



(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(51) Int Cl.7: C21D 1/76, C23C 8/10

(21) Anmeldenummer: 01116252.6

(22) Anmeldetag: 05.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Gorris, Rainer
65185 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder: Gorris, Rainer
65185 Wiesbaden (DE)

(30) Priorität: 07.07.2000 DE 10032411

(54) Verfahren zur Bestimmung des Reduktions-oder Oxidationspotentials von Gasatmosphären in Bezug auf Metall-Metalloxide

(57) Verfahren zur Bestimmung des Reduktions oder Oxidationspotentials von Gasatmosphären auf Metall-Metalloxide dadurch gebildet, dass der gemessene Sauerstoffpartialdruck der Gasatmosphäre in ein Verhältnis zu dem Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck des Metall-Metalloxidgemisches gesetzt wird. Der Sauerstoffpartialdruck wird mit einer Zirkondioxidsonde (galvanische Festelektrolytsonde) gemessen und daraus in einem Ausführungsbeispiel das Verhältnis

$$\frac{pO_2(Me/Me_nO_m)}{pO_2(Messgas)}$$

berechnet. Ein Beispiel für das Me/Me_nO_m -Gleichgewicht ist das Fe/FeO Gleichgewicht. Für die Berechnung stehen Auswerteelektroniken oder Regler zur Verfügung.

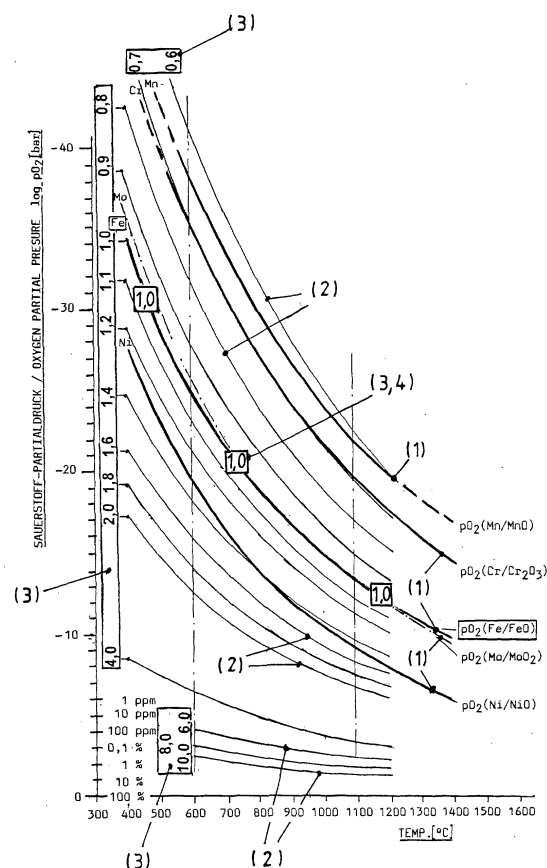


FIG. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Definition und Verfahren zur Berechnung einer Kennzahl, mit der der gemessene Sauerstoffpartialdruck in einem Gas so dargestellt werden kann, dass das Oxidations- oder Reduktionspotential dieser Gasatmosphäre in Bezug auf ein Metall, das dieser Gasatmosphäre ausgesetzt ist, in Form einer einfachen Kennzahl ausgedrückt wird die unabhängig von der Temperatur des Gases bzw. des Metalls ist.

[0002] Metalle, die einer Gasatmosphäre ausgesetzt sind können durch diese entweder oxidiert oder reduziert werden oder die Atmosphäre verhält sich neutral gegenüber einem Metall.

[0003] In der Praxis ist dies bei vielen Prozessen der Wärmebehandlung wie z.B. Spannungsfrei- oder Neutral-Glügen oder Härten von Bedeutung. In solchen Fällen werden Schutzgase als Inert- oder Reaktionsgase eingesetzt, um die Oxidation der metallischen Werkstoffe in einem ausreichenden Maß gering zu halten, zu vermeiden oder sogar rückgängig zu machen.

[0004] Metallische Werkstoffe sind z.B. Eisen, Chrom, Nickel, Mangan Magnesium oder Aluminium aber auch Silizium. Inertgase wie z.B. Stickstoff, Argon, Helium oder CO₂ (nur < 500 °C) reagieren nicht mit den Metallen oder Metalloxiden. Reaktionsgase sind z.B. Mischungen aus Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder -dioxid (meist in Kombination mit Inertgasen) und können sowohl mit den Metallen als auch den Metalloxiden reagieren und diese entweder oxidieren bzw. reduzieren.

[0005] Reine Inertgase kommen in der Praxis kaum vor, da z.B. auch technisch erzeugter Stickstoff von üblicher Qualität immer Verunreinigungen von einigen ppm Wasserdampf und Sauerstoff enthält, die bei den höheren Temperaturen der Wärmebehandlung mit den Werkstoffen reagieren.

[0006] Um die oxidierende oder reduzierende Wirkung einer Gasatmosphäre beurteilen zu können, ist die Kenntnis des Sauerstoffpartialdrucks erforderlich, bei dem ein Metall oder dessen Metalloxid weder oxidieren bzw. reduzieren wird.

[0007] Hierzu wird der Sauerstoffpartialdruck eingesetzt, der sich über einer Mischung aus einem Metall und seinen Oxiden bei einer bestimmten Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur einstellt. Solche Messungen werden häufig mit inerten Gasen durchgeführt. Dazu wird eine Mischung aus dem Metall/Metalloxid z.B. unter Stickstoff erhitzt und der sich einstellende Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck gemessen.

