Graphithartfilze für die Wärmedämmung von Vakuumöfen – Vergleichende Bewertung der Entgasung

Die Vakuumwärmebehandlung stellt eine attraktive Alternative für das Härten und Vergüten von Bauteilen dar. Die Kombination mit einer Gasabschreckung ermöglicht die Fertigung von Bauteilen, die die Wärmebehandlungsanlage mit einer sauberen, metallisch blanken Oberfläche verlassen. Diese Verfahren werden meist im Feinvakuum bei Drücken bis 10^{-3} mbar durchgeführt. Wenn die Wärmebehandlung mit einem Aufkohlungsvorgang kombiniert wird, werden kurzzeitig durch den gezielten Einlass eines kohlenstoffabgebenden Gases auch höhere Arbeitsdrücke eingestellt. Üblicherweise werden diese Verfahren in Öfen durchgeführt, deren Heizkammer im Wesentlichen aus Graphitwerkstoffen aufgebaut ist. Dabei können für die Bauteile Materialien verwendet werden, die aufgrund ihrer Rohstoffe, der Herstelltechnologie und der daraus entstehenden Struktur jeweils den spezifischen Anforderungen angepasst sind.

Für die Beheizung werden meist Bauteile aus Elektrographit oder aus kohlenstofffaserverstärktem Kohlenstoff (CFC – carbon-fibre reinforced carbon) verwendet. Mechanisch belastetete Bauteile werden ebenfalls aus diesen Werkstoffen hergestellt. Als Wärmedämmung kommen Graphitfilze zum Einsatz. Meist werden sogenannte Hartfilze verwendet. Hartfilze zeichnen sich u. a. dadurch aus, dass sie strukturell formbeständig sind. Dies macht sie für den Ofenbau attraktiv als selbsttragende Strukturen. Ausgangsmaterialien für Hartfilze sind u. a. Polyacrylnitril- (PAN-) und Pechfasern sowie Rayon mit Viskose als Ausgangsstoff. Diese Fasern werden mit Phenolharz gebunden. Neben den faserförmigen Ausgangsstoffen können die Hartfilze auch aus nachverdichtetem Weichfilz hergestellt werden. Fallweise werden die Filze mit Graphitfolie oder CFC-Komponenten laminiert. Diese dichteren Teile dienen u. a. als Verschleißschutz und Konvektionsbremse [1]. Entgasungen der Wärmedämmung können die Qualität des Vakuums und damit unter Umständen die Sauberkeit der Vakuumkammer des Ofens und die Produktqualität der zu behandelnden Bauteile beeinträchtigen.

In der hier vorgestellten Arbeit wird die Entgasung von Proben im Anlieferungszustand untersucht. Ziel der Entwicklungsarbeiten ist die Definition eines Versuchsablaufes, durch den Hartfilzproben nach ihrem Entgasungsverhalten hinsichtlich der Verwendbarkeit in Vakuumofenprozessen bewertet werden können. Dazu werden diese Proben unter Vakuum definierten Temperaturzyklen in einem Hochtemperaturofen unterzogen, der Verlauf von Temperatur und Druck über der Zeit wird aufgezeichnet. Zusätzlich werden Analysen des Ofenrestgases mittels Quadrupol-Massenspektrometer vorgenommen. Aus Druckverlauf und Restgasanalyse lassen sich Rückschlüsse auf die Qualität der Filze und für die Prozessführung der Öfen ziehen.

VERSUCHSANLAGE UND UNTERSUCHTE MATERIALIEN

Graphitfilze

Graphithartfilze werden durch eine Hochtemperaturbehandlung aus PAN-, Pech- oder Viskosefasern und Phenolharz hergestellt. Auch bereits thermisch hoch behandelte Werkstoffe wie Weichfilz werden in Kombination mit CFC-Schichten und/oder Graphitfolie durch Verkleben und Nachverdichten zu Hartfilzen mit speziell ausgeführten Bauteiloberflächen weiterverarbeitet. Allen Materialqualitäten ist gemeinsam, dass sie eine mindestens zweigeteilte thermische Behandlung durchlaufen müssen.

In einem ersten Prozess werden die Ausgangsstoffe carbonisiert (verkokt). Dabei erhöht sich der Kohlenstoffanteil im Material auf bis zu 98 %. Andere Elemente spalten sich ab und gehen in die Gasphase über. Fallweise schließen sich weitere Fertigungsschritte an, z. B. Laminierungen oder Imprägnierungen. **Bild 1**a zeigt eine Hartfilzprobe mit laminierter Graphitfolie und Bild 1b eine Probe ohne Oberflächenbeschichtung. Alle Materialien sind auf Viskose basierende Fasern. Besonders im Bild 1b ist eine Schichtstruktur des Hartfilzes erkennbar.

