

Schutzgasanwendungen in der Ofentechnik

Dr.-Ing. T.Berrenberg
ITP GmbH, Aachen, Geschäftsführer
WSP GmbH, Aachen, Leiter Thermoprozesstechnik

Einleitung

In der industriellen Thermoprozesstechnik wird mit Schutzgas in der Regel ein Gasmisch bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff gemeint unter denen metallische Oberflächen vor Oxidation geschützt werden. Durch Zugabe von Wasserstoff wird Restsauerstoff reduziert und es kann zusätzlich eine reduzierende Wirkung von Metalloxiden erreicht werden. Enthält das Schutzgas mehr als 5 Vol-% Wasserstoff wird es, wenn es mit Luft vermischt wird, brennbar und es müssen Sicherheitsmassnahmen zur Vermeidung einer explosionsfähigen Atmosphäre getroffen werden. Die Grenzwerte und die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen sind in der ISO 10156 und der DIN EN 746 / Teil 3 aufgeführt.

In konventionellen Thermoprozessanlagen wird wasserstoffhaltiges Schutzgas in der Regel zur Vermeidung der Oxidation der Gutoberflächen oder zur Reduktion oberflächlicher Metalloxide eingesetzt, um eine definierte Optik oder eine bestimmte Funktion der Oberfläche, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit bei Kontaktwerkstoffen oder eine Benetzbarkeit als Vorbereitung für eine Beschichtung (Verzinnung, Verzinkung, Aluminierung, Lackierung), zu erzielen.

In modernen Hochkonvektions-Thermoprozessanlagen kann die wärmeübergangssteigernde Wirkung des Wasserstoffs zusätzlich genutzt werden, um die Aufheiz- und Abkühlraten zu steigern. Dadurch lassen sich die Produktionsraten steigern. Es können aber auch verbesserte Materialeigenschaften durch hohe Abkühlraten z.B. bei der Ausscheidungshärtung erzielt werden. Diese Tendenz ist bei der Entwicklung moderner Legierungen in den Werkstoffgruppen Stahl und Kupfer zu beobachten. Ein positiver Nebeneffekt ist, daß sich der Energieverbrauch von Strömungsantrieben mit zunehmendem Wasserstoffgehalt stark reduziert.

Im folgenden werden die physikalischen Grundlagen der wärmeübergangssteigernden Wirkung des Wasserstoffs erläutert, es werden Hinweise zur Ermittlung der Prozessbedingungen gegeben unter denen eine Reduktion von Metalloxiden abläuft, auf die erforderliche Sicherheitstechnik wird eingegangen und es werden Verfahrensbeispiele gezeigt.

Physikalische Grundlagen

Das Element Wasserstoff ist das kleinste Element im Universum. Es zeichnet sich gegenüber Stickstoff, aus dem 79% unserer Atmosphäre bestehen, aus durch:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. sehr geringe Dichte: | $\rho_{H_2} \approx 1/14 \rho_{N_2}$ |
| 2. sehr gute Wärmeleitfähigkeit: | $\lambda_{H_2} \approx 7 \times \lambda_{N_2}$ |
| 3. geringe dynamische Viskosität: | $\eta_{H_2} \approx 1/2 \eta_{N_2}$ |
| 4. größere kinematische Viskosität: | $\nu_{H_2} \approx 7 \times \nu_{N_2}$ |
| 5. spezifische Wärmekapazität: | $c_{p,H_2} \approx c_{p,N_2}$ |
| 6. spezifische Kosten: | Kosten $H_2 \approx 10$ bis $15 \times$ Kosten N_2 |

Warum lässt sich allein durch Steigerung des Wasserstoffanteils im Schutzgas der Wärmeübergangskoeffizient nahezu verdoppeln? Dieses ergibt sich bei genauer Betrachtung der Definition des Wärmeübergangskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta_{th}} \quad [Gl.1]$$

Der konvektive Wärmeübergang von einem Fluid, in unserem Fall also dem Schutzgas, auf eine Oberfläche ist definiert als der Wärmestrom, der in der thermischen Grenzschicht der Dicke δ_{th} nur durch Wärmeleitung λ durch das Fluid transportiert werden kann, da die wandnahe Strömung in dieser Schicht weitestgehend laminar ist, das heißt, dass die Stromlinien parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind und so ein Wärmetransport durch die Gasteilchen normal zur Oberfläche nicht stattfinden kann, siehe Bild 1. Bei Gasen bis 1000°C beträgt die Dicke der thermischen Grenzschicht nur das 1,1- bis 1,5-fache der Dicke der Strömungsgrenzschicht. Die Dicke der Strömungsgrenzschicht ist proportional zu $\sqrt{\nu}$. Das bedeutet die Grenzschichtdicke einer mit Wasserstoff angeströmten Oberfläche ist 2,65-mal so dick im Vergleich zu Stickstoff. Wird dies in Gl.1 eingesetzt ergibt sich:

$$\text{theoretisch: } \alpha_{H_2} = \frac{\lambda_{H_2}}{\lambda_{N_2}} \cdot \frac{\delta_{N_2}}{\delta_{H_2}} \cdot \alpha_{N_2} = 7 \cdot \frac{1}{2,65} \approx 2,6 \cdot \alpha_{N_2}$$

