

Sauerstoffmeßzellen und Aufkohlungsatmosphären

K. H. Hanzlik

1 Einleitung

Nachdem sich Sauerstoffmeßzellen aus Zirkondioxid seit einigen Jahren zur Steuerung und Regelung von allgemeinen Feuerungsanlagen bewährt haben, werden sie in zunehmendem Maße auch zur Bestimmung der Kohlenstoffaktivität eingesetzt.

Aufgabe dieses Berichtes ist es, die Zusammenhänge verschiedener Komponenten einer Gasaufkohlungsanlage auf den Stahl darzustellen, insbesondere die Einsatzfähigkeit von Sauerstoffmeßzellen zu erläutern, ihre Signale zu interpretieren und die komplexen Gleichgewichtsberechnungen auch abstrahiert, innerhalb abschätzbarer Fehler, nachzuvollziehen.

2 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Zur Berechnung des K_p -Wertes eines Gleichgewichtes bei einer bestimmten Temperatur benötigt man die Reaktionsenthalpie und den Standardwert der Reaktionsentropie bei dieser Temperatur. Für zahlreiche chemische Verbindungen findet man die molare Bildungsenthalpie als Funktion der Temperatur tabelliert [1]. Hieraus errechnet man die Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur, indem man die Summe der Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte bildet und davon die entsprechende Summe der Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe subtrahiert.

Ebenso findet man für chemische Elemente und Moleküle die Standardentropien tabelliert. Der Standardwert der Reaktionsentropie wird in gleicher Weise wie die Reaktionsenthalpie zusammengesetzt.

Für den Zehnerlogarithmus der Gleichgewichtskonstanten erhält man die Gleichung:

$$2,303 \cdot R \cdot \log K_p(T) = - \frac{\Delta_R H(T)}{T} + \Delta_R S^\circ(T) \quad (1)$$

$$\ln 10 = 2,302585$$

$$R = 1,98585 \text{ cal/mol K}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ cal}/0,238846$$

$$\frac{R \cdot \ln 10}{0,238846} = 19,1445 \text{ J/mol K} \quad (1a)$$

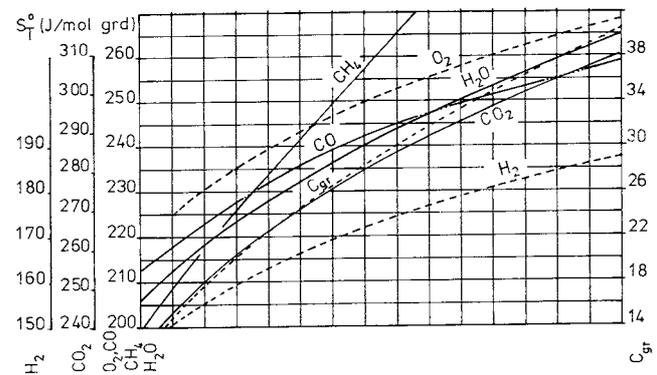
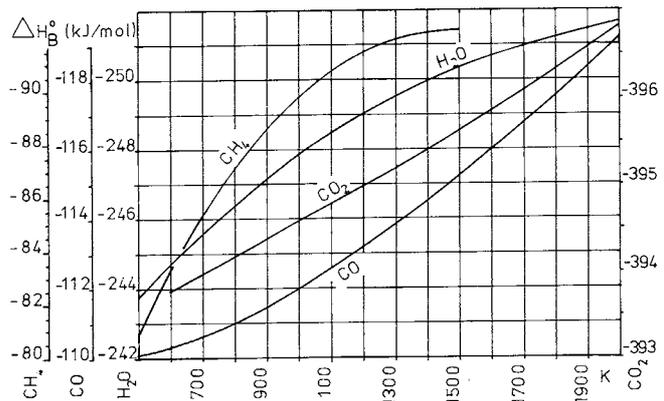


Bild 1. Graphische Darstellung der kalorischen Daten aus Tabelle 1

Da in den Tabellen die Einheit der Wärmemenge in Joule erfolgt, entsteht folgende Gleichung:

$$19,1445 \log K_p(T) = - \frac{\Delta_R H(T)}{T} + \Delta_R S^\circ(T) \quad (2)$$

Für die Bildungsenthalpie und Standardentropie wurden Werte gemäß Tabelle 1 sowie die daraus resultierende graphische Darstellung in Bild 1 im weiteren verwendet.

Es sollen nun hieraus die Gleichgewichtskonstanten für die Temperaturen 1000, 1300 und 1500 K berechnet werden. Die sich ergebende Temperaturfunktion hat nur im Temperaturumfeld der bezogenen Temperatur Gültigkeit. Durch die Darstellung der errechneten sowie der in der Literatur gefunde-

Tabelle 1. Kalorische Daten [1]

Temp. K	$\Delta H_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta H_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta H_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$	$\Delta S_B^0(T)$
	kJ/mol	J/mol K	J/mol K	J/mol K	J/mol K						
	CO ₂		H ₂ O		CH ₄		CO		H ₂	C _{gr}	O ₂
400	-393,6	225,2	-242,9	198,6	-77,94	186,2	-110,1	206,5	139,1		
500			-243,8	206,3	-80,76	197,4			145,6	11,66	213,8
600	-393,8	243,1	-244,8	212,8	-83,23	207,1	-110,2	218,6	151,0	14,53	226,3
700			-245,6	218,5	-85,36	216,1			155,5	17,23	
800	-394,2	257,3	-246,5	223,6	-87,12	224,6	-110,9	227,5	159,4	19,83	235,8
900			-247,2	228,2	-88,56	232,7			162,9	22,23	
1000	-394,6	269,2	-247,9	232,5	-89,66	240,4	-112,0	234,8	166,1	24,46	243,5
1100			-248,5	236,5					166,1	26,53	
1200			-249,0	240,2					171,7	28,48	249,9
1300			-249,5	243,8							
1400			-249,9	247,1					176,5		255,5
1500	-395,6	292,1	-250,3	250,3	-92,30	280,0	-115,2	248,7		33,71	258,0
2000	-396,8	309,3	-251,6	264,5			-119,1	259,0	188,3	40,84	268,7

Tabelle 2. Vergleich der Gleichgewichtskonstanten K_1 bis K_4 bei verschiedenen Temperaturen

°C	750	1000	1250
K	1023	1273	1523
$1/K_1$	3,02	155	2183
$1/K_2$	2,9	139	1883
$1/K_3$	3,4	154	2005
$1/K_4$	2,94	140	1891

nen Funktionen soll gezeigt werden, wie sich die Rechnungsergebnisse aufgrund der verwendeten Zahlen bzw. der errechneten Funktionen und des dabei betrachteten Temperaturfeldes verändern.