[0008] Werden die Versuche in einem abgeschlossenen Gefäß durchgeführt, so führen restliche Sauerstoffgehalte des eingesetzten neutralen Gases zur Bildung von Metalloxiden, bis sich der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck einstellt. So lange wie die Mischung neben dem Metalloxid noch reines Metall enthält ist der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck konstant, d.h. unabhängig von dem Mischungsverhältnis Metall/Metalloxid.

[0009] Zur Messung der sehr geringen Sauerstoffpartialdruck -Werte eignen sich besonders die bekannten Zirkondioxidsonden (galvanische Festkörperelektrolytzellen), auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

[0010] Die Werte der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke sind für viele Metall-Metalloxidgemische bekannt und können aus Tabellenwerken entnommen werden. In den Diagrammen A und B sind die Kurven (a) für Ni/NiO, Mo/Mo₂, Fe/FeO, Cr/Cr₂O₃ und Mn/MnO für einen Temperaturbereich von ca. 400 bis 1400 °C dargestellt. Die Werte sind sehr gering und betragen zwischen 10^{exp -6} (1 ppm) und 10^{exp -50}. Sie sind stark temperaturabhängig, so dass in den Diagrammen A und B der Sauerstoffpartialdruck in logarithmischer Form (log pO₂) dargestellt wurde.

[0011] Bei technischen Glühprozessen werden die Werkstücke in einem Ofen erhitzt und Schutzgase in Form von Inert- oder Reaktionsgasen meist kontinuierlich zugeführt. Durch die vorstehend beschriebenen Metalloxidbildungen würde sich bei einem dichten Ofen der entsprechende Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck einstellen.

[0012] In der Praxis kommt es aber meist zu Sauerstoffeintritt in den Ofen durch z.B. Leckagen oder Schleusen, durch das kontinuierlich zugeführte Schutzgas, durch Restsauerstoff in Poren der Ofenisolierung oder aber auch durch das Wärmebehandlungsgut selbst (Poren, Oxidschichten).

[0013] Bei dem meist als Neutralgas eingesetzten Stickstoff stellt sich in vielen Fällen ein Sauerstoffpartialdruck im Ofen ein, der nahe dem theoretischen Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Fe/FeO liegt [Diagramm A, Kurve (e); Diagramm B, Kurve (b)].

[0014] Durch Zugabe von z.B. 3 % H₂ oder 2 % CH₄ (Methan) kann der Sauerstoffpartialdruck im Gas bereits deutlich zu niedrigeren Werten als der des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucks von Fe/FeO verschoben und somit zumindest eine Oxidation werden.

[0015] In einem Gemisch aus 20 % H₂ und 80 % N₂ liegen die Werte des Sauerstoffpartialdrucks zwischen den Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücken von Fe/FeO und Cr/Cr₂O₃ und es sind Blankglühungen möglich, d.h. auf den Werkstücken vorhandene Oxidschichten werden wieder reduziert.

[0016] Eigene Messungen mit Zirkondioxidsonden zeigen, dass bei Fe-haltigen Werkstoffen die Reaktionen bei schon bei Temperaturen über ca. 300 bis 400 °C so schnell ablaufen, dass z.B. im Ofen noch vorhandene Restsauerstoffgehalte von einigen 100 ppm durch Metalloxidbildung "aufgezehrt" werden und sich ein um bis zu ca. 10^{exp 20}-fach niedrigerer Sauerstoffpartialdruck einstellt.

[0017] Für die Interpretation von Sauerstoffpartialdruckmessungen kann auch die Gleichgewichtsverschiebung der

Sauerstoffpartialdrücke der Gase mit veränderten Temperaturen von Bedeutung sein.

[0018] Das ist dann z.B. der Fall, wenn der Sauerstoffpartialdruck mit beheizten Zirkondioxidsensoren gemessen wird, dessen Messzelltemperatur von der der Ofengase oder der eingesetzten Werkstücke abweicht. In vielen Fällen ist es beispielsweise nicht möglich, diese Sensoren direkt in den Ofen einzubauen, weil die erforderliche Sensordurchführung nicht vorhanden ist, oder technisch nicht realisiert werden kann.

[0019] Bezogen z.B. auf das wichtige System Fe/FeO verändern sich z.B. die Sauerstoffpartialdrücke bei Gasen, die aus Stickstoff oder (Stickstoff + Wasserstoff) bestehen, beim Abkühlen oder Erhitzen in praktisch der gleichen Weise wie der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Fe/FeO, wie eigene Messungen und Berechnungen zeigen.

[0020] Die Diagramme A und B zeigen Sauerstoff-Messwerte von Öfen, die über Schleusen im Prinzip kontinuierlich beschickt werden.

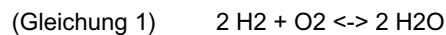
[0021] Für die Messungen, die in Diagramm A dargestellt sind [Kurve (e)], wurden die Gase aus dem Ofen abgesaugt, in etwa auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf die entsprechende Messtemperatur erhitzt.

Bei den in Diagramm B dargestellten Messungen [Kurve (b)] wurde ein Sauerstoffsensor langsam aus dem Ofen gezogen, wobei er durch den Temperaturgradienten in der inneren Ofenisolierung langsam abkühlte.

In beiden Fällen war die Temperatur im Ofen in etwa konstant, so dass die Verschiebung des Sauerstoffpartialdrucks nur durch eine entsprechende Gleichgewichtsverschiebung in den Gasen erfolgt sein kann.

[0022] Das kann damit erklärt werden, dass die gemessenen Sauerstoffpartialdrücke eigentlich der freie Restsauerstoff aus dem Gleichgewicht H₂O/H₂ darstellen, das sich in allen Stickstoffatmosphären einstellt (auch technisch reiner Stickstoff enthält immer einige ppm Sauerstoff und Wasserdampf, was aber im Vergleich zu den freien Restsauerstoffmengen immer noch eine verhältnismäßig sehr große Menge ist).

