

Oxidationsschutz für Metalle
und Legierungen

Für jede Anwendung
das beste Schutz- und
Reaktionsgas

Unter der Schutzmarke Neutrotherm®
vertriebt die Messer Group wasserstoff-
arme Inertgase, mit denen sich unter
anderem Eisen-, Kupfer- und Aluminium-
legierungen während der Wärmebehand-
lung vor Oxidation schützen lassen.
Wasserstoffreiche Gasmischungen, die sich
als Schutz- und Reaktionsgas etwa bei
Chromlegierungen bewährt haben, wer-
den unter dem Messer-Markennamen
Hydrotherm® geführt.



Wasserstoff bringt Glanz und Sauberkeit.

Es liegt in der Natur der Dinge: Wird Metall bis zum Glühen erhitzt, reagiert es mit Sauerstoff und oxidiert. Ins Auge fällt zunächst nur die störende Oxidschicht; die Qualitätseinbußen des Materials werden meist erst später offensichtlich. Um zu verhindern, dass Luftsauerstoff in den Ofen getragen wird und an das Chargengut gelangt, erfolgt die metallurgische Wärmebehandlung, also die Phase, in der dem Metall das gewünschte Eigenschaftsprofil regelrecht eingebrannt wird, in einer Schutzgasatmosphäre. Von Fall zu Fall mag es genügen, Stickstoff (N₂) als Inertgas einzusetzen, um eine Oxidation der Metalloberfläche zu verhindern. Je nach Legierung und gewünschtem Eigenschaftsprofil bedarf es jedoch zusätzlich eines Reaktionsgases, das in den Ofen dosiert wird – mit Stickstoff verdünnt oder je nach Anwendung auch mit Argon versetzt.

Perfekter Oxidationsschutz dank Wasserstoff (H₂)

Wasserstoff erweist sich in der Metallurgie als ideales Reduktionsmittel. Er wird eingesetzt,

- um nicht rostende Stähle oxidfrei zu glühen,
- zur Rekristallisation hitzebeständiger Sonderstähle,
- zum Reinigen von Metalloberflächen durch Abbau von Kohlenstoffrückständen,
- zum Glühen von Nichteisen-NE-Legierungen wie Kupfer, Bronze, Neusilber oder Messing,
- um die Kühlleistung von Rollenherddurchlauföfen zu steigern (in Verbindung mit flüssigem Stickstoff),
- in Hochkonvektions-Haubenöfen,
- zum Sintern von Formteilen aus Eisen- und (NE)-Pulvern,
- zur Reduktion von Metalloxiden, etwa Wolframoxid sowie
- zum Blankanlassen von Vergütungsstählen nach dem Härten.

Die Messer Group bietet ihren Kunden für jeden Anwendungsbedarf N₂/H₂-Gasgemische in zwei grundlegend unterschiedlichen Konzentrationsbereichen:

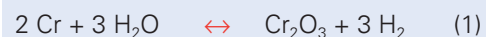
- Unter der Schutzmarke Neutrotherm® zusammengefasst sind „wasserstoffarme“ Gemische mit bis zu vier Volumenprozent Wasserstoff, die sich vor allem als Schutzgas bei der Wärmebehandlung von Eisen-, Kupfer- oder Aluminiumlegierungen eignen. Die Gemische lassen sich gefahrlos bei Temperaturen unter 750 °C einsetzen; sie sind auch bei Raumtemperatur nicht explosiv.
- Die Schutzmarke Hydrotherm® steht für Gasgemische, die bis zu 100 Prozent Wasserstoff enthalten können und sich als Schutz- und Reaktionsgas für chromreiche Legierungen (Wärmebehandlung bis 1150 °C) eignen, also auch bei extrem hohen Temperaturen eine störende Oxidschicht auf der Werkstoffoberfläche verhindern.

Ogleich sich die Methoden der Wärmebehandlung in vieler Hinsicht ähneln, lassen sie sich nicht auf einen Nenner bringen. Von Fall zu Fall sind Besonderheiten zu berücksichtigen, die es beispielsweise erfordern, die Zusammensetzung des Schutz-/Reaktionsgasgemisches zu modifizieren. Von allgemeiner Bedeutung ist der Grundsatz, dass in der Metallurgie eine Vielzahl von Anwendungen existiert, bei denen es auf den Einsatz von Wasserstoff ankommt – mit und ohne Reduktion von Oxiden.