Für $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$

(3)

gilt nach dem in (1) bzw. (2) beschriebenen Kalkül:

$$\Delta_R H_{(1000)} = -2(-112) + (-394,6) = -170,6 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\Delta_R S^\circ_{(1000)} = -2(324,8) + 24,46 + 269,2 = 175,94 \text{ (J/mol K)}$$

$$\log K_1 = 8911/T - 9,19$$

(4)

$$\Delta_R H_{(1300)} = -2(-113,8) + (-395,3) = -167,7 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\Delta_R S^\circ_{(1300)} = -2(243) + 30,2 + 283 = -172,8 \text{ (J/mol K)}$$

$$\log K_2 = 8759/T - 9,02$$

(5)

$$\Delta_R H_{(1500)} = -2(-115,2) + (-395,6) = -165,2 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\Delta_R S^\circ_{(1500)} = -2(248,7) + 33,7 + 292,1 = 171,7 \text{ (J/mol K)}$$

$$\log K_3 = 8629/T - 8,968$$

(6)

$$\log K_4 = 8750/T - 9,022 [7]$$

(7)

Aus Tabelle 2 ist zu erkennen, daß die bei 1300 K berechnete Funktion mit der aus der Literatur bekannten identisch ist. Da in der Regel beim Gasaufkohlen mit Temperaturen zwischen 1100 K und 1400 K zu rechnen ist, liegen die bei 1300 K berechneten Funktionswerte recht günstig im Mittelfeld.

Es soll nun anhand des Wassergasgleichgewichtes untersucht werden, welche Auswirkungen die verschiedenen gefundenen Gleichgewichtskonstanten auf die Lage des berechneten Gleichgewichtes ausüben. Für



gilt bei Anwendung des beschriebenen Additionsmechanismus

$$\text{bei } 1000 \text{ K: } \log K'_1 = 1813/T - 1,67 \quad (9)$$

$$\text{bei } 1300 \text{ K: } \log K'_2 = 1671/T - 1,55 \quad (10)$$

$$\text{bei } 1500 \text{ K: } \log K'_3 = 1572/T - 1,494 \quad (11)$$

$$\log K'_4 = 1725/T - 1,59 [2]. \quad (12)$$

Hieraus werden die Werte in Tabelle 3 berechnet.

Wird nun beispielsweise ein Gasgemisch aus 45% CO , 35% H_2 , 20% H_2O , 0% CO_2 auf 1250°C erhitzt, so stellt sich die Frage nach der Gaszusammensetzung, nachdem sich Gleichgewicht eingependelt hat.

Die Reaktionsgleichung in einem homogenen System folgt der Beziehung

$$v_A A + v_B B + \dots + \Delta H \rightleftharpoons v_E E + v_F F + \dots \quad (13)$$

worin v_i , $i = \{A, \dots, F\}$ die in der Gleichung auftretenden stöchiometrischen Molzahlen der Stoffe i bedeuten. Bei Verwendung der Molenbrüche

$$X_i = P_i/P \quad (14)$$

nimmt das Massenwirkungsgesetz, abgekürzt MWG, die Gestalt

Tabelle 3. Vergleich der Gleichgewichtskonstanten K_1 bis K_4 bei verschiedenen Temperaturen

°C	750	1000	1250	727	927	1227
K	1023	1273	1523	1000	1200	1500
K'_1	0,79	1,76	3,01	1,39	1,44	2,89
K'_2	0,826	1,75	2,87	1,3	1,45	2,76
K'_3	0,91	1,81	2,89	1,19	1,53	2,79
K'_4	0,81	1,71	2,86	1,36	1,42	2,75
[1]				0,776	1,62	3,02
[4]	0,833	1,79	2,88			
[5]	0,79	1,72	2,79			

$$\frac{E^{v_E} \cdot F^{v_F}}{A^{v_A} \cdot B^{v_B}} = K_p \cdot p^{-\Delta \Sigma v_i} \quad (15)$$

an.

Der Reaktionsindex $\Delta \Sigma v_i$, Summe der Molzahlen der Ausgangsprodukte abzüglich der Summe der Molzahlen der Endprodukte, lautet

$$\Delta \Sigma v_i = v_E + v_F - v_A - v_B \quad (16)$$

und gibt über die Volumenänderung und Druckabhängigkeit Auskunft. Im Beispiel der Wassergasreaktion (8) ergibt sich $\Delta \Sigma v_i$ zu Null, wobei allgemein gilt:

$$K_p \cdot p^{-\Delta \Sigma v_i} = K_c \cdot \left(\frac{RT}{p}\right)^{\Delta \Sigma v_i} \quad (17)$$

Da $\Delta \Sigma v_i = 0$ folgt $K_p = K_c$. Daher ist die Reaktion druckunabhängig. Setzt man für die ursprüngliche Gaszusammensetzung

$$X_{0_{\text{CO}}} = 0,45 \quad X_{0_{\text{H}_2}} = 0,35 \quad X_{0_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,2 \quad X_{0_{\text{CO}_2}} = 0$$

und den Molenbruch des neugebildeten CO_2 : $= Z$, so ergibt sich für die Gleichgewichtszusammensetzung des Molenbruches

$$\text{von CO: } X_{0_{\text{CO}}} - Z$$

$$\text{von CO}_2: Z$$

$$\text{von H}_2\text{O: } X_{0_{\text{H}_2\text{O}}} - Z$$

$$\text{von H}_2: X_{0_{\text{H}_2}} + Z.$$

Das Massenwirkungsgesetz lautet dann:

$$\frac{(X_{0_{\text{CO}}} - Z) \cdot (X_{0_{\text{H}_2\text{O}}} - Z)}{(X_{0_{\text{H}_2}} + Z) \cdot Z} = K \quad (18)$$

nach Z aufgelöst entsteht das Polynom:

$$(K - 1)Z^2 + (KX_{0_{\text{H}_2}} + X_{0_{\text{H}_2\text{O}}} + X_{0_{\text{CO}}})Z - C_{0_{\text{CO}}} \cdot X_{0_{\text{H}_2\text{O}}} = 0 \quad (19)$$

Wird aus Tabelle 3 für $K_{(1523)}$ der Minimalwert von 2,86 und der Maximalwert 3,01 eingesetzt, so ergibt sich aus (19)

$$Z = 0,0463, \text{ wenn } K = 2,86$$

$$Z = 0,0431, \text{ wenn } K = 3,01.$$

Die Gaszusammensetzung wird dann bestimmt zu:

$$\text{CO: } 45 - 4,62 = 40,38\% \text{ bzw. } 45 - 4,31 = 40,69\%$$

$$\text{H}_2\text{O: } 20 - 4,62 = 15,38\% \text{ bzw. } 20 - 4,31 = 15,69\%$$

$$\text{H}_2: 35 + 4,62 = 39,62\% \text{ bzw. } 35 + 4,31 = 39,31\%$$

$$\text{CO}_2: 0 + 4,62 = 4,62\% \text{ bzw. } 0 + 4,31 = 4,31\%.$$

Aus diesen Ergebnissen resultiert die Fehlerbetrachtung:

CO-Abweichung ca. $\pm 0,4\%$; H_2 -Abweichung ca. $\pm 0,4\%$; CO_2 -Abweichung ca. $\pm 3,5\%$; 15,38% H_2O ergeben einen TP von $54,5^\circ$; 15,69% einen TP von $54,7^\circ$, was einer Taupunktabweichung von ca. $\pm 0,1^\circ$ entspricht.