[0023] Gemäß den bekannten Gleichgewichtsbedingungen gilt:



$$(Gleichung 2) \quad p_{O_2} = k_1 \frac{[p_{H_2O}]^2}{[p_{H_2}]^2}$$

mit k_1 = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante

[0024] Der fast parallele Verlauf der Sauerstoffpartialdrücke der Gase im Vergleich mit dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Fe/FeO kann auf die in etwa gleiche Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur zurückgeführt werden.

[0025] Thermodynamische Berechnungen bestätigen dies: in Diagramm B wurde der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Fe/FeO bei 1000 °C als Basiswert genommen und entsprechend der Gleichung 2 die Werte bis 500 °C berechnet [Kurve (c)]. Daraus ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zu dem Verlauf des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucks von Fe/FeO der Berechnung und - mit einer parallelen Verschiebung auch zu den Messwerten [Kurve (b)].

[0026] Hierdurch erhält der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck des in der Praxis wichtige Systems Fe/FeO eine weitere Bedeutung: werden Messungen des Sauerstoffpartialdrucks z.B. mit Zirkondioxidsonden durchgeführt, die auf eine konstante Temperatur beheizt sind, so können die Messwerte mit hinreichender Genauigkeit entsprechend dem Verlauf der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck-Kurve von Fe/FeO auf andere Gastemperaturen und Werkstücktemperaturen extrapoliert werden.

[0027] Anmerkung: Diese gute Übereinstimmung konnte bei anderen Metall-Metalloxidsystemen nicht gefunden werden. Für Cr/Cr₂O₃ wurde entsprechend der vorstehend beschriebenen Weise die Gleichgewichtsverschiebung des Sauerstoffpartialdruck berechnet.

Die Berechnungen gehen von dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Cr/Cr₂O₃ bei 800 °C aus und wurden zu 600 °C und 1000 °C hin extrapoliert. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Diagramm B dargestellt [Kurve (d)]. Hierbei treten größere Abweichungen auf [Kurve (d) verläuft parallel zu Kurve (c)].

Sie lassen aber in einigen Fällen die Übertragung der Sauerstoffmesswerte für nahe Temperaturbereiche mit ausreichender Genauigkeit zu.

[0028] Gleiche Betrachtungen lassen sich auch für andere reaktive Gasbestandteile wie z.B. CO-CO₂, CO-CO₂-H₂-H₂O u.a. anstellen.

[0029] Eine Methode zur Kompensation hierzu wird später noch beschrieben.

[0030] Wie vorstehend ausgeführt, ist die Kenntnis des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen zur Beurteilung von deren Oxidations- bzw. Reduktionspotential von großer Bedeutung für die entsprechenden Wärmebehandlungsprozesse.

[0031] Eine häufig hierfür durchgeführte "Hilfsmethode" ist die Messung des Gastaupunkts. Daraus läßt sich der H₂O-Gehalt nach Tabellen bestimmen. Bezieht man den H₂O-Gehalt auf den Wassserstoffgehalt im Gas so ergibt

sich eine Verhältniszahl für die Grenze zum "Blankglühen".

In Diagramm A sind die H₂/H₂O-Werte für Fe/FeO dargestellt (f). Sie variieren von 0,3 bei ca. 550 °C bis 0,9 bei ca. 1180 °C.

Nachteil der Taupunktmessung ist u.a. die erforderliche Kenntnis des H₂-Gehalts, der entweder aufwendig gemessen werden muß oder als bekannt - mit meist hohen Fehlertoleranzen - vorausgesetzt wird.

Nachteilig ist ferner, dass zu jeder Gastemperatur ein anderer Grenzwert gehört.

[0032] Letztendlich steht aber auch hinter der Messung des H₂O-Gehalts (Taupunkt) und des H₂-Gehalts eigentlich die Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks:

[0033] Bei 550 °C ist p_{H₂O}/p_{H₂} = 0,3. Gemäß Gleichung 2 und mit einem k₁ = 1,70 EXP-26 für 550 °C errechnet sich daraus ein Sauerstoffpartialdruck von pO₂ = ca. 1,53 EXP-27 bzw. ein log pO₂ = ca. -26,8.

In gleicher Weise ergibt sich für 1180 °C bei einem p_{H₂O}/p_{H₂} = 0,9 mit k₁ = 7,4 EXP-13 für 1180 °C ein pO₂ = ca. 6 EXP-13 bzw. log pO₂ = ca. 12,2.

[0034] Die beiden rückgerechneten Sauerstoffpartialdrücke decken sich folgerichtig mit den Werten des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucks von Fe/FeO.

[0035] Mit der direkten Messung des Sauerstoffpartialdrucks wird das gleiche Ergebnis erreicht. Die großen Vorteile sind, dass nur eine Gaskomponente bestimmt werden muß und dass die Messwerte unabhängig von der Kenntnis der anderen Gasbestandteile für die Beurteilung einer Ofenatmosphäre direkt herangezogen werden können.

[0036] Wie bereits erwähnt, lassen sich die extrem niedrigen Sauerstoffpartialdrücke mit Zirkondioxidsonden sicher bestimmen.

[0037] Bei der Interpretation der Sauerstoffmesswerte treten aber bei der praktischen Anwendung besondere Probleme auf:

(a) durch die unvorstellbar niedrigen Zahlenwerte (bis Billiardstel ppm) und

(b) dadurch, dass zu jeder Gastemperatur ein unterschiedlicher Wert gehört, der sich bereits mit geringen Temperaturabweichungen stark verändert.