Für ein reales Düsenfeld, wie es z.B. in WSP-Bandschwebeöfen zur Wärmebehandlung von Bändern aus Cu und Cu-Legierungen eingesetzt wird, gilt der in Bild 2 dargestellte Zusammenhang zwischen der Wasserstoff-Konzentration im Schutzgas und dem Wärmeübergangskoeffizienten. Die maximale Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten ist

bei einer Wasserstoffkonzentration von 85% in Stickstoff zu erzielen. Bei Raumtemperatur liegt diese bei dem 2,03-fachen, bei 1000°C beim 1,93-fachen.

Die Antriebsleistung für Ventilatoren ist proportional zur Dichte des Fluids. Je höher also die Wasserstoffkonzentration im Schutzgas wird, desto geringer wird die erforderliche Antriebsleistung. Dies veranschaulicht Bild 3.

Die Reduktion von Metalloxiden bzw. die Oxidation von Metallen in Atmosphären ist eine Gleichgewichtsreaktion, die von der Temperatur und vom Partialdruck des Wasserstoffs und des Wasserdampfs (Taupunkt) und von der Sauerstoffkonzentration abhängt, siehe Bild 4.

Sicherheitstechnik

Schutzgas, bestehend aus Stickstoff mit mehr 5% Wasserstoff, ist brennbar. Dies bedeutet an Anlagen, die mit Wasserstoffkonzentrationen zwischen 5% und 100% betrieben werden, müssen Sicherheitsmaßnahmen zur Vermeidung einer explosionsfähigen Atmosphäre vorgenommen werden. Das Dreistoff-Diagramm Stickstoff-Wasserstoff-Luft, Bild 5, zeigt, wie eine hochwasserstoffhaltige Atmosphäre unter Umgehung einer explosionsfähigen Atmosphäre in einer Anlage hergestellt werden kann. Dazu wird die Anlage zuerst mit Stickstoff gespült, bis der Restsauerstoffgehalt sicher unter 0,5% gesunken ist. Danach wird das Schutzgas mit beliebig hoher Wasserstoffkonzentration in die Anlage gebracht. Beim Runterfahren der Anlage wird zuerst mit Stickstoff gespült, bis die Wasserstoffkonzentration sicher unter 5% liegt, danach wird die Anlage mit Luft geflutet.

Grundsätzlich gilt für den sicheren Betrieb, dass konsequent vermieden werden muss, dass brennbares Gas mit Luft in Kontakt kommt. Bei der Ausführung einer Anlage müssen dazu die folgenden Hauptmaßnahmen unbedingt befolgt werden:

1. Der Atmosphärenwechsel muss wie oben beschrieben immer über ein nicht brennbares Gas, üblicherweise Stickstoff, erfolgen.
2. Das Ofengehäuse wird unter leichtem Überdruck gehalten, so dass keine Luft eindringen kann. Durch Leckagen austretendes Schutzgas muss so abgeführt werden, dass die UEG (untere Explosionsgrenze) in der Umgebungsluft nicht überschritten wird. Dieser Wert muss im Anlagenumfeld durch entsprechende Sensorik überwacht werden
3. Hat die Anlage technisch unvermeidbare Leckagebereiche, wie z.B. in Kontiglühanlagen den Gut-Eintritt bzw. den Gut-Austritt, dann muss in diesen Bereichen Zündquellen vorgesehen werden, die möglicherweise eintretende Luft sofort zur Reaktion mit dem Wasserstoff bringen.
4. Es muss überwacht werden, dass ein genügend großer Vorrat an Stickstoff zur Verfügung steht, der ausreicht, um die Anlage zu Spülen. Der Vorrat muss mindestens das 5-fache des Anlagenvolumens betragen.

Grundsätzlich sind bei der Durchführung der Gefährdungsanalyse bei der Planung und Ausführung der Anlage die einschlägigen Vorschriften zur Vermeidung der Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre zu beachten. Dies sind die DIN EN 746 / Teil 3 und die ATEX (Direktive 94/9/EC).