Wie aus dieser Fehlerbetrachtung zu ersehen ist, hat sich das Gleichgewicht durch die Verwendung der gefundenen Extremwerte der Gleichgewichtskonstante nicht wesentlich ver-

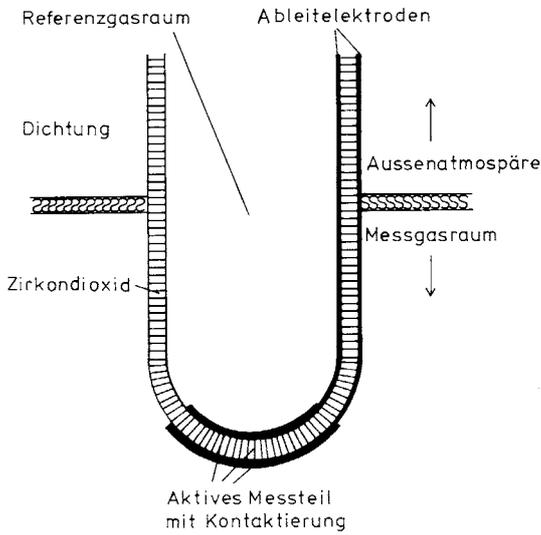
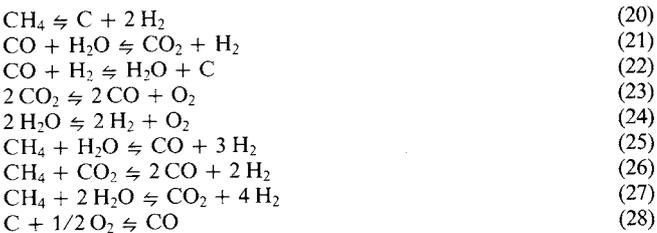


Bild 2. Meßprinzip einer Sauerstoffmeßzelle

ändert. Wird nun ein bei Härtetemperatur ermittelter Wert der Gleichgewichtskonstante verwendet, erhöht sich lediglich die Rechengenauigkeit.

Bei Gasaufkohlungsanlagen, die mit Erdgas oder Propan als Basisstoffe betrieben werden, können aufgrund der Stöchiometrie folgende Gleichungen aufgestellt werden, die aber im Gleichgewicht alle ihre Gültigkeit besitzen müssen.



$$\begin{aligned} \log K_5 &= -4768/T + 5,77 [9] & (20a) \\ \log K_6 &= 1725/T - 1,59 [2] & (21a) \\ \log K_7 &= 7008/T - 7,451 [3] & (22a) \\ \log K_8 &= -29387/T + 9,06 [8] & (23a) \\ \log K_9 &= -26064/T + 5,902 [8] & (24a) \\ \log K_{10} &= -11914/T + 13,48 & (25a) \\ \log K_{11} &= -13544/T + 14,99 & (26a) \\ \log K_{12} &= -10220/T + 11,8 & (27a) \\ \log K_{13} &= 5727/T - 4,657 [3] & (28a) \end{aligned}$$

Bei der Berechnung des Gesamtgleichgewichtes werden nun diese Gleichungen algebraisch nach den Gesetzen der Substitutions-, der Additions- oder Gleichsetzungsmethode miteinander verarbeitet, bis die interessierenden Komponenten expliziert sind. Es sei erwähnt, daß

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{1}{K_9} \quad (29)$$

und

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{1}{K_8} \quad (30)$$

zu

$$\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_6 = \frac{K_8}{K_9} \quad (31)$$

zusammenzufügen ist, woraus die Wassergasgleichgewichtskonstante entsteht.

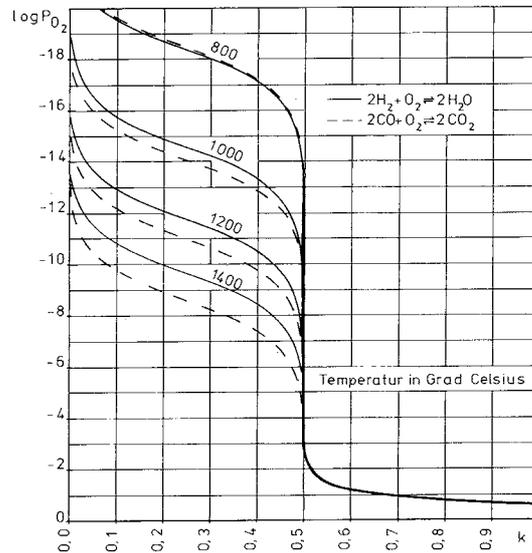


Bild 3. Resultierender Sauerstoffpartialdruck einer isochoren Reaktion bei verschiedenen Temperaturen, ausgehend von einem Stoffmengenverhältnis

$$k = \frac{\delta_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{H}_2}} \text{ bzw. } k = \frac{\delta_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{CO}}}$$

Hinweis: Eine Umkehrung der Reaktionsgleichungen bewirkt für K_i eine Umwandlung in $1/K_i$, was mit einer Vorzeicheninverteilung der Zahlenfaktoren bei Gleichungen zu $\log K_i$ gleichzusetzen ist.

3 Kohlenstoffaktivität

Im Phasendiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff [2, 9] sind die Isoaktivitätslinien der Kohlenstoffaktivität dem gelösten Kohlenstoff im Eisen, bei den entsprechenden Temperaturen, unter Berücksichtigung der Existenzbereiche der verschiedenen Eisenmodifikationen zugeordnet.

Der hier untersuchte Bereich liegt im Gebiet der γ -Phase, dem sogenannten Austenitbereich. Den mathematischen Zusammenhang zwischen Temperatur, Kohlenstoffaktivität und gelöstem Kohlenstoff kann man verschiedenen Arbeiten entnehmen. Der hier verwendete lautet [6]:

$$a_c = e^{\frac{10500 - 3,95 T + T \left(R \ln \frac{\%C/12}{\%C/12 + (100 - \%C)/55,85} + 15,4 \frac{\%C/12}{\%C/12 + (100 - \%C)/55,85} \right)}{R T}} \quad (32)$$

wobei a_c die Kohlenstoffaktivität und R die allgemeine oder molare Gaskonstante 1,98585 cal/mol K sind.

Dieser Zusammenhang gilt für das reine Fe-C-System. Werden dem Fe-System noch weitere Stoffe, sog. Legierungsbestandteile zugegeben, so wird infolge interatomarer Wechselwirkungen die Kohlenstoffaktivität beeinflusst. Es gibt Elemente, die die Aktivität erhöhen, und Elemente, die die Aktivität reduzieren.