Anwendungsbeispiele aus der industriellen Praxis

Glühen chromreicher und zunderbeständiger Stähle

Rostbeständiger Bandstahl 1.4301 (X5CrNi18 10) wird nach dem Kaltwalzen bis zur Rekristallisation kontinuierlich in einem Vertikal-Blankglühofen behandelt; nach Abkühlung auf Raumtemperatur sollte er die Anlage absolut blank verlassen. Kleinste Veränderungen in der vorherrschenden Ofenatmosphäre können allerdings dazu führen, dass der Oxidationsprozess von Chrom einsetzt. Ein Taupunkt von -25 °C etwa, das entspricht 0,063 Volumenprozent Wasser (H₂O), und eine Ofentemperatur von 1050 °C bewirken, dass eine Legierung mit 18 Gewichtsprozent Chrom oxidiert. Die Gleichung dieser Reaktion lautet:



Die resultierende Oxidschicht kann farblich variieren, je nach Temperatur und Verweildauer im Ofen (siehe Abb. 1). Mit einer Verschiebung von Gelb-Rot hin zu Blau-Grün nimmt die Schichtdicke zu; je höher die Temperatur und je länger die Verweildauer im Ofen, desto dicker die Oxidschicht.

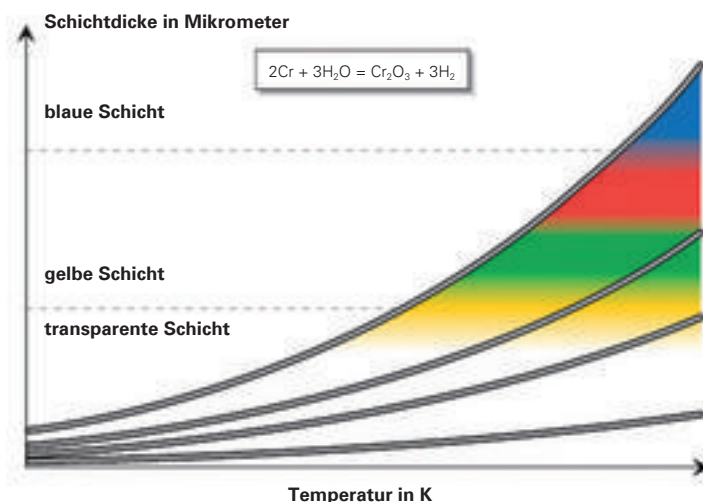


Abb. 1: Kinetik der Chromoxidbildung einer Legierung mit 20 % Chrom

Das Diagramm beschreibt die zu erwartenden Oxidschichtdicken bei variabler Temperatur und Oxidationszeit. Je nach Oxidschichtdicke bilden sich verschiedene Anlauffarben. Unterhalb von $0,03 \mu\text{m}$, was 300 \AA ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) entspricht, sehen die sehr leicht oxidierten Oberflächen noch metallisch blank aus.

Verhindern lässt sich eine Verfärbung, also die Oxidation der Metalloberflächen, durch Einsatz reinen Wasserstoffs sowie einen Taupunkt von $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ und darunter, das entspricht $0,004$ Volumenprozent Wasser in der heißen Ofenatmosphäre. Nicht nur der stationäre Wassergehalt der Ofenatmosphäre ist mithin für die absolute „Blankheit“ der Stahloberfläche verantwortlich, sondern auch die Bedingungen, unter denen das Stahlblech abkühlt. Um die Bildung von Chromoxid während der gesamten Wärmebehandlung zu unterbinden, sollte der Wassergehalt im Heizraum stets deutlich unter dem Grenzwert liegen. Auf diese Weise wird verhindert, dass sich in der Abkühlphase, also bei sinkender Temperatur, eine Oxidschicht bildet. Sollen Stähle mit Mangan, Niob und Chrom als Legierungselemente vor Oxidation geschützt werden, so muss der stationäre Taupunkt bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ oder tiefer liegen. In dieser äußerst trockenen Atmosphäre wird die Bildung einer grauen oder matten Oxidschicht auf der Metalloberfläche verhindert. Um dieses Ziel zu erreichen, bedarf es des Einsatzes sehr trockener technischer Gase.

Abbildung 2 hilft zu verdeutlichen, wie weit der Wassergehalt gesenkt werden muss, um zu verhindern, dass sich in der Haltephase und im Zuge der Abkühlung der Legierung Oxide bilden. Die Stabilität nimmt in der Reihenfolge Mangan, Niob, Chrom, Titan, Silizium und Aluminium zu, das Verhindern der Oxidbildung wird schwieriger. Die Oxidation von Titan, Silizium und Aluminium kann im Allgemeinen nicht verhindert werden.