Anlagendesign

Für die Auslegung moderner Hochkonvektions-Thermoprozessanlagen bedeutet dies je nach Wasserstoffanteil im Schutzgas:

1. Aufheiz- und Abkühlraten lassen sich verdoppeln. Mit der Schutzgasabschreckung können hohe Wärmeübergänge erreicht werden, die sonst nur mit Wasserkühlung machbar sind. Die Schutzgasabschreckung hat hier den Vorteil, dass der Verzug am Gut geringer ist, da die Abkühlung gleichmäßiger erfolgt und sprunghafte Änderungen im Wärmeübergang, wie sie bei der Wasserabschreckung im Bereich der Leidenfrosttemperatur auftreten, nicht zu beobachten sind.
2. Insbesondere die hohen Abkühlraten erweitern das Prozessfenster im Hinblick auf die Metallurgie.
3. Bei gleicher Anlagenlänge lassen sich die Durchsätze enorm steigern.
4. Der elektrische Verbrauch zum Antrieb der Umwälzventilatoren in Hochkonvektionsanlagen lässt sich erheblich reduzieren. Bei einer Schutzgasatmosphäre mit 85% Wasserstoff sinkt der elektrische Verbrauch auf 1/5 bei optimaler Steigerung des Wärmeübergangs.

Ventilatoren

Als Konvektionsantrieb in Hochleistungskühlstrecken ist der Trommelläufer-Ventilator sehr gut geeignet, da er sich durch eine hohe Druckzahl, dies entspricht einer hohen Düsenaustrittsgeschwindigkeit, bei kompakter Bauweise sehr gut eignet.

Isolierung

Häufig wird die thermische Isolierung des Heizteils einer Thermoprozessanlage als Faserisolierung ausgeführt. Der Wandaufbau beginnt von der Ofenaußenwand mit Mineralfaser und ab höheren Temperaturen mit Keramikfaser. Der hohe SiO_2 -Anteil in Keramikfaser mit niedrigeren Klassifikationstemperaturen ist in einer Wasserstoffatmosphäre nicht beständig, da SiO_2 schon deutlich unter 900°C in gasförmiges SiO und O_2 zerfällt. In den heißen inneren Isolierschichten muss deshalb nahezu reine Al_2O_3 -Faser verwendet werden. Außerdem muss die Isolierwand zur Erzielung der gleichen Isolierwirkung dicker ausgeführt werden, da der Wasserstoff, der sich in den Hohlräumen zwischen den Fasern ansammelt, aufgrund seiner besseren Leitfähigkeit (Faktor 14 gegenüber Stickstoff), die Isolierwirkung der Faser verschlechtert. Dieser Effekt nimmt mit abnehmender Temperatur in der Isolierung zu. Eine Verbesserung kann hier erzielt werden, indem eine Gasbarriere, z.B. aus Metallfolie in

den Isolierwandaufbau eingezogen wird. Die Gasbarriere muss nicht vollkommen dicht sein. Die Isolierung zwischen Ofenaußenwand und Gasbarriere wird dann unter einem geringen Stickstoffüberdruck gehalten. Dieser mit Stickstoff beaufschlagte Bereich der Isolierung hat wieder eine sehr gute Isolierwirkung.

Anlagenbeispiele

Durchhangglühofen zum Blankglühen von Ni-Basislegierungen unter 100% H₂ (projektiert)