[0038] Ferner setzt die Interpretation der Messergebnisse auf das Oxidations-/Reduktionspotential des Gases voraus, dass Gas und Werkstück die gleiche Temperatur haben. Insbesondere bei instationären Glühprozessen können hier aber erhebliche Unterschiede auftreten.

[0039] Der Betriebsmann muß also immer das Gleichgewichtsdiagramm der Sauerstoffpartialdrücke "vor Augen" haben, automatische Regelungen der Ofenatmosphäre werden durch die temperaturabhängigen Sollwerte erschwert.

[0040] Ziel dieser Erfindung ist es, eine Kennzahl zu definieren, mit der der gemessene Sauerstoffpartialdruck in einem Gas so dargestellt werden kann, dass das Oxidations- oder Reduktionspotential dieser Gasatmosphäre in Bezug auf ein Metall, das dieser Gasatmosphäre ausgesetzt ist, in Form einer einfachen Kennzahl ausgedrückt werden kann, die unabhängig von der Temperatur des Gases oder der des Metalls (bei gleicher Temperatur) ist.

[0041] Vorzugsweise sollte sich die Definition einer Kennzahl auch auf Systeme mehrerer Metalle/Metalloxide anwenden lassen.

[0042] Die Kennzahl soll im folgenden mit REDOX-Zahl benannt werden.

[0043] Eine solche REDOX-Zahl kann bereits in einfacher Weise gemäß Anspruch 1,2 dadurch erhalten werden, dass man den Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck eines Metall-Metalloxids pO₂(Me/Me_nO_m) durch den Messwert des Sauerstoffpartialdrucks des Gases pO₂(Messgas) bei der jeweils gleichen Temperatur dividiert:

$$\text{(Gleichung 3)} \quad \text{REDOX-Zahl} = \frac{pO_2(\text{Me/Me}_n\text{O}_m)}{pO_2(\text{Messgas})}$$

[0044] FIG. 1 zeigt als Beispiel unter Bezug auf den Fe/FeO-Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck die sich daraus ergebenden REDOX-Zahlen (3). Um bei den extrem großen Unterschieden der Sauerstoffpartialdrücke zu handlichen Zahlen zu kommen, wurden für die Berechnung der REDOX-Zahl die Logarithmen der Sauerstoffpartialdrücke eingesetzt, wie sie auch für deren Darstellung in FIG. 1 verwendet wurden.

[0045] Der Berechnungsgrundlage entsprechend, hat die REDOX-Zahl für das FeO/FeO-Gleichgewicht den Wert = 1,0 (3, 4).

[0046] Auf die Praxis umgesetzt heißt das, dass bei einem Wert der REDOX-Zahl > 1,0 immer ein Oxidationspotential und bei einem Wert < 1,0 immer ein Reduktionspotential des Gases in Bezug auf Fe/FeO gegeben ist, und zwar unabhängig von der Temperatur.

[0047] Darüber hinaus ist zu erkennen, dass sich für das Cr/Cr₂O₃-Gleichgewicht ein Wert = 0,7 mit sehr guter Übereinstimmung ergibt.

[0048] Auch für Ni/NiO kann für den in der Praxis wichtigen Temperaturbereich von 600 °C bis 1100 °C mit einem

etwas größerem Fehler ein Wert = 1,4 für die REDOX-Zahl angesetzt werden.

[0049] In gleicher Weise lassen sich REDOX-Zahlen aber auch für andere Metall/Metalloxid-Gleichgewichte definieren, wenn diese für die Beurteilung der Gasatmosphäre von besonderer Bedeutung sind (z.B. für Ni/NiO).

[0050] Es kann auch sinnvoll sein, gleichzeitig mit zwei oder mehreren unterschiedlich definierten REDOX-Zahlen zu arbeiten, z.B. einer FE-REDOX-Zahl, bezogen auf Fe/FeO und einer NI-REDOX-Zahl bezogen auf Ni/NiO.

[0051] Unter Berücksichtigung der vorstehenden Darstellung über die Gleichgewichtsverschiebung der Sauerstoffpartialdrücke der Gase erlaubt diese Definition der REDOX-Zahl jetzt sichere und einfache Aussagen über das REDOX-Potential eines Gases,

unabhängig von der Gaszusammensetzung und der Temperatur des Gases und meist auch der Temperatur des Werkstücks.

[0052] Zur Definition der REDOX-Zahl kann es auch vorteilhaft sein, diese gemäß Anspruch 1,3 aus der Differenz zwischen dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck eines Metall-Metalloxids und dem Messwert des Sauerstoffpartialdrucks des Gases bei der jeweils gleichen Temperatur zu bilden. Nachteilig gegenüber dem vorstehend beschriebenen Verfahren der Division ist hierbei jedoch, dass die über Subtraktion gebildete REDOX-Zahl meist immer nur auf ein Metall-Metalloxid bezogen werden kann, da der Verlauf der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke der einzelnen Metall-Metalloxide mit der Temperatur meist nicht parallel ist [Diagramm A,B, Kurven (a)].

[0053] Die Sauerstoffpartialdrücke des Gases und/oder der Metall-Metalloxide können zur Berechnung der Kennzahl als deren realen Werte eingesetzt werden, oder durch beliebige mathematische Umformungen wie z.B. Logarithmieren, Exponentieren, Multiplizieren, Dividieren, Addieren oder Subtrahieren u.a. umgeformt werden.