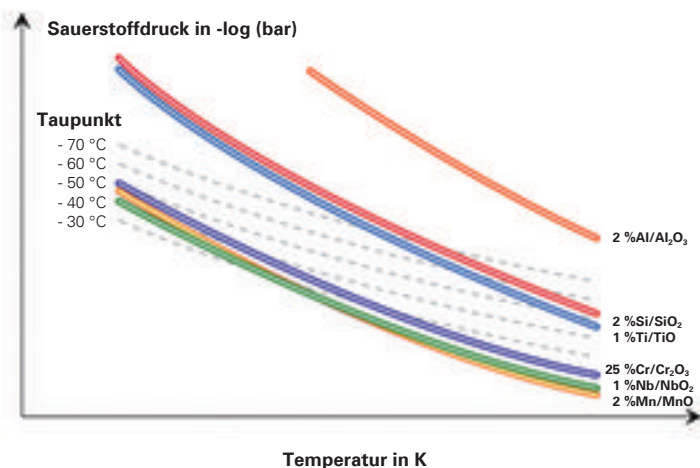


Abb. 2: Oxidationsgrenzen verschiedener Legierungselemente im Stahl in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck, Taupunkt und Temperatur



Abb. 3: Gesintertes Pressformteil

Sintern von Metallpulvern

Formteile aus Metallpulvern werden in kontinuierlich arbeitenden Durchlauföfen gesintert. Die gepressten „Grünlinge“ werden fest und kompakt, vorausgesetzt, der in den Poren enthaltene Luftsauerstoff wurde während der Aufheiz- und Sinterphase mit Wasserstoff gebunden und das sich dabei bildende Wasser entfernt. Wird das



Abb. 4: Sintern im Banddurchlaufofen

Wasser schnell beseitigt, lässt sich eine selektive Oxidation der Legierungselemente, zum Beispiel Kohlenstoff, Chrom und Mangan, verhindern.

Herstellung von Bimetallbändern: Spezielle Bronzepulver werden gezielt auf das Stahlband aufgetragen, anschließend wird das Werkstück im Banddurchlaufofen gesintert, wobei sich beide Schichten fest miteinander verbinden.

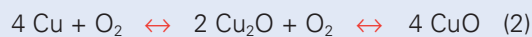


Abb. 5: Sintern von Bronzepulver auf Stahlband unter kontrolliertem Stickstoff/Wasserstoff-Schutzgas

Dem Einsatz sehr trockenen Wasserstoffs sowie reinen Stickstoffs als Verdünnungsgas ist es zu verdanken, dass sich die Verteilung der Legierungsphasen, die im Zuge der Pulverherstellung erzeugt wurden, beim Sintern nicht ändern. Die Phasen bleiben unversehrt und gut durchmischt. Der aktuelle Wassergehalt in den verschiedenen Bereichen des Sinterofens wird kontinuierlich gemessen, um die erforderliche Mindestkonzentration an Wasserstoff zu berechnen.

Glühen von Kupfer und Kupferlegierungen

Reines Kupfer ist ein sehr edles Metall, das nur mit freiem Sauerstoff Oxide bildet. Bei Temperaturen bis rund 350 °C entsteht rötliches Kupferoxid (Cu₂O), bei höheren Temperaturen schwarzes CuO.



Reinkupfer

Das Weichglühen von Kupfer lässt sich unter Stickstoff, dem geringe Mengen Wasserstoff zugesetzt wurden, leicht realisieren. Meist genügen bereits zwei bis vier Volumenprozent H₂, um den in die Ofenanlage eingetragenen Luftsauerstoff zu Wasser umzusetzen, also bevor Kupferoxid entstehen kann. Wichtig ist, darauf zu achten, dass das Metall nicht bei Abkühlung der Charge auf unter 350 °C durch Luftsauerstoff oxidiert.

Neusilber

Das Weichglühen von Neusilber (Kupfer mit 20 bis 30 Gewichtsprozent Nickel) erfordert höhere Wasserstoffkonzentrationen, um die selektive Oxidation von Nickel zu unterbinden, das unedler ist als Kupfer. In einem Fall aus der Praxis zeigte sich, dass Luftsauerstoff, in den Eingang eines Rollenherddurchlaufofens eingebracht, auf dem Glühgut Nickeloxid bildete. Nach Erreichen der Haltetemperatur wurde das Oxid durch den vorhandenen Wasserstoff wieder reduziert, so dass sich eine Art „Spiegel“ auf der Legierung bildete. Die Entmischung der Legierung würde die Korrosionsbeständigkeit von Wärmetauscherrohren im späteren Gebrauch deutlich mindern.