Die Beziehung zwischen aktivitätserhöhenden und -senkenden Elementen kann aus der Ordnungszahl der Elemente im periodischen System bzw. ihrer Valenzen entnommen werden. So senken die höherwertigen Elemente, wie Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Wolfram usw. und erhöhen die Elemente mit niedrigerer Wertigkeit, wie Nickel, Silicium, Kobalt usw. die Kohlenstoffaktivität. Es kann also bei entsprechend legierten Stählen bei gleicher Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffaktivität zu einem höheren bzw. niedrigeren Kohlenstoffpegel als im reinen Fe-C-System führen.

Aus [2, 6] ist der Zusammenhang bekannt:

$$c_{P_L} = 10 (\log c_p - 0,055\%Si - 0,013\%Mn - 0,04\%Cr + 0,014\%Ni - 0,013\%Mo) \quad (33)$$

wobei c_{P_L} der Kohlenstoffpegel des legierten Systems und c_p der Kohlenstoffpegel des reinen Fe-C-Systems ist.

4 Sauerstoffmeßzelle Meßprinzip

Bild 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau und Bild 3 die Kennlinie einer Meßzelle. Der Elektrolyt der Meßzelle besteht aus Zirkondioxid, die Elektroden aus Platin. Die Abdichtung des Meßgasraumes gegenüber der Außenatmosphäre wird zweckmäßigerweise gleich mit Einschraubgewinde oder Einbaufansch versehen, und zwar derart, daß ein Schutzrohr über die gesamte Einbaulänge des Meßrohres bereits integriert ist. Im Innenraum des Meßrohres wird ein Thermoelement angeordnet, um die Körpertemperatur, die gemäß EMK-Gleichung (43) wirksam wird, zu erfassen. Durch diese Anordnung werden Temperaturmeßfehler infolge Strahlungseinwirkung eliminiert.

Der aus Zirkondioxid bestehende Elektrolyt wird bei der Herstellung mit Legierungszusätzen versehen, die die physikalischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen. So kann beispielsweise ein Temperaturgradient von mehreren hundert Grad pro Minute ohne Probleme hingenommen werden. Auf die Messung von Sauerstoffpartialdrücken in Flammenspitzen bei intermittierendem Betrieb von Wärmeerzeugern sei besonders hingewiesen.

Mit Hilfe elektrochemischer Zellen ist es möglich, thermodynamisch berechnete Werte der freien Reaktionsenthalpie zu messen. Recht einfach sind diese Prozesse bei einer Sauerstoffmeßzelle. Allgemein gilt:

Elektrolyse erfolgt unter Aufwendung elektrischer Energie. Die erforderliche Spannung muß größer als die entgegengerichtete Zellenspannung sein. Ist sie jedoch kleiner, so laufen alle Elektrodenprozesse in umgekehrter Richtung ab. Ist diese entgegengerichtete Spannung gleich Null, arbeitet die Zelle als galvanische Zelle, deren gelieferte elektrische Energie mit der freien Reaktionsenthalpie in Bezug tritt. Die an den Elektroden auftretende Spannung wird elektromotorische Kraft, EMK, genannt. Der Aufbau einer Zelle sieht im wesentlichen zwei Elektroden und einen Elektrolyten vor.

Im vorliegenden Fall der Sauerstoffmeßzelle besteht der Elektrolyt nicht aus einer wäßrigen Lösung oder gallertartigen Masse, sondern aus Keramik, nämlich stabilisiertem Zirkondioxid. Dieser Werkstoff besitzt innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches, der von der Dotierung des Werkstoffes abhängig ist, die Fähigkeit, Leerstellen in seinem Kristallgitter mit Sauerstoffionen aufzufüllen. An den Elektroden bilden Sauerstoffmoleküle Ionen.

Ionen sind nach außen elektrisch geladene Atome. Sauerstoff ist in der Tafel des Periodensystems der Elemente als 8. Element in der 6. Hauptgruppe zu finden. Dies bedeutet, daß sich bei Sauerstoff acht Elektronen, davon sechs in der 2. Elektronenschale bzw. orbital befinden. Um aber gesättigt zu sein, würden zwei Elektronen fehlen. Diese Defektelektronen werden aus dem Kontaktierungsmaterial bezogen und geben die sog. Ionenladungszahl z an. Sie bedeutet genau die Zahl der Äquivalentladungen, die das betreffende Gasmolekül in seine Ionen überführt.

Die Aktivität der Ionen ist ein Maß für die erzeugte elektrische Spannung der Zelle. Um dies zu verdeutlichen, wird eine Ableitung von der freien Enthalpie zur elektrischen Potentialdifferenz durchgeführt.

Energie ist gleichbedeutend mit elektrischer Arbeit und als Spannung mal Ladung definiert. Werden bei der Reaktion je

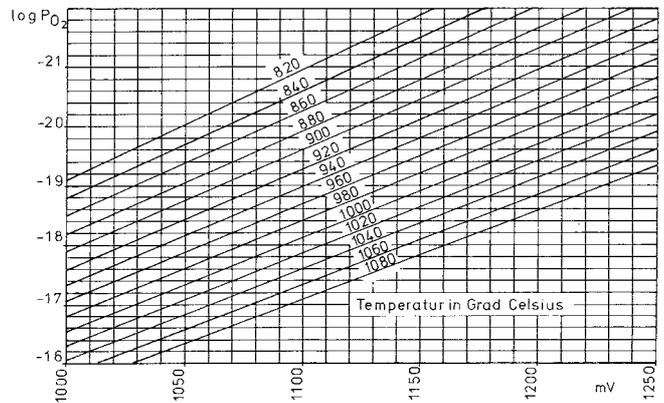


Bild 4. Umrechnungsdiagramm EMK der Meßzelle zu Logarithmus Sauerstoffpartialdruck bei verschiedenen Temperaturen

molearen Formelumsatz $n \cdot N_A$ Elektronen ausgetauscht, so beträgt die vom System reversibel geleistete Arbeit

$$\Delta E_{el} = n \cdot N_A e \Delta EMK \quad (34)$$

Da die Faradaykonstante $F = N_A e = 96493 \text{ As/mol}$ definiert ist, folgt:

$$- \Delta G = nF \Delta E_{el} \quad (35)$$

ΔE_{el} entspricht ΔEMK

Weiterhin ist definiert:

$$\Delta G = - RT \cdot \ln a \quad (a = \text{Aktivität}) \quad (36)$$

($R =$ allgemeine Gaskonstante mit $8,3143 \text{ J/mol K}$).