[0054] Die nach den beiden grundlegenden Verfahren der Division und Subtraktion gebildeten Verhältniszahlen können durch beliebige weitere mathematische Operationen wie z.B. Logarithmieren, Exponentieren, Multiplizieren, Dividieren, Addieren oder Subtrahieren u.a. so umgeformt werden, daß sich daraus eine in zweckmäßiger Weise angepasste REDOX-Zahl ergibt.

[0055] Ein Exponentieren hat z.B. die Folge, dass sich die Zahlenwerte mit größerem Abstand zu dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck des Metall-Metalloxids, auf den die REDOX-Zahl bezogen wird, exponentiell erhöhen, was dem damit verbundenen, ebenfalls exponential ansteigendem Sauerstoffgehalt der Gase stärkeren Ausdruck verleiht.

[0056] In diesem Sinn kann es z.B. auch zweckmäßig sein, die beiden grundlegenden Verfahren der Division und Subtraktion mathematisch miteinander zu verknüpfen.

[0057] Für alle mathematischen Operationen bei der Berechnung einer REDOX-Zahl gilt, dass die Bedingung eingehalten wird, dass sich ein konstanter Zahlenwert ergibt, wenn der Sauerstoffpartialdruck einer Gasatmosphäre gleich dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Mischung aus dem Metall und den Oxidformen dieses Metalls, auf den sich die Berechnung bezieht (bei jeweils gleicher Temperatur) ist (Oberanspruch 1).

[0058] Für die Darstellung der REDOX-Zahlen bieten sich Diagramme über der Temperatur oder der Zeit an, bei der die REDOX-Zahl des Bezugs-Metall-Metalloxidgemischs eine Konstante ist.

[0059] Wie vorstehend erwähnt, kann die Gleichgewichtsverschiebung der Sauerstoffpartialdrücke eines Gases von der eines betrachteten Metall/Metalloxidsystems abweichen.

[0060] Wird z.B. der Sauerstoffpartialdruck eines Gases mit einer beheizten Zirkondioxidsonde bei einer konstanten Messzellentemperatur bestimmt, so können Abweichungen bei der Übertragung der Messergebnisse auf andere Ofentemperaturen oder Werkstücktemperaturen auftreten.

[0061] Hier kann aber ebenfalls mit den REDOX-Zahlen gearbeitet werden, wenn man zunächst die gemessenen Sauerstoffwerte des Gases mittels thermodynamischer Gleichungen oder an Hand von gemessenen Werten der Verschiebung des Sauerstoffpartialdrucks mit der Temperatur auf die gewünschte Ofentemperatur oder Werkstücktemperatur umrechnet oder transformiert, und erst dann die REDOX-Zahl ebenfalls für die entsprechende Ofen- oder Werkstücktemperatur berechnet.

[0062] Dieser Ausgleich kann für alle Arten von Gasen durch geführt werden, die z.B. reaktive Komponenten wie CO, CO₂, H₂, H₂O u.a. in beliebiger Kombination oder Menge enthalten.

[0063] Für die Berechnung der REDOX-Zahlen stehen heute leistungsfähige Computerprogramme oder entsprechend programmierbare Auswertelektroniken oder Regler zur Verfügung, so dass hier nicht darauf eingegangen wird.

Bezugszeichenliste:

[0064]

- 1 Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke von verschiedenen Metall-Metalloxiden
- 2 REDOX - ZAHL - Kurven
- 3 REDOX-Zahlen
- 4 Bezugskurve des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Fe/FeO (hier mit der REDOX-Zahl = 1,0)

FIG. 1 zeigt ein Diagramm mit der logarithmischen Darstellung der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke $p_{O_2}(\text{Me}/\text{MeO})$ verschiedener Metall-Metalloxidgemische (Mn/MnO , $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, Mo/MoO_3 , Fe/FeO und Ni/NiO) (1) über der Temperatur, den Eintrag von REDOX-Zahlen (3) und REDOX-Zahl-Kurven (2).

[0065] Die REDOX-Zahl-Kurven (2) wurden aus der reinen Division der Logarithmen des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck einer Mischung aus Fe/FeO (4) durch den gemessenen Sauerstoffpartialdruck im Gas bei der jeweils gleichen Temperatur gebildet.

[0066] Hieraus ergibt sich für die Linie $p_{O_2}(\text{Fe}/\text{FeO})$ der konstante Wert 1,0 (4). Sie ist im Bereich von 600 °C bis 1100 °C nahezu identisch mit dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck von Mo/MoO_2 .

[0067] Ein Gas aus dessen Sauerstoffpartialdruck sich eine REDOX-Zahl von $< 1,0$ errechnet, wäre gegenüber Fe/FeO oder Mo/MoO reduzierend, bei REDOX-Zahlen $> 1,0$ würde das Gas oxidierend wirken.

[0068] Für $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ergibt sich in ebenfalls sehr guter Übereinstimmung eine REDOX-Zahl von 0,7.

[0069] Bei Ni/NiO und Mn/MnO sind die REDOX-Zahlen der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke über der Temperatur abweichend, sie lassen sich aber meist auch noch gut anwenden. (Wäre aber z.B. Ni/NiO von besonderer Wichtigkeit, so könnte hierfür eine andere REDOX-Zahl auf der Basis des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucks von Ni/NiO definiert werden).

[0070] Bei der hier gewählten Berechnungsmethode für die REDOX-Zahl ergibt sich mit niedrigeren Temperaturen eine "Auffächerung" der Kurven, d.h. die Differenzen im Sauerstoffpartialdruck nehmen bei gleicher Differenz der REDOX-Zahl zu. Damit ergibt sich eine gewisse Kompensation der Tendenz, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten mit abnehmender Temperatur ebenfalls abnehmen, und damit gleiche Differenzen im Sauerstoffpartialdruck einen geringere oxidierende oder reduzierende Wirkung haben ("kinetischer Faktor"). (Ist dies nicht gewünscht, so kann nach Anspruch 1,3 die Methode der Subtraktion bei der Berechnung der REDOX-Zahl eingesetzt werden).