Bild 1c zeigt in einer REM-Aufnahme den Aufbau einer Hartfilzplatte mit der auflaminierten (geklebten) Folienschicht (o.) und den Fasern des Graphitfilzes (u.). Der Faserdurchmesser beträgt ungefähr 20 µm. Links ist ein „Schuss" zu sehen, mit dem die Filzplatten senkrecht zur horizontalen Ausrichtung der Fasern vernadelt werden. Bild 1d hat eine höhere Auflösung, oben ist wieder ein Stück Folie abgebildet. Rechts im Bild ist aufgebrochener Kleber mit einem Kanal erkennbar, aus dem bei der Probenpräparation eine Faser herausgezogen wurde.

Die endgültige Wärmebehandlung erfolgt dann bei extrem hohen Temperaturen oberhalb 2.000 °C. Diese sogenannte Graphitierung ist notwendig, um eine teilweise Umwandlung der amorphen

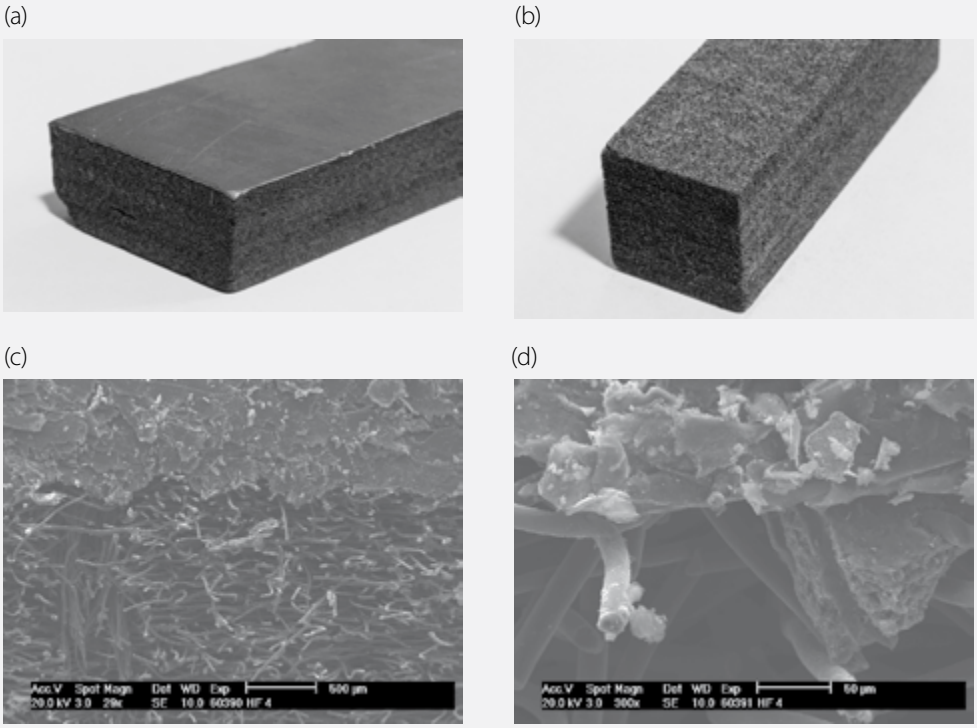

Bild 1: Hartfilzplatte (a) laminiert mit Graphitfolie, (b) ohne Oberflächenbeschichtung, (c) REM-Aufnahme des Materials mit Graphitfolie, (d) REM-Detailaufnahme der Klebestelle

Struktur des Kohlenstoffs in eine kristalline, graphitische Struktur zu erreichen. Außerdem werden dabei funktionelle Gruppen von der Werkstückoberfläche entfernt. Die Werkstoffe geben nach einer ordnungsgemäßen Graphitierung bei der Erstaufheizung nur noch moderate Gasmengen ab. Es ist daher möglich, diese Filze in Öfen für Vakuumprozesse bis zum Hochvakuum zu verwenden. Die Raten der Gasaufnahme der Oberfläche an Raumluft und die Gasabgabe während der Produktionszyklen sind akzeptabel klein.

Die Qualität der Filze wird durch die Maximaltemperatur der Graphitierung und die Dauer der Haltezeit dieser Temperatur auf das Material bestimmt. Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Gestaltung der Herstellungsprozesse stellt die geringe Wärmeleitfähigkeit der Filze dar. Daher werden lange Ausgleichs- und Haltezeiten für die thermischen Prozesse benötigt, was zu mehrtägigen Ofenreisen und damit hohen Fertigungskosten führt. Ungenügend thermisch behandelte Chargen weisen hohe Gasemissionen bei den ersten Zyklen während ihrer Nutzung in Öfen auf. Diese Emissionen können durch Niederschläge auf der wassergekühlten Ofenwand sichtbar werden.