Betrachtet man nun beide Seiten des Elektrolyten getrennt, so ergeben sich zwei Gleichungen, die zusammengefaßt werden können.

$$\Delta G_1 = - RT \ln a_1 \quad (37)$$

$$\Delta G_2 = - RT \ln a_2 \quad (38)$$

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (39)$$

$$\Delta G = - RT (\ln a_1 - \ln a_2) = - RT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (40)$$

$$\text{Da EMK} = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (41)$$

und Ionenladungszahl $z = 4$ ergibt sich

$$\text{EMK} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (42)$$

$$\text{oder EMK} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_1(\text{Luft})}{P_2(\text{Meßgas})} \quad (43)$$

Beispiel: Sauerstoffpartialdruck des Meßgases 10^{-20} bar, Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsluft $0,20946$ bar, Temperatur 960°C

$$\Delta G_1 = - RT \ln 0,20946 = 16025 \text{ J/mol aus (37)}, \Delta G_2 = - RT \ln 10^{-20} = 472100 \text{ J/mol aus (38)}, \Delta G = - 456075 \text{ J/mol aus (39)}, \text{EMK} = - \frac{456075}{4 \cdot 96493} = 1,181 \text{ V aus (41)}.$$

Die Einheiten ergeben sich aus der Definition.

$$V (\text{Volt}) = \frac{W (\text{Watt})}{A (\text{Ampere})}; 1 \text{ J} = 1 \text{ Ws}; F = 96493 \text{ As/mol}; R = 8,3143 \text{ J/mol K}$$

Tabelle 4. Gleichgewichtskonstante $k_{(1273)}$ aus Bildern 5 bis 11 abgelesener Partialdrücke, eingesetzt ins Massenwirkungsgesetz im Vergleich zu berechneten nach $\log k_i = \Delta_R H(T)/T + \Delta_R S^\circ(T)$ und Literatur [4] bei $a_c = 0.55$

MWG	aus $\log k_i$, $i = \{4, \dots, 13\}$ berechneter Wert	[4]
aus (3) $\frac{P_{CO_2} \cdot a_c}{P_{CO}^2} \rightarrow 6,97 \cdot 10^{-3}$	aus (7) $7,1 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$
aus (20) $\frac{P_{H_2}^2 \cdot a_c}{P_{CH_4}} \rightarrow 107$	aus (20 a) 105,8	106
aus (22) $\frac{P_{H_2}^2 \cdot a_c}{P_{CO} \cdot P_{H_2}} \rightarrow 0,0114$	aus (22 a) 0,0113	-
aus (23) $\frac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{CO_2}^2} \rightarrow 7,44 \cdot 10^{-15}$	aus (23 a) $9,4 \cdot 10^{-15}$	$7,74 \cdot 10^{-15}$
aus (24) $\frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} \rightarrow 2,85 \cdot 10^{-15}$	aus (24 a) $2,67 \cdot 10^{-15}$	$2,42 \cdot 10^{-15}$
aus (25) $\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \rightarrow 9516$	aus (25 a) 13213	8280 bei 1000°C 12600 bei 1025°C
aus (26) $\frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}} \rightarrow 15359$	aus (26 a) 22416	14800 bei 1000°C 23800 bei 1025°C
aus (27) $\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \rightarrow 5896$	aus (27 a) 5911	-
aus (28) $\frac{P_{CO}}{P_{O_2}^2 \cdot a_c} \rightarrow 1,7 \cdot 10^9$	aus (28 a) $1,4 \cdot 10^9$	-

Aus (43) ergibt sich nach Einsetzen der numerischen Werte

$$EMK = \frac{8,3143 \cdot 1233}{4 \cdot 96493} \cdot \ln \frac{0,20946}{10^{-20}} = 1,181 \text{ V}$$

(vgl. Bild 4).

5 Rechenprobe

Versucht man einmal, aus den Bildern aufgezeichnete Werte bei 1000°C und 1 Gew.-% Kohlenstoff abzulesen, so erhält man für

CO = 23,5%	aus Bild 8
H ₂ = 31,2%	aus Bild 7
TP = - 16 Grad	aus Bild 9 – aus Tabellenbuch
CO ₂ = 0,07%	aus Bild 5 [4] oder (45) wurden
CH ₄ = 0,05%	aus Bild 6 0,15% H ₂ O ermittelt
log P _{O₂} = - 19,18	aus Bild 10

1 Gew.-% C entspricht, wie aus (32) zu berechnen ist, 0,55 a_c. Setzt man diese Werte in den Ansatz des Massenwirkungsgesetzes, so erhält man unter Berücksichtigung, daß bei hetero-

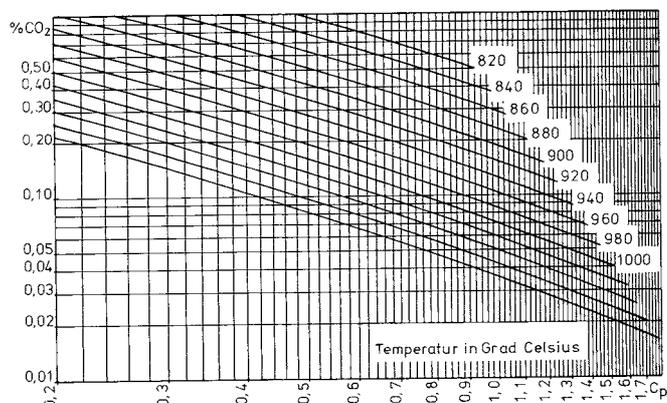


Bild 5. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit des CO₂-Gehaltes bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

genen Systemen im MWG Bodenkörper, wie z. B. Kohlenstoff, nicht aufgeführt werden, wohl aber deren Aktivität, Werte, die zum Vergleich in Tabelle 4 genannt sind.

Diese Tabelle zeigt die doch recht genau mit den Rechenwerten übereinstimmenden Ergebnisse, obwohl die Analysenwerte nur optisch interpoliert den Bildern 5 bis 11 entnommen sind. Dies stimmt mit der bereits beschriebenen ungenauen Zahlenauswahl der Entropie und Enthalpiewerte ebenso überein.

6 Praktische Versuche

Um zu verdeutlichen, wie die vorgenannten Ausführungen auf praktische Anwendungen zu übertragen sind, wurden diverse Versuche durchgeführt. Hierzu hat sich eine Anlage³ besonders geeignet, wo die Gaskomponenten CO, CO₂, H₂, Taupunkt, CH₄, P_{O₂} und berechneter C-Pegel zeitsynchron gemessen und schließlich in Bezug dazu der mittlere C-Pegel durch mehrere Methoden, wie Folienwägung, naßchemische Analyse und Leitwertmessung bestimmt werden konnte.