Messing und Bronze

Messing wird oft unter Luft geblüht, obgleich dabei auf der Metalloberfläche eine derart passivierende Zinkoxidschicht entsteht, dass sich weiteres Oxid nur stark verlangsamt bilden kann. Von Fall zu Fall kann es jedoch erforderlich sein, die Ausbildung der ersten harten Oxidschicht zu unterbinden. Die für das Glühgut optimale Wasserstoffkonzentration wird hierzu empirisch ermittelt, wobei die Rekristallisationstemperatur und die geforderten Eigenschaften der Legierung zu berücksichtigen sind.

Bronzen müssen immer unter geregelter Atmosphäre geblüht werden. Sie passivieren nicht und würden im Kontakt mit der Luft in hohem Maße oxidieren, und zwar unter Ausbildung von Zinn- und Kupferoxid.

Bei der Behandlung von Messing und Bronzen kommen Gasgemische mit einem Wasserstoffanteil von 20 Prozent zum Einsatz. Deutlich zu erkennen: Die Metalloberflächen werden mit zunehmendem Wasserstoffgehalt heller und glänzender.



Abb. 6: Im Haubenofen geblühte Kupferrohre

Wasserstoff zum Reinigen von Oberflächen

Wasserstoff eignet sich nicht nur als Reduktionsmittel oder um thermische Eigenschaften zu verbessern, sondern auch dazu, Oberflächen zu säubern. Im Verlauf der Metallbearbeitung bleiben oft Zieh- oder Walz Hilfsmittel auf dem Material zurück. Das ist insofern sehr ungünstig, da sich die Rückstände während der Wärmebehandlung in die Oberfläche einbrennen können. Im Verlauf von Spülzyklen mit Stickstoff und Wasserstoff, die erfolgen, während sich das Material im Ofen befindet, lassen sich diese störenden Rückstände entfernen. Hierbei wird ein Reinheitsgrad erreicht, der den Anforderungen etwa der Automobilindustrie oder der Medizintechnik entspricht.



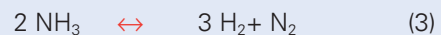
Abb. 7: Coils auf dem Sockel eines Haubenofens mit Hochkonvektionstechnik

Kosten senken durch Gasgemische nach Maß

Jede Anwendung erfordert das für sie adäquate Schutz- und Reaktionsgas. Welches Schutz- oder Reaktionsgas (Stickstoff, Wasserstoff, Argon oder Gemische) zum Einsatz kommt, hängt von den spezifischen Erfordernissen ab. Die benötig-

ten Gase und Gasgemische werden individuell zusammengestellt und die erforderlichen Mengen vor Ort durch Versuche ermittelt. Nur so können die Produktqualität erhöht und die Betriebskosten gesenkt werden.

Das Rekristallisationsglühen zunderbeständiger Stähle etwa wird heute noch vereinzelt mit Ammoniakspaltgas erzielt. Ammoniak wird zu diesem Zweck in beheizten Generatoren thermisch gespalten. Aus einem Kubikmeter Ammoniak entstehen zwei Kubikmeter Spaltgas, das sich zu drei Teilen aus Wasserstoff und zu einem Teil aus Stickstoff zusammensetzt (siehe Reaktion 3).



Die Qualität des erzeugten Schutzgases wird vorwiegend von zwei Kriterien bestimmt: 1. der Reinheit des verwendeten Ammoniaks und 2. der möglichst vollständig verlaufenden Spaltreaktion. Schon geringe Spuren Restammoniak lassen Oberflächen der behandelten Stähle matt und gräulich erscheinen. Das aber wird durch den Einsatz hochreinen Wasserstoffs und Stickstoffs vermieden. Das für die Wärmebehandlung eingesetzte „neue Prozessgas“ besteht aus technischen Gasen und wartet mit Taupunkten von -70°C und niedriger auf.

Wie der Einsatz in der Praxis belegt, benötigt das neue optimierte Gasgemisch weniger Wasserstoff, um Glühergebnisse zu erzielen, die mit solchen unter Einsatz von Ammoniakspaltgas vergleichbar sind. In kontinuierlich arbeitenden Ofenanlagen wie Durchzieh- oder Bandöfen, lassen sich folglich die spezifischen Gaskosten deutlich senken.