max. Wärmeübergangskoeffizient : $\alpha_{\max.} = 450 \text{ W/m}^2\text{K}$

Beim kontinuierlichen Blankglühen von Bändern aus bestimmten Ni-Basislegierungen muss eine 5 – 10 µm dicke Schicht Cr₂O₃-Schicht chemisch durch Reduktion abgetragen werden. Dies ist in einer 100% Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen bis zu 1150°C möglich. In den beiden Konvektionsvorwärmzonen wird dank der hohen Wasserstoffkonzentration das Band zügig auf eine Temperatur von 800°C aufgeheizt. Danach durchläuft das Band eine Strahlungsmuffel, in der durch geschickte Einspeisung des in der Anlage zirkulierenden Prozessgases noch ein zusätzlicher konvektiver Wärmeübergang generiert wird. Danach wird das Band in 2 Hochkonvektionskühlzonen rasch abgekühlt. Damit die Reduktion abläuft, muss der Wasserdampfgehalt geringer als 0,1% sein, dies entspricht einem Taupunkt von ca. -20°C. Da durch die Reduktion ständig Wasserdampf entsteht, bei einem 800 mm breiten Band und einem Durchsatz von 5 to/ sind dies in etwa 7 kg/h, muss der Atmosphäre ständig trockener Wasserstoff zugeführt werden. Um den Wasserstoffverbrauch zu minimieren wird ein Teil der Prozessatmosphäre regeneriert. Dazu wird ein großer Volumenstrom des mit Wasserdampf angereicherten Wasserstoffs der Vorwärmzone und der Kühlzone entnommen, in einem Adsorptionstrockner auf einen aus betriebswirtschaftlicher Sicht sinnvollen Taupunkt von -10°C (entsprechend einem Wasserdampfgehalt von 0,2%) getrocknet und im Anfangsbereich der Hochtemperaturmuffel dem Prozess wieder zugeführt. Ein kleiner Volumenstrom frischen trockenen Wasserstoffs mit einem Taupunkt von -50°C (entsprechend einem Wasserdampfgehalt von 0,004%) wird am Ende der Hochtemperaturmuffel zugegeben, also dort, wo das Band die höchste Temperatur erreicht. Dadurch wird während der gesamten Ofenreise eine der lokalen Bandtemperatur entsprechend ausreichend reduzierende Atmosphäre bei moderatem Wasserstoffverbrauch erzielt. Der größte Teil der entstehenden Wassermenge wird im Adsorptionstrockner abgeschieden, nur ein kleiner Teil verlässt die Anlage mit dem verbrauchten Prozessgas.

Schnellkühlung moderner Stahllegierungen unter Schutzgas mit 85% H₂ in einer WSP-Vertikalkühlstrecke (projektiert)

max. Wärmeübergangskoeffizient : $\alpha_{\max.} = 650 \text{ W/m}^2\text{K}$

Für eine bestehende durchsatzstarke Durchlaufglühlinie für Stahlband (> 100 to/h) hat WSP eine Schnellkühlstrecke projektiert, so dass sich auf der Linie auch moderne Legierung, die extrem hohe Abkühlraten zur Erzielung der geforderten Festigkeit

benötigen, produzieren lassen. Im metallurgisch relevanten Temperaturbereich werden bei 1 mm Banddicke Abkühlraten bis zu 100 K/s erzielt. Der mit hohem Wasserstoffgehalt betriebene Kühlteil der Anlage ist als „umgedrehtes“ U ausgeführt, so daß die Eintritts- und Austrittsrollenschleusen nur eine geringe Druckdifferenz zum restlichen Anlagenteil abdichten müssen. Die Gesamtkühlleistung von über 16 MW wird bei 85% Wasserstoffgehalt mit hohen Düsenaustrittsgeschwindigkeiten erzielt. Die insgesamt erforderlichen 10 Trommelläuferventilatoren benötigen mit einer Gesamtantriebsleistung von 700 kW weniger als 5% der Kühlleistung. Würde die Bandkühlung unter Stickstoff mit nur 5% Wasserstoff, wie im übrigen Bereich der Anlage, durchgeführt, wäre die 4-fache Ventilatorantriebsleistung erforderlich!

Hochleistungs-Horizontalkühlstrecke unter Schutzgas mit 35% H₂ für Stahlbänder mit Metallaufguss (ausgeführt)

max. Wärmeübergangskoeffizient : $\alpha_{\max.} = 610 \text{ W/m}^2\text{K}$

In der Kühlstrecke werden Stahlbänder, die zuvor mit einer Cu-Legierung begossen wurden, rasch abgekühlt, um die Beschichtung zu erstarren und durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten definierte Materialeigenschaften zu erzielen. Neben dem hohen Wasserstoffgehalt ist bei dieser Anlage die Besonderheit, dass das Band nur einseitig beblasen werden kann. Trotz der hohen Auftreffgeschwindigkeit der Schutzgasprallstrahlen mit 90 m/s hebt das Band nicht von der Rollenführung ab und auf der Bandoberseite herrscht nahezu Windstille, d.h. die Schmelze wird nicht verblasen.

Durchhangglühofen unter Schutzgas mit 100% H₂ für Bänder aus Cu-Legierungen (ausgeführt)

max. Wärmeübergangskoeffizient : $\alpha_{\max.} = 380 \text{ W/m}^2\text{K}$

In der Linie werden in dem Durchhangofen Bänder aus modernen Cu-Legierungen, aus denen z.B. elektrische Kontakte für Steckverbinder hergestellt werden, blank- und lösungsgeglüht und im integrierten Kühlteil ausscheidungsgehärtet. Die maximale Glühtemperatur beträgt 1000°C, dies ist für eine mit Heißgasventilatoren betriebene Hochkonvektionsthermoprozessanlage weltweit einmalig.