Ein weiteres Positivum dieser Anlagenwahl bestand in der notwendigen Tatsache, ausschließlich eine Endoatmosphäre über Methanol-Stickstoff erzeugen zu müssen. Die resultierenden Abweichungen gegenüber der klassischen Endogaserzeugung sind aus Tabelle 5 als Korrekturfaktoren ausgewiesen. Dieser Faktor α , der entsteht, weil der Wasserstoffanteil aus Methanol-Stickstoff erzeugtem Endogas, mit ξ indiziert, größer als der des klassischen Endogases, mit ψ indiziert, ist, erzwingt wiederum einen Wasserpartialdruck nach den beschriebenen thermodynamischen Beziehungen. Er bildet sich aus dem Verhältnis des maximalen Wasserstoffgehaltes des N₂-CH₃OH erzeugten Trägergases und dem maximalen Wasserstoffgehalt des klassischen Endogases und wird beziffert zu

$$\alpha = \frac{H_2 \xi_{\max}}{H_2 \psi_{\max}} = 1.49 \quad (44)$$

Ferner zeigte sich auch, daß die kontinuierliche Erfassung des Wassergehaltes bzw. des Taupunktes die größten meßtechnischen Schwierigkeiten bereitete. Nach dieser Erkenntnis wurden drei verschiedene Taupunktgeräte mit unterschiedlichen Meßprinzipien verwendet. Alle Geräte waren voll funktionsfähig und nach den Vorschriften der jeweiligen Hersteller abgeglichen. Der exakte Taupunkt wurde jedoch während der Versuche von keinem der Geräte angezeigt, nicht zuletzt deshalb, weil es für Taupunktmesser kein definiertes Eichgas gibt!

³ Forschungszentrum der LINDE AG

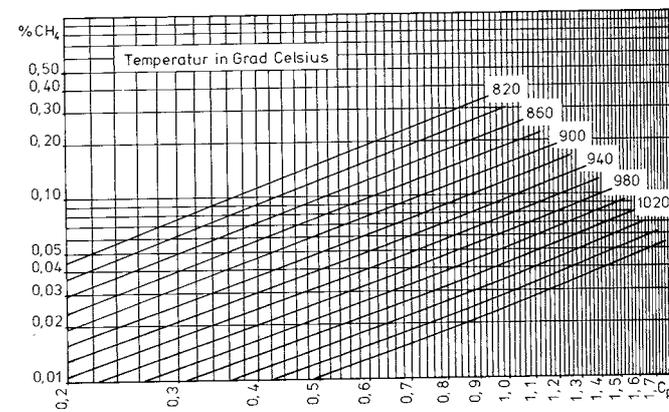


Bild 6. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit des CH₄-Gehaltes bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

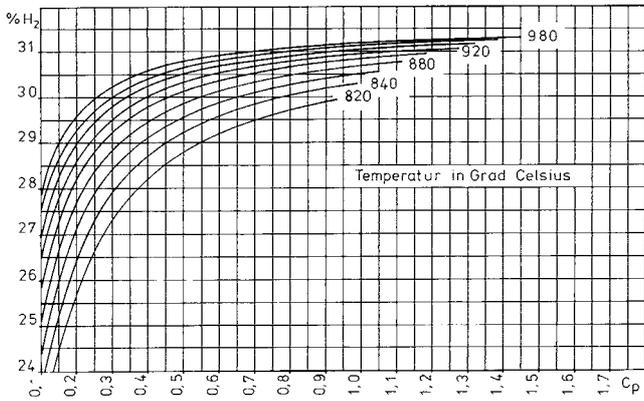


Bild 7. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit des H₂-Gehaltes bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

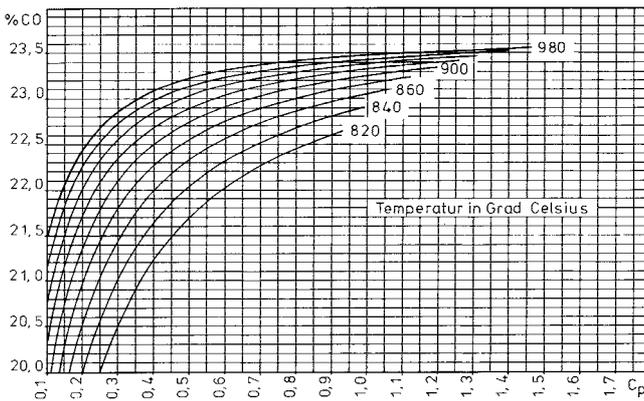


Bild 8. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit des CO-Gehaltes bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

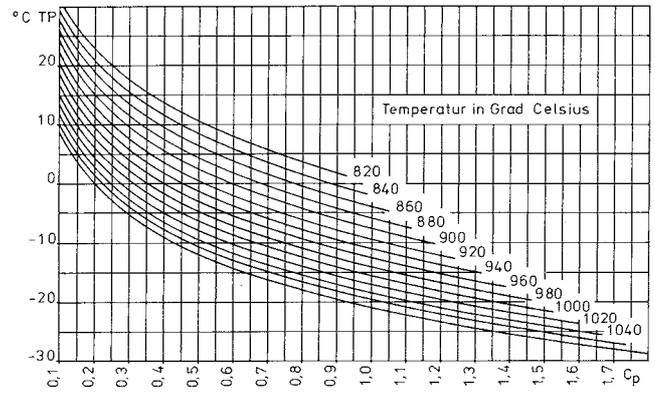


Bild 9. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit des Taupunktes bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

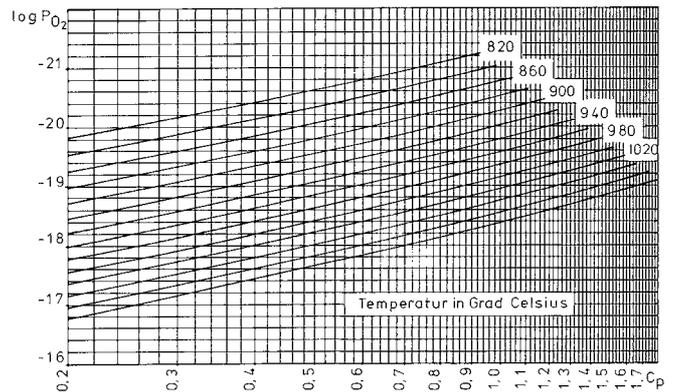


Bild 10. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit des Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

Im folgenden sei das Entstehen der Tabelle 5 erklärt. Davon ausgehend, CO-, CO₂- und Folienwerte seien „richtige“ Meßwerte wurden die Konstanten k_H nach (24) und k_C nach (25), beide k = f(T), ermittelt. Nach Gleichung (30) errechnet sich ein P_{O₂} und mit Gleichung (43) eine entsprechende Spannung, Index R, der Meßzelle. Aus dem Sauerstoffpartialdruck und dem als ebenfalls „richtig“ betrachteten Analysewert für H₂ kann nach Gleichung (29) der Wasserpartialdruck P_{H₂O_R} und mit (45) der Taupunkt TP_R berechnet werden, da, wie schon erwähnt, ein „richtiger“ Taupunktmeßwert nicht vorlag.

Die Tabelle ist in Meßblöcke A–F eingeteilt. In Zeile 1 sind jeweils die gemessenen Werte eingetragen, in Zeile 2 jene aus den Bildern 5–11 und in Zeile 3 die α-Faktoren bzw. Differenzen. Die Wasserpartialdrücke $\frac{P_{H_2O\xi}}{P_{H_2O\psi}}$ sind durch den linearen Faktor α miteinander verbunden. Dagegen ist TP_ξ – TP_ψ = ΔTP stark druckabhängig, wie man leicht einsieht, wenn aus

$$\log P_{H_2O} = \frac{-5605.58}{T} - 26.27 \log T + 82.307 \quad (45)$$

der Differentialquotient $\frac{dT}{d \log P}$ gebildet wird. Ungeachtet dessen kann die Zuordnung zweier Taupunktmeßer mit konstantem Fehler als Parallelverschiebung wieder linearen Charakter annehmen, wie Δ_ATP in Tabelle 5 verdeutlicht.