Ein weiterer Vorteil der hohen Reinheit von Wasserstoff und Stickstoff: Die Formierungszeit einer Ofenanlage verkürzt sich nach einem Stillstand und kann mit dem Glühbetrieb zügig wieder aufgenommen werden.

Eigenschaften von Wasserstoff für den Prozess nutzen

Wasserstoff besitzt im Vergleich zu allen anderen Gasen eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität. Vergleichbar günstige thermische Eigenschaften besitzen Stickstoff/Wasserstoff-Gemische. Diese Gemische werden unter anderem beim Glühen von Blechbunden (Coils) oder Drahtbunden in Haubenöfen mit Hochkonvektionstechnik genutzt.

Gas	Dichte [kg/m^3]	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	Spez. Wärmekapazität [kJ/kgK]
Stickstoff	1,1307	0,02566	1,0410
Wasserstoff	0,0813	0,18610	14,3000
Argon	1,6130	0,01782	0,5216
Helium	0,1614	0,15000	5,1931

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Gasen bei 25°C und 1 bar absolut

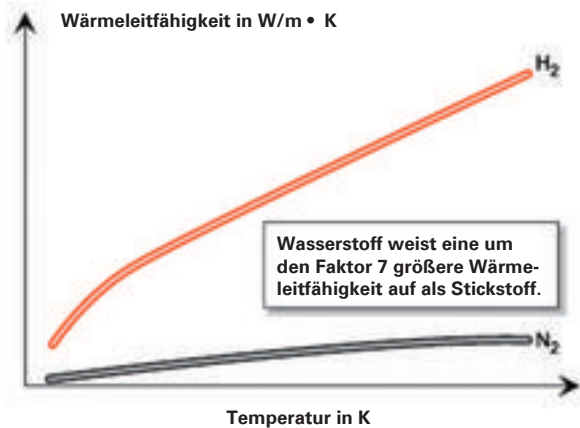


Abb. 8: Wärmeleitfähigkeiten von Wasserstoff und Stickstoff

Wasserstoff weist eine um den Faktor 7 größere Wärmeleitfähigkeit auf als Stickstoff und eine um den Faktor 13 größere Wärmekapazität.

Somit beschleunigt Wasserstoff den Transport der Wärmeenergie zum Glühgut oder weg. Gleichzeitig bewirkt H₂, dass die gesamte Charge gleichmäßiger durchwärmt wird. Aufgrund der verbesserten Temperaturverteilung innerhalb des Glühgutes lassen sich die Aufheiz- und Abkühlphase einer Charge um bis zu 20 Prozent verkürzen, so dass sich der Durchsatz einer Ofenanlage deutlich steigern lässt.



Abb. 10: Mischgerät für bedarfsgerechte Stickstoff/Wasserstoff-Gemische

Nachreinigungssysteme für noch höhere Reinheit der zum Einsatz kommenden Gase

Messer offeriert seinen Kunden eine Palette von Gasreinigungssystemen, mit denen sich Gase von höchster Reinheit erzeugen lassen. Wasser- und Sauerstoffreste lassen sich so einfach und sicher entfernen.



Abb. 9: Speicherbehälter für flüssigen Stickstoff (stehend) und gasförmigen Wasserstoff (liegend)



Abb. 11: Oxisorb®-Reinigungsstation zum gezielten Entfernen von Spuren an Wasser und Sauerstoff

Argumente für Wasserstoff und Stickstoff:

- Richtige Gasmischung für erstklassige Ergebnisse
- Kosten sparen durch optimale Wasserstoffgehalte
- Reduzierter Gasbedarf für jede Anwendung
- Ständige Verfügbarkeit von Wasserstoff und Stickstoff
- Bewährte und sichere Speicherung
- Geringe Investitionskosten

Vorteile von Wasserstoff/Stickstoff auf einen Blick:

- Hohe Reinheit der technischen Gase
- Bedarfsgerechte Dosierung und Konzentration
- Konstante Qualität durch reproduzierbare Gasgemische
- Stickstoff als Sicherheitsspülgas
- Geringerer Schutzgasverbrauch
- Bessere Qualität der Oberflächen
- Erhöhung der Produktivität möglich
- Flexibilität bei Änderung der Glühaufgaben
- Erweiterung der Produktpalette

