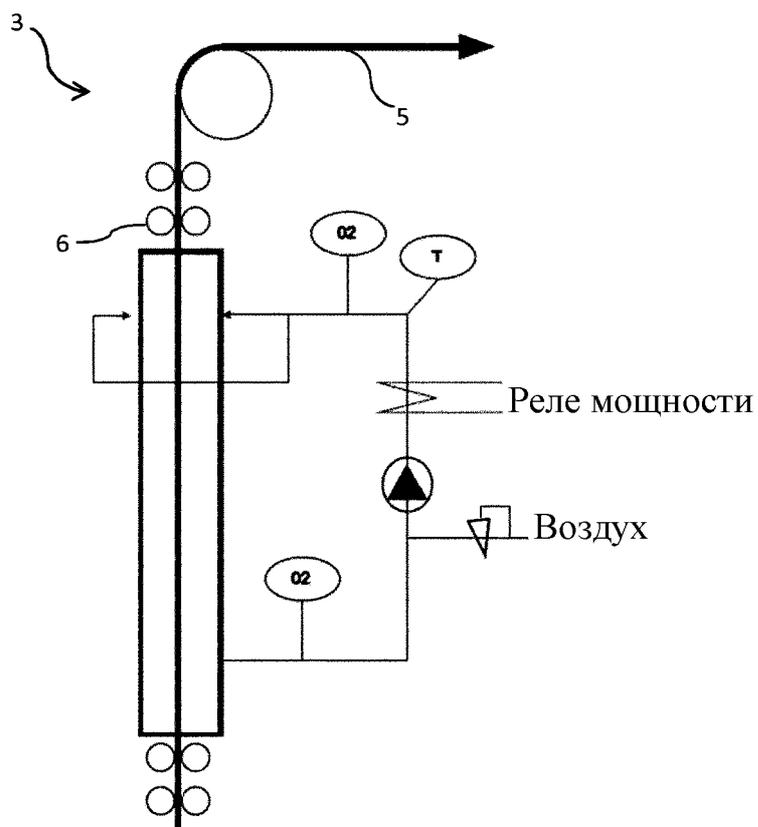
7. Способ по любому из п.п.1-6, в котором в третьей секции (3) полосу (5) нагревают до температуры, составляющей от 750 до 870°C.

8. Способ по любому из п.п.1-7, в котором в третьей секции (3) регулируют концентрацию H_2 в диапазоне от 3 до 30%, предпочтительно от 5 до 20% по объему.

9. Способ по любому из п.п.1-8, в котором в третьей секции (3) управляют точкой росы, чтобы она была в диапазоне от -50 до -5°C, предпочтительно от -20 до -10°C.



Фиг. 1



Фиг. 2