Warum der CH₄-Gehalt nicht nur um den Faktor 1.49², sondern wesentlich weiter differiert, wurde nicht weiter untersucht. Die Abweichung möge auch in den kinetischen Bedingungen im Ofen zu suchen sein. Ein besonderes technisches Interesse an der Klärung dieser Frage liegt in diesem Zusam-

menhang nicht vor, weil der Methangehalt zur Steuerung des C-Pegels keine praktische Bedeutung hat.

Die Abweichung der gemessenen Zellenspannung von den theoretischen Werten ist in Ofenkonstruktionen, Gasverteilungen im Ofen und in Materialien, die das Aufkohlungsgas berührt, zu suchen, und – da ofenspezifisch – als feste Ofenkorrektur für die jeweilige Anlage abgleichbar.

Insbesondere bei Mischatmosphären, bei denen der CO_{max}-Gehalt ungewollt variieren kann, ist eine CO₂-Messung, wie aus Meßbeispiel B und D ersichtlich, nicht eindeutig als C-Pegelindikation heranzuziehen, wogegen die Sauerstoffmeßzelle hier eindeutig dem C-Pegel zuordnungsfähig ist.

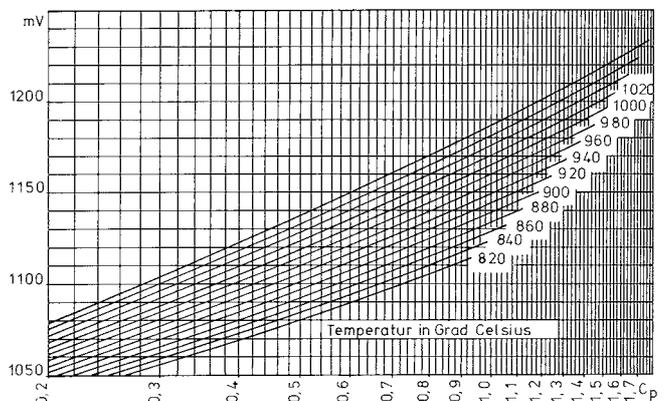


Bild 11. C-Pegel von unlegiertem Stahl in Abhängigkeit der EMK der Sauerstoff-Meßzelle bei verschiedenen Temperaturen und Normaldruck. Schutzgas aus Propan; Kohlengas: Propan

Tabelle 5. Verschiedene Komponenten einer Gasaufkohlungsanlage im Vergleich zwischen Theorie und Praxis

	CO %	CO ₂ %	CH ₄ %	TP _{mess} °C	TP _R °C	P _{H₂O_R} mb	H ₂ %	EMK mV	C _p Gew.-%	Folie Gew.-%	θ °C
A	22.5	0.36	0.18	4.7	7.6	10.4	44	1081	0.33	0.48	926
	22.8	0.33	0.04		0	6	30.2	1100	0.48		925
			4.5 _F	Δ _A 2.8	Δ7.6	1.67 _F	1.45 _F	1095 _R			
B	23	0.16	0.4	-6.9	-3.8	4.46	45	1136	0.81	0.92	926
	23.2	0.17	0.1		-9.2	2.8	30.7	1141	0.92		925
			4.0 _F	Δ _A 3.1	Δ5.4	1.59 _F	1.46 _F	1138 _R			
C	23	0.105	0.72	-11.4	-8.4	2.99	46	1159	1.16	1.2	926
	23.3	0.106	0.14		-13	2	31	1160	1.2		925
			5.14 _F	Δ _A 3	Δ4.6	1.49 _F	1.48 _F	1160 _R			
D	23.6	0.14	0.53	-7.8	-4.9	4.06	46	1143	0.93	1.05	926
	23.3	0.15	0.1		-9	2.8	30.9	1144	0.95		925
			5.3 _F	Δ _A 2.9	Δ4.1	1.45 _F	1.48 _F	1147 _R			
E	20.9	0.44	0.2	7.2	10.3	12.5	43	1085	0.38	0.44	900
	22.7	0.48	0.05		4	8	29.9	1090	0.44		900
			4.0 _F	Δ _A 3.1	Δ6.3	1.56 _F	1.44 _F	1090 _R			
F	23	0.48	0.22	8.5	11.5	13.5	47	1088	0.4	0.44	900
	22.7	0.48	0.05		4.5	8	29.7	1090	0.44		900
			4.4 _F	Δ _A 3	Δ7	1.68 _F	1.58 _F	1091 _R			

Δ_ATP = TP_{mess} - TP_R; Block A-F, Zeile 1: Meßwerte, Zeile 2: Tabellenwerte, Zeile 3: Faktoren, Differenz

7 Erläuterungen zu den Diagrammen

Es wurde bei der Erstellung der Berechnungen vorausgesetzt, daß stabiles chemisches und thermisches Gleichgewicht herrscht. Bezüglich des Kohlenstoffgehaltes im Stahl wurde angenommen, daß genügend Zeit zur Verfügung stand, um vollständigen Kohlenstoffpotentialausgleich zwischen Werkstück und Gasumgebung zu erhalten (Prinzip der Folienmessung).

Auf Erläuterungen zu Überkohlung, Potentialdifferenz zwischen Metall und Gasumgebung, resultierender Randkohlenstoffgehalt, Diffusionsgeschwindigkeit, Diffusionstiefe, Kohlenstoffgefälle zwischen Rand und Kernzone wurde bewußt verzichtet.

Jedoch wurden mit Computerhilfe einige Beziehungen, insbesondere CO₂-C_p, H₂O-C_p, TP-C_p in mehreren Ausführungen berechnet und graphisch dargestellt, wobei jedesmal die Darstellungsweise geändert wurde. Unter anderem wurden doppelt lineare, doppelt logarithmische und linear logarithmische Maßstäbe gewählt. Es sollte dadurch, wie auch durch Änderung des Meßbereiches veranschaulicht werden, wie stark die einzelnen Graphen auf Grund einer Änderung der Achsenmaßstäbe beeinflußt werden.

So verläuft beispielsweise die Beziehung „C-Pegel in Abhängigkeit des CO₂-Gehaltes bei verschiedenen Temperaturen“ im doppelt linearen System stark gekrümmt, wobei sich mit steigender Temperatur die asymptotische Annäherung an die X-Achse verstärkt. Hierdurch kann eine Beurteilung über die geforderte Genauigkeit eines CO₂-Meßgerätes abgegeben werden, dessen Meßprinzip lineares Verhalten zeigt, insbesondere dann, wenn der Meßbereich 0-1% CO₂ bei einem Arbeitsbereich von 0,2 bis 1,8% C beträgt.