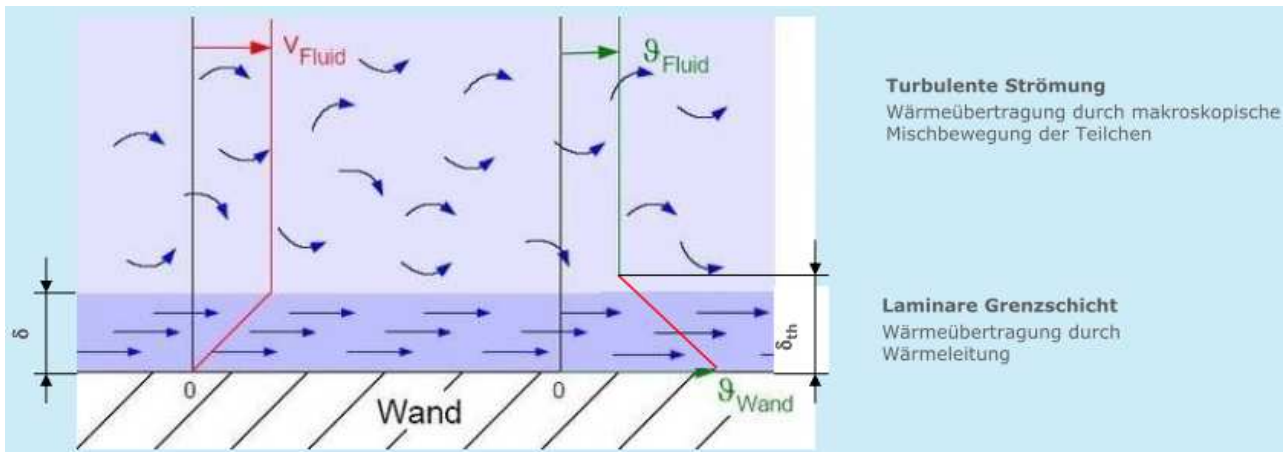


Bild 1: Thermische Grenzschicht in einer parallel angeströmten Platte

Prallstrahl Düsenfeld:

untere Entzündungsgrenze
bei 4 % H₂

obere Entzündungsgrenze
bei 77 % H₂

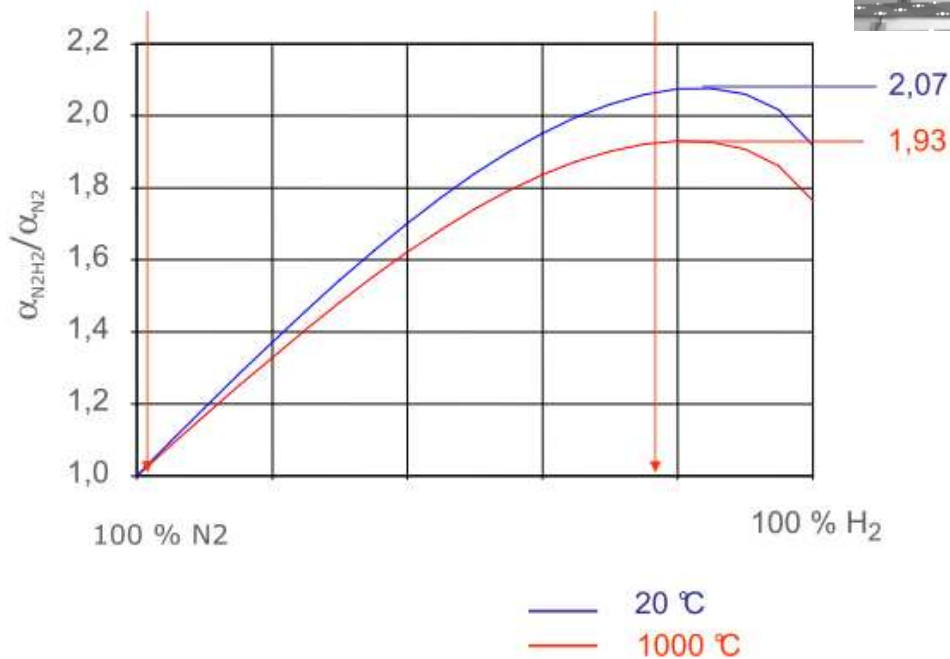
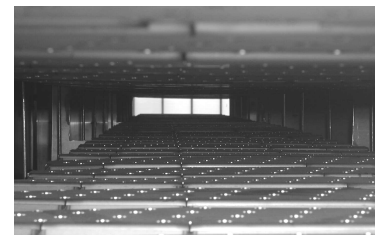


Bild 2: Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten in einem Prallstrahl Düsenfeld abhängig von der Wasserstoffkonzentration im Schutzgas