[0071] Ferner hat die Darstellung der REDOX-Zahl gemäß Fig. 1 den Vorteil, dass sich bei dem für Glüpprozesse meist wichtigen Sauerstoffbereich $> \text{ca. } 1 \text{ EXP-10 bar}$ eine relativ feine Abstufung der REDOX-Zahlen ergibt und mit höheren Sauerstoffwerten eine immer größere Abstufung erfolgt.

[0072] Unabhängig davon liefert die REDOX-Zahl bei dieser Darstellung aber brauchbare Werte bis in den Bereich der Oxidation. So entspricht z.B. bei 1000 °C einer REDOX-Zahl von 8,0 einem Sauerstoffgehalt von ca. 1 %.

[0073] Die REDOX-Zahl kann damit also durchgängig als einzige Kennzahl verwendet werden, was bei der graphischen Darstellung auf Schreibern und für den Einsatz von Reglern von großem Vorteil ist.

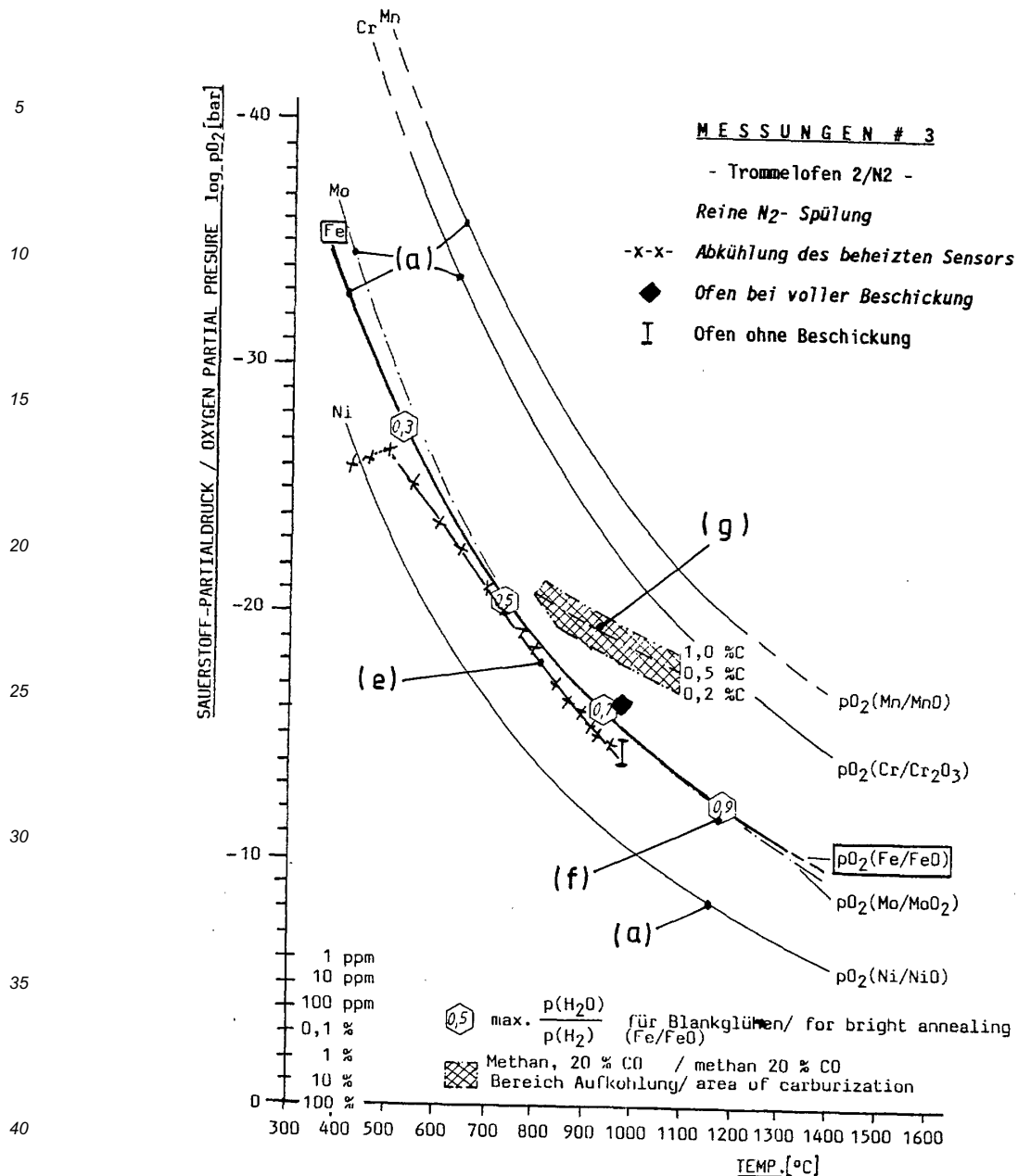


DIAGRAMM A: Log. Sauerstoffpartialdruck $\log pO_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur t

- (a) = Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke von Metall-Metall-oxiden
 (e) = Sauerstoffpartialdruck, gemessen an N₂-Gasen, die aus einem Trommelofen abgesaugt wurden, auf ca. Raumtemperatur abgekühlt sind und anschließend mit einer beheizten Zirkondioxidsonde gemessen wurden
 (f) = Verhältnis von pH_2O/pH_2 für das Blankglühen von Fe/FeO
 (g) = Sauerstoffpartialdruckbereich für Aufkohlungsatmosphären (Basis: Methan, 20 % CO)