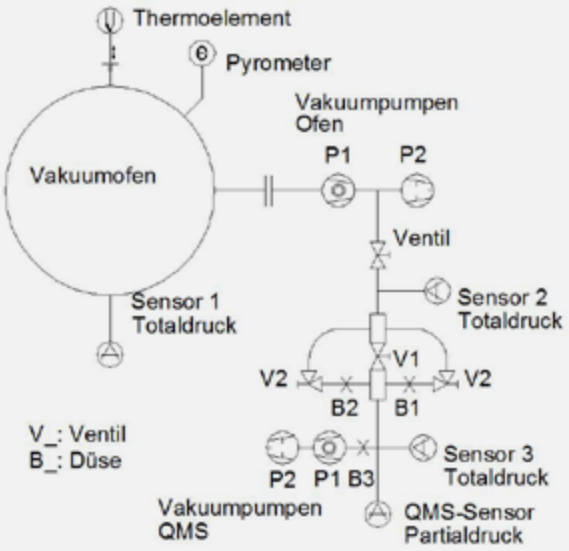

Bild 2: Schema des Versuchsaufbaus für die Restgasanalyse

Beschreibung der Versuchsanlage und des Versuchsablaufs

Die Entgasungsuntersuchungen werden in einem Vakuumofen mit einer komplett aus Graphitwerkstoffen bestehenden Heizkammer durchgeführt. Ein Schema des Messaufbaus zeigt **Bild 2**. Die maximale Arbeitstemperatur des Ofens liegt je nach Atmosphäre bei ca. 2.400 °C. Um eine genaue kontinuierliche Temperaturmessung zu ermöglichen, ist der Ofen mit einem Mantelthermoelement Typ K und einem Hochtemperaturpyrometer (Messbereich 850 °C bis 2.500 °C) ausgestattet. Bei Temperaturen über 1.000 °C muss das Thermoelement mittels einer hochva-

kuumdichten Schiebedurchführung aus dem Nutzraum des Ofens herausgezogen werden. In den Nutzraum des Ofens können Proben mit Abmessungen bis ca. 40 x 40 x 100 mm^3 eingebaut werden.

Der Ofen ist mit einem Regler mit integrierter Schreiberfunktion vom Typ Nanodac der Firma Eurotherm ausgestattet. Es können verschiedene Versuchsprogramme gefahren werden. Üblicherweise wird mit 10 K/min aufgeheizt. Es werden jeweils halbstündige Haltezeiten bei 400 °C, 1.000 °C und der Maximaltemperatur von 1.400 °C oder 1.600 °C durchgeführt. Diese Haltetemperaturen wurden gewählt, da bei ca. 400 °C die Oxidation des Kohlenstoffs durch Luftsauerstoff beginnt. Durch die Haltezeit wird der Totaldruck, der während des Aufheizens ansteigt, nochmal reduziert. Dadurch werden besser vergleichbare Bedingungen für die folgenden Versuchsabschnitte bei höheren Temperaturen geschaffen. Die Haltetemperaturen von 1.000 °C und 1.400 °C liegen etwa 50–100 K über häufig auftretenden Prozesstemperaturen in Vakuumöfen. Die Abkühlung ist frei.

Vor jeder Versuchsreihe wird der Ofen durch einen Reinigungszyklus mit der Maximaltemperatur von 1.600 °C konditioniert. Anschließend erfolgt eine Leerfahrt bis zur maximalen Temperatur der Materialtests von 1.000 °C oder 1.400 °C als Referenz für den Temperatur-Druck-Verlauf über die Zeit. Nachfolgend wird das gleiche Temperatur-Zeit-Programm mit einer Materialprobe durchgeführt. Die Abweichung des Drucks vom Referenzversuch sowie die Bestandteile der Restgasatmosphäre geben einen Hinweis auf die Qualität der eingesetzten Materialprobe.