Im doppelt logarithmischen Diagramm, wie Bild 5, bilden die dann leicht gekrümmten Isothermen ein anschauliches und übersichtliches Funktionsbild, das ein dazu erwünschtes logarithmisches Meßprinzip besonders deutlich hervorhebt.

Ein solcher logarithmischer Verlauf des Meßprinzipes wird durch die Sauerstoffzelle geboten, die gemäß der Gleichung (43) die Beziehung

$$\log P_{O_2} = - \left(0,6789 + \frac{EMK \cdot 20161}{T} \right) \quad (46)$$

und $\log P_{O_2} \sim EMK$

(47)

ableitet, und somit eine Spannung (EMK) gleicher Größenordnung je Dekade der isothermen Konzentrationsänderung abgibt.

Beispiel: Temperatur 735°C.

Bei einer Konzentrationsänderung von 10% O₂ auf 1% O₂ wird die EMK um 50 mV erhöht. Eine Partialdruckänderung von 10⁻²⁰ auf 10⁻²¹ bewirkt ebenfalls eine Änderung von 50 mV.

Da im Einsatzbereich der Gasaufkohlung der Aufkohlungsgehalt bzw. die Kohlenstoffaktivität über die Sauerstoffaktivität im System CO-CO₂-H₂-H₂O-CH₄ bestimmt wird, ergeben sich Sauerstoffpartialdrücke von 10⁻¹⁶ bis 10⁻²². Dieser Partialdruck wird, da er über einen so großen Bereich läuft, logarithmisch dargestellt und bewirkt über die EMK-Gleichung die daraus resultierende EMK der Sauerstoffmeßzelle. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß eine Temperaturänderung einerseits bei konstantem Partialdruckverhältnis die EMK ändert, andererseits sich aber das chemische Gleichgewicht, also das Partialdruckverhältnis ändert. Beide Temperatureinwirkungen sind nicht vergleichbar.

Weiterhin sollte bedacht werden, daß der durch das Gasgemisch erzeugte Sauerstoffpartialdruck eine EMK der Sauerstoffmeßzelle bewirkt, so daß die Maßeinheit des Sauerstoffpartialdruckes als gleichwertige Größe neben Kohlendioxid, Taupunkt, Methangehalt usw. steht. Vergleichbar wird die Thermospannung eines Thermoelements nicht als Millivolt-signal gewertet, sondern die Maßeinheit der Temperatur, die die EMK erzeugt.

Daher ist es zweckmäßig, die Sauerstoffzelle als Meßumformer anzusehen, der in Abhängigkeit von Zelltemperatur und Sauerstoffpartialdruck ein technisch leicht zu verarbeitendes Signal, eine elektrische Spannung, abgibt. Diese Spannung, die gemäß Gleichung (47) dem Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes proportional ist, erlaubt es, problemlos mittels Kabel einem elektronischen Verarbeitungsgerät zugeführt zu werden, das dann zusammen mit der aktuellen Temperatur den C-Pegel als Ausgangsgröße erzeugt.

In einer weiteren Simulation, wo ab 0,6 Gew.-% C ein Druckanstieg provoziert wurde, war zu erkennen, daß ein üblicher

Herdruck praktisch keinen Einfluß auf den C-Pegel ausübt. Die Schwankungen des CO bzw. H₂-Gehaltes belaufen sich auf 0,1% bei einer Druckänderung von 10 mbar.

Bei zusätzlichen Berechnungen wurde ein Rußausfall von 2 Gew.-% simuliert, worauf der C-Pegel bei konstantem Sauerstoffpotential gesenkt wurde. Die angegebene Menge von 2 Gew.-% bezieht sich auf das Gasgewicht des stickstofffreien Aufkohlungsgases.

Durch diese Aussagen wird verdeutlicht, daß Rußausfall – ob im Generator oder Ofen – bei einer Sauerstoff- oder C-Pegel-Regelung sowohl für die Aggregate als auch für den gewünschten C-Pegel im Stahl stets nachteilig ist.

Bemerkenswert ist, daß die Tendenz, die bei Rußausfall und Propanbegasung auftritt, die gleiche Richtung aufweist, wie wenn ohne Rußausfall von vornherein Methan als Aufkohlungsgas benutzt worden wäre.

8 Zusammenfassung

Die Entwicklung der letzten Jahre erzielte besondere Fortschritte bei der Herstellung von thermoschockunempfindlichen Zirkondioxidsonden, die sich zur Regelung von Gasatmosphären von Auf- und Entkohlungsanlagen sichtlich anbieten.

Die gegenüber herkömmlichen Meßverfahren erhöhte Meßgenauigkeit, Ansprechgeschwindigkeit und Meßauflösung ermöglichen den Aufbau einfacherer und übersichtlicherer Regelkreise. Die Wartungsfreiheit der Meßzellen, die Reproduzierbarkeit der Meßwerte und nicht zuletzt die Reproduzierbarkeit der Meßwerte unterschiedlicher Meßzellen werden den breiten Einsatz von Sauerstoffmeßzellen in Aufkohlungsatmosphären beschleunigen.

Schrifttum

1. DÁNS LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1 und 2, Springer Verlag, 1967.
2. Benninghoff, H.: Wärmebehandlung Bau- und Werkzeugstähle. Baseler Buchverlag, 1979.
3. Neumann, F.: Der Potentialbegriff und seine Aussage im Rahmen thermochemischer Prozesse. Härtereit-Tech. Mitt. 33 (1978) S. 192–201.
4. Schutz- und Reaktionsgase. Taschenbuch der LOI Industrieofenanlagen GmbH, 1978.
5. Nassheuer, J.: Industrieofenbau: Schutzgas Taschenbuch. Vulkan Verlag, 1974.
6. Wüning, J.: Gasaufkohlungsverfahren. Z. f. wirtschaftl. Fertigung. 65 (1970) 9, S. 456–464.
7. Neumann, F.: Metallurgische Gesichtspunkte zur Prozeßkontrolle bei der Gasaufkohlung von Stahl. Härtereit-Tech. Mitt. 30 (1975) S. 12–20.
8. Möbius, H. H.: Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten. Z. f. physik. Chemie 230 (1964) S. 396 ff.
9. Eckstein, H. (Herausg.): Technologie der Wärmebehandlung von Stahl. VEB-Verlag Leipzig, 1976. (6401 A)

METROTEC GmbH
Heinkelstr. 12
D-73230 Kirchheim
Tel.: 07021-862173
Fax: 07021-862175

Sonderdruck aus „Härtereit-technische Mitteilungen“ · 39. Jahrgang 1984 · Heft 5

Alle Rechte, auch die des Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe und der Übersetzung dieses Sonderdrucks, behält sich der Verlag vor.
CARL HANSER VERLAG, KOLBERGERSTRASSE 22, 8000 MÜNCHEN 86