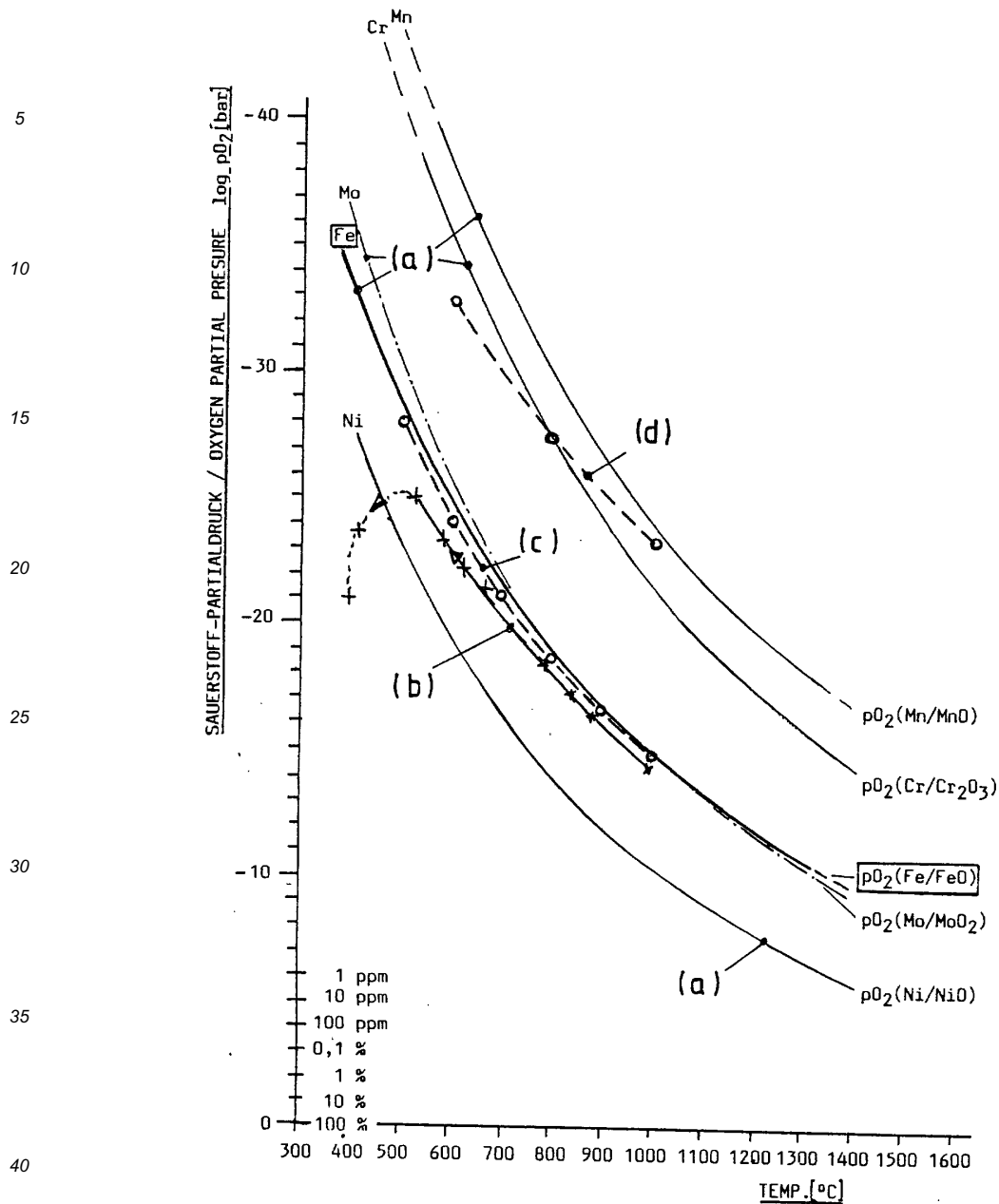


DIAGRAMM B: Log. Sauerstoffpartialdruck $\log p_{O_2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur t

- (a) = Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke von Metall-Metall-oxiden
- (b) = Sauerstoffpartialdruck, gemessen an N_2 -Gasen, mit einer Zirkondioxidsonde, die schrittweise aus einem beheizten Ofen gezogen wurde
- (c) = Berechnete Gleichgewichtsverschiebung des Sauerstoffpartialdrucks eines N_2 -Gases bei Abkühlung von 1000 °C auf 600 °C
- (d) = Berechnete Gleichgewichtsverschiebung des Sauerstoffpartialdrucks eines N_2 -Gases ausgehend von 800 °C