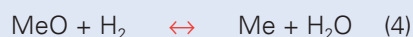
Wasserstoff in der Metallurgie

Eine Frage des richtigen Verhältnisses

Wasserstoff (H₂) in seiner reinsten Form ist das im Universum am häufigsten vorkommende Element. Auf der Erde jedoch trifft man es nur höchst selten ungebunden an, sondern meist in heterogener Liaison, vor allem mit Sauerstoff, mit dem es überaus reaktionsfreudig Verbindungen eingeht. Diese Tatsache hat es in der Metallurgie zu dem wohl wichtigsten Reduktionsmittel avancieren lassen. Bei der Wärmebehandlung von Legierungen ist Wasserstoff immer dann gefragt, wenn man Wert auf makellose Oberflächen legt.

Einblicke in die Chemie des Wasserstoffs bei der Wärmebehandlung von Legierungen: H₂ besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff, beide reagieren sehr leicht unter Bildung von Wasserdampf. Es scheiden sich keine Feststoffe auf der Metalllegierung ab. Ob sich während der Wärmebehandlung auf der Metalloberfläche allerdings ein Oxid bildet, hängt entscheidend von der chemischen Zusammensetzung der Legierung ab und von der wirksamen Atmosphäre.

Zeig mir dein Oxid und ich sag dir, welches Metall du bist: Die Stabilität der Oxide ist für jedes Metall charakteristisch. Ob es im Ofen oxidiert oder ob sein Oxid nach Gleichung (4) reduziert wird,



hängt im Wesentlichen davon ab, in welche Richtung die Reaktion verläuft beziehungsweise von der vorherrschenden Konzentration an Wasser und Wasserstoff sowie der jeweiligen Temperatur. Die Reinheit des eingesetzten Wasserstoffs sowie der Zustand der Ofenanlage nehmen ebenfalls Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

Ob sich ein bestehender Ofen von bisher eingesetzten Gasgemischen, etwa Exogas, Monogas oder Ammoniakspaltgas, auf Wasserstoff und Stickstoff umstellen lässt, hängt vor allem von den technischen Gegebenheiten der Anlage ab sowie von den zu glühenden Werkstoffen und der geforderten Qualität. Welche Wasserstoffkonzentration für einen sicheren und reproduzierbaren Betrieb der Anlage notwendig ist, muss im Einzelfall durch Versuche vor Ort geprüft werden. Wichtig ist, dass kein Sauerstoff, ob in gebundener oder freier Form, weder in den Heizraum noch in den Kühlraum gelangt. Darüber hinaus ist das sich einstellende Verhältnis von Wasser und Wasserstoff möglichst klein zu halten, um eine Oxidation der Charge zu verhindern. Die Messer Group verfügt nicht nur über das erforderliche Gase-Know-how, das Unternehmen besitzt zudem langjährige anwendungstechnische Erfahrungen bei der Umsetzung von Ofenkonzepten zur oxidfreien Wärmebehandlung von Metalllegierungen.



Jedes Teil braucht den optimalen Wasserstoffgehalt.



Perfekte Rohre

Sie arbeiten als Anwendungsexperte in der Industrie und haben spezifische Fragen zu diesem Fachartikel?

Ihr Ansprechpartner ist:

Hans-Peter Schmidt

Technology Manager Metallurgie
Messer Group GmbH
Gahlingspfad 31
D-47803 Krefeld
Tel.: +49 2151 7811-233
Fax: +49 2151 7811-503
hans-peter.schmidt@messergroup.com
www.messergroup.com

Michael Behnke

Fachverkauf Anwendungstechnik Metallurgie
Messer Industriegase GmbH
Messer-Platz 1
D-65812 Bad Soden
Tel.: +49 6196 7760 229
Fax: +49 6196 7760 280
michael.behnke@messergroup.com
www.messer.de

Sie sind Journalist oder an weiteren Informationen über unser Unternehmen interessiert?

Wenden Sie sich bitte an:

Diana Buss

Head of Corporate Communications
Messer Group GmbH
Gahlingspfad 31
D-47803 Krefeld
Tel.: +49 2151 7811-251
Fax: +49 2151 7811-598
diana.buss@messergroup.com
www.messergroup.com



Messer Industriegase GmbH
Messer-Platz 1
65812 Bad Soden
Tel. +49 (0) 6196 7760-200
Fax +49 (0) 6196 7760-280
info.de@messergroup.com
www.messer.de