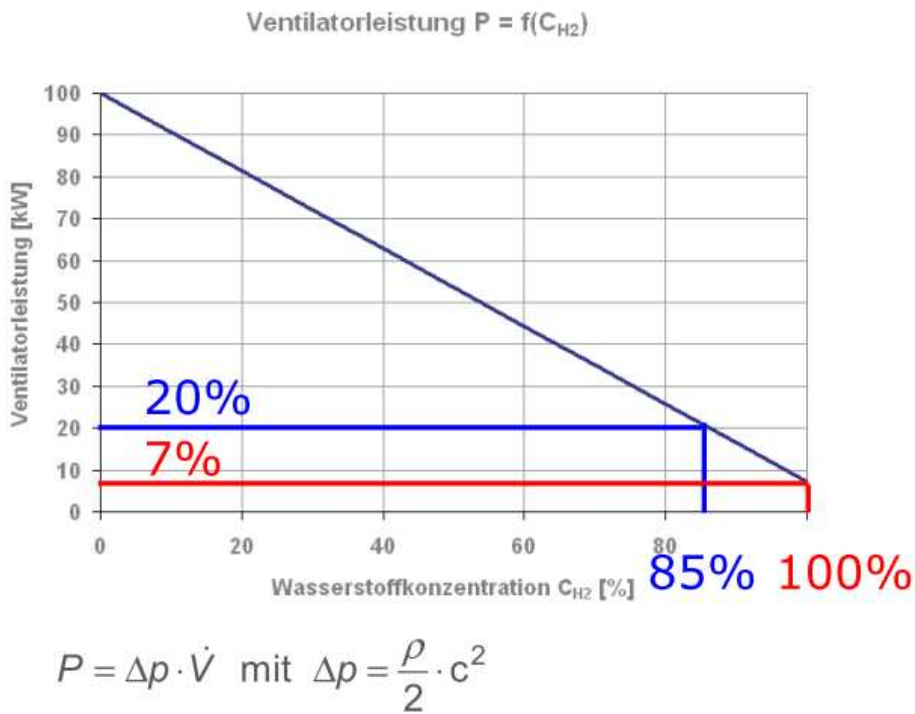


Bild 3: Die Antriebsleistung der Ventilatoren als Funktion der Wasserstoffkonzentration im Schutzgas.

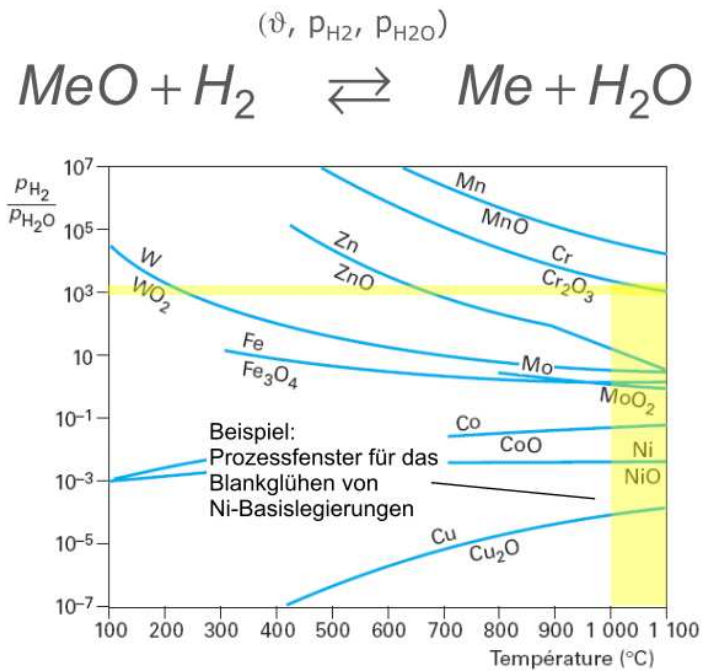


Bild 4: Reduktion bzw. Oxidation einiger Metalloxyde unter Wasserstoff als Funktion der Temperatur und des Wasserdampf-Partialdrucks (Quelle: Forschungsinstitut für Eisenhüttenkunde IRSID in Metz)