Patentansprüche

1. Kennzahl zur Charakterisierung von Sauerstoffpartialdrücken in einer Gasatmosphäre,
dadurch gekennzeichnet
dass ein bei einer bekannten Temperatur gemessener Sauerstoffpartialdruck einer Gasatmosphäre durch mathematische Operationen auf den Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck einer Mischung aus einem Metall und einer oder mehrerer der Oxidformen dieses Metalls bei der jeweils gleichen Temperatur wie die der Gasatmosphäre in der Weise bezogen und in das Verhältnis gesetzt wird, dass sich stets ein konstanter Wert ergibt, wenn der in der Gasatmosphäre gemessene Sauerstoffpartialdruck gleich dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Mischung aus dem Metall und den Oxidformen dieses Metalls ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** zu der Berechnung der Kennzahl der gemessene Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre durch den Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Mischung aus einem Metall und einer oder mehrerer der Oxidformen dieses Metalls bei der gleichen Temperatur wie die der Gasatmosphäre dividiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** zu der Berechnung der Kennzahl der gemessene Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre von dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Mischung aus einem Metall und einer oder mehrerer der Oxidformen dieses Metalls bei der gleichen Temperatur wie die der Gasatmosphäre subtrahiert wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** die Berechnungsmethoden nach den Ansprüchen 2 und 3 miteinander kombiniert werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** die Werte des gemessenen Sauerstoffpartialdrucks in der Gasatmosphäre und/ oder des Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucks der Mischung aus einem Metall und einer oder mehrerer der Oxidformen dieses Metalls für die Berechnung der Kennzahl als deren realen Werte eingesetzt werden, oder durch beliebige mathematische Umformungen wie Logarithmieren, Exponentieren, Multiplizieren, Dividieren, Addieren oder Subtrahieren umgeformt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** die zunächst nach den Ansprüchen 1 bis 5 berechneten Werte zu der Berechnung der Kennzahl durch beliebige weitere mathematische Umformungen wie Logarithmieren, Exponentieren, Multiplizieren, Dividieren, Addieren oder Subtrahieren umgeformt werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, ***dadurch gekennzeichnet, dass*** ein bei einer bestimmten Temperatur gemessener Sauerstoffpartialdruck einer Gasatmosphäre zunächst mit thermodynamischen Beziehungen, die auf die Bestandteile dieses Gases anwendbar sind oder durch Beziehungen, die durch Messungen ermittelt wurden auf den sich daraus ergebenden Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck oder einen anderen Sauerstoffpartialdruck bei einer anderen Temperatur umgerechnet oder transformiert wird, und dass erst danach die für diese andere-Temperatur gültige Kennzahl berechnet wird.

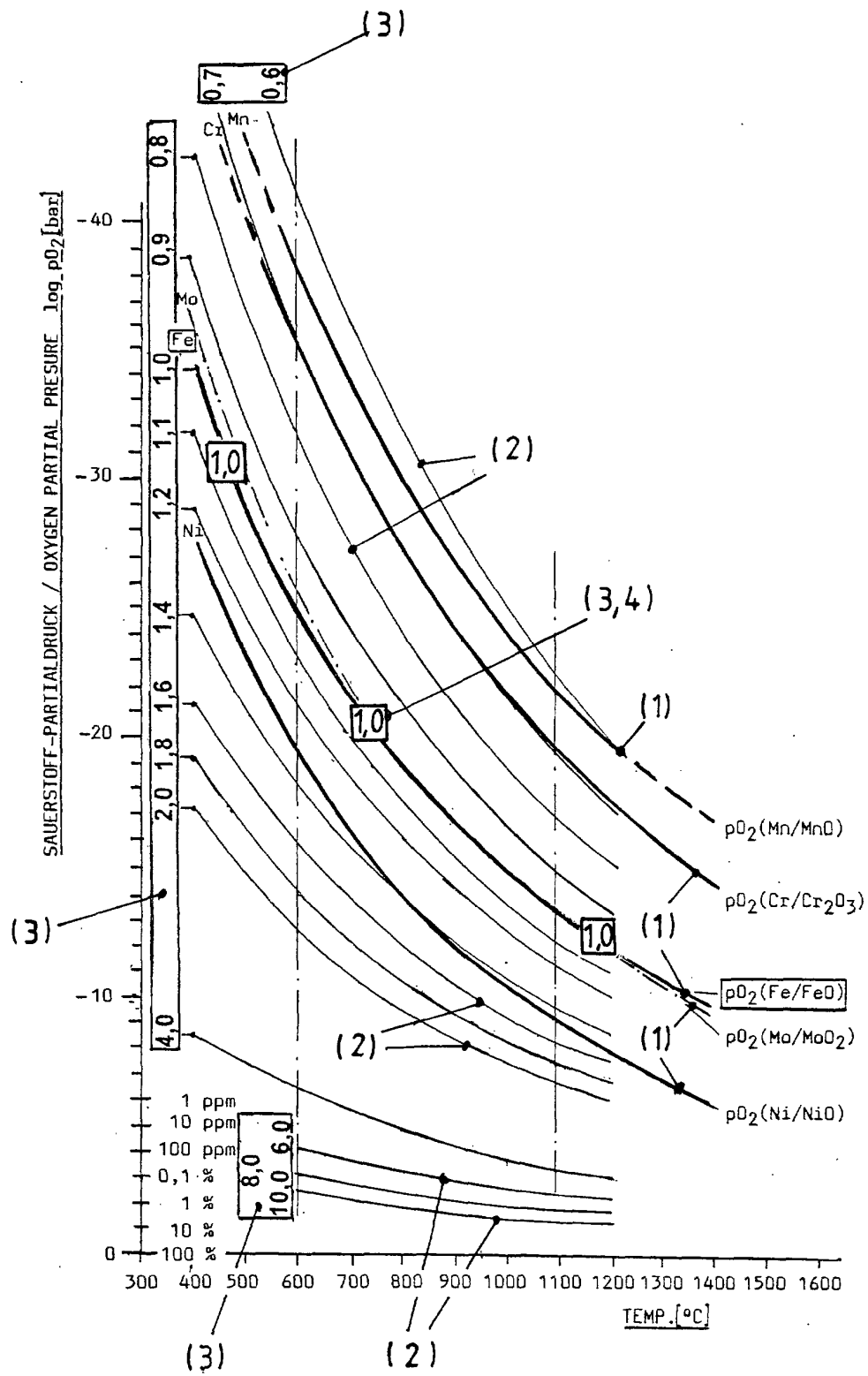


FIG. 1