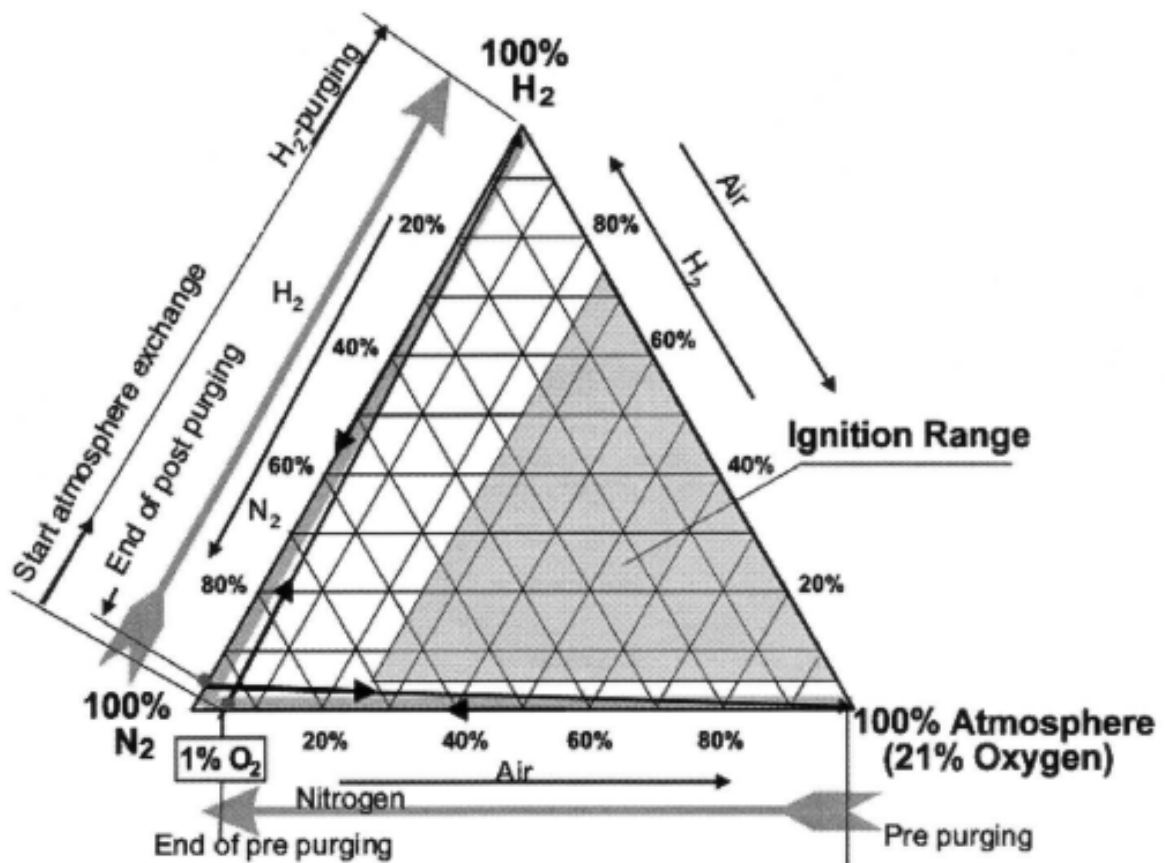


Bild 5: Die Explosionsgrenzen in einem Gasmischung, bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff und Luft bei Raumtemperatur
(Quelle: Chemsafe-Datenbank der Dechema)

Blankglühen von Ni-Basislegierungen:

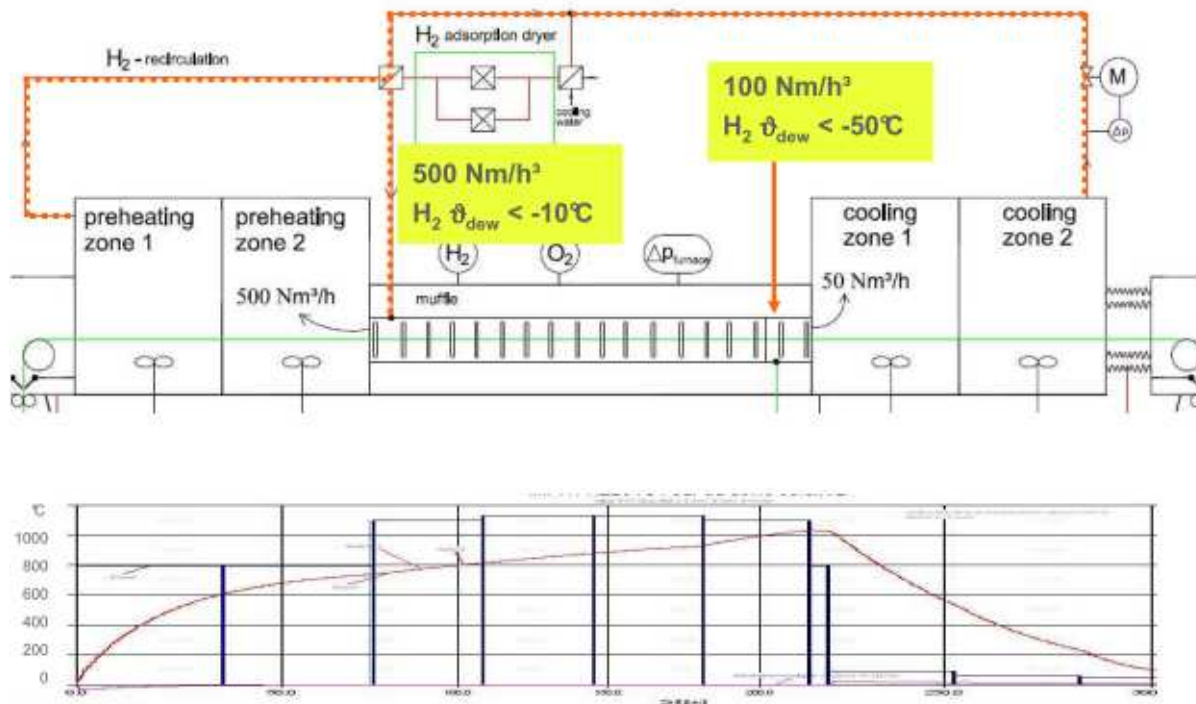


Bild 6: Prozessschema eines Durchhangglühofens zum Blankglühen von Ni-Basislegierungen unter 100% H₂

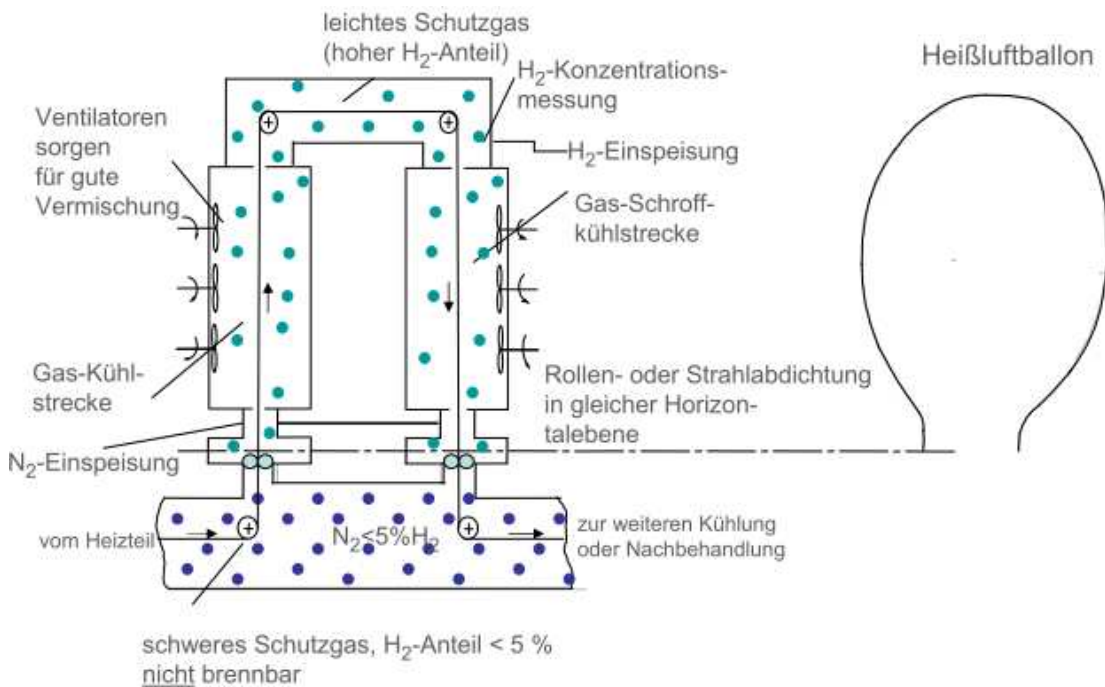


Bild 7: Schema einer WSP-Vertikalkühlstrecke zur Schnellkühlung moderner Stahllegierungen unter Schutzgas mit 85% H₂



technische Daten:

- Band 250mm x 3 - 6mm / 3-4 to/h / 1150°C / 35 % H₂
- Erstarren und Abkühlen
- Verbrauch:
 - 35 kW (elektrisch)
 - 800 kW (kühlen)

WÜ bis
610W/m²K

Bild 8: Hochleistungs-Horizontalkühlstrecke zur Schnellabkühlung von Stahlbändern mit Metallaufguss unter Schutzgas mit 35% H₂



Bild 9: Durchhangglühofen zur Wärmebehandlung von Bändern aus Cu-Legierungen unter Schutzgas mit 100% H₂