Zur Interpretation von Massenspektren

Das Restgas im Vakuumofen wird mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers Transpector 2 der Firma Inficon qualitativ analysiert. Die Messung erfolgt bis zu einem Verhältnis der Molekülmasse (Nukleonenzahl) zur Anzahl der Elementarladungen von 100 u/e (u – Einheit der Nukleonenzahl, e – Anzahl der Elementarladungen). Die Gasteilchen des Restgases werden dabei durch Ionenstoß ionisiert. Die positiv geladenen Teilchen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Sie durchfliegen dann das aus zwei Polpaaren bestehende Trennsystem. Diese Polpaare werden mit einer Gleichspannung U mit überlagerter Wechselspannung V cos(ωt) verbunden. Dabei werden durch das Wechselfeld leichte Ionen aus dem Trennsystem herausbeschleunigt, während die Gleichspannung die schwereren Ionen zu den negativen Polen beschleunigt. Die Ionen werden dort neutralisiert. Durch Variation der Gleichspannung U und Nachführen der Wechselspannung V mit konstantem Verhältnis U / V werden die Stabilitätsbedingungen so geändert, dass nacheinander Ionen verschiedener Massenzahl das Trennsystem passieren können. Als Massenzahl wird die molare Masse der Verbindung oder des Elements geteilt durch die Anzahl der Elementarladungen bezeichnet. Für alle Gase oder Dämpfe existiert eine sogenannte Hauptmassenzahl. Bei diesem Masse-Ladungs-Verhältnis entsteht der höchste Ionenstrom dieser Verbindung oder dieses chemischen Elementes. Nebenmassenzahlen sind Masse-Ladungs-Verhältnisse, bei denen die Verbindung oder das Element einen kleineren Ionenstrom hervorruft.

Durch den Ionisationsvorgang werden die Gasmoleküle teilweise fragmentiert. Es entstehen Radikale, wobei die Verteilung der Bruchstücke Rückschlüsse auf die im Restgas ursprünglich auftretenden Gase zulässt. Häufige Fragmentierungen sind das Abtrennen einzelner Wasserstoffatome und das Aufbrechen von C-C-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen. Mehrfachionisationen, Rekombinationen der Radikale und das Auftreten unterschiedlicher Isotope einzelner Elemente müssen bei der Interpretation der Restgasspektren berücksichtigt werden. Ein klassisches Beispiel ist die Massenzahl 28 u/e. Hier werden sowohl Stickstoffmoleküle (N_2^+) als auch Kohlenmonoxid (CO^+) detektiert. Erst eine Betrachtung der Nebenmassenzahlen 14 für das doppelt ionisierte Stickstoffmolekül (N_2^{2+}) sowie 12 und 16 für die Bruchstückionen C^+ und O^+ ermöglicht die Unterscheidung der beiden Gasarten.

Eine Zuordnungstabelle der Massenzahlen zu den gebräuchlichsten Gasen und Dämpfen mit Haupt- und Nebenmassenzahlen gibt **Tabelle 1** wieder [2-6]. Die Literaturquellen widersprechen sich teilweise oder geben nicht für alle Verbindungen Bruchstückverteilungen an. Die Angaben der NIST-Datenbank [6] können als sehr zuverlässig angesehen werden, aber beispielsweise werden hier keine Intensitäten für sehr leichte Ionen angegeben.

Vorgänge im graphitischen Vakuumofen

Die Zusammensetzung des Restgases in elektrisch beheizten Vakuumöfen mit einer heißen Zone aus Graphit ändert sich mit der Prozesstemperatur. Im kalten Ofen ist Wasserdampf die dominierende Komponente. Die Luftbestandteile Stickstoff und Sauerstoff können aufgrund gewisser Leckagen ebenfalls nachgewiesen werden. Das Edelgas Argon, dessen Partialdruck in der Umgebungsluft bei rund 9 mbar (0,93 Vol.-%) liegt, kann im kalten Ofen am besten als Indikator für Luftlecks herangezogen werden.

Gase wie Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid wirken oxidierend auf Kohlenstoff [7]. Die Gleichungen (1)–(8) enthalten auch die Temperaturen, bei denen sie für die Vorgänge im Ofen relevant sind. Folgende Reaktionen können auftreten. Hinzu kommen homogene Folgereaktionen, wie z. B. die homogene Wassergas-Shiftreaktion (7).

$$xC + yO \rightleftarrows C_xO_y \quad \pm 0\,kJ \quad (< 450\,°C) \tag{1}$$

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \quad +394\,kJ \quad (< ca.800\,°C) \tag{2}$$

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO \quad +110\,kJ \quad (> 800\,°C) \tag{3}$$

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2 \quad +284\,kJ \tag{4}$$

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \quad -130\,kJ \quad (> \sim 750\,°C) \tag{5}$$

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \quad -170\,kJ \quad (> \sim 900\,°C) \tag{6}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad -40\,kJ \tag{7}$$

Wasserstoff hingegen reagiert mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise zu Methan.

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 \quad +75\,kJ \quad (> \sim 900\,°C) \tag{8}$$

Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe wird durch die bevorzugte Bildung von

Tabelle 1: Haupt- und Nebenmassenzahlen von häufig vorkommenden Gasen und Dämpfen [2–6]

Gas	Formel	Haupt- und Nebenmassenzahlen
Sauerstoff	O_2	**32**, 16
Stickstoff	N_2	**28**, 14, 29
Wasserstoff	H_2	**2**, 1
Argon	Ar	**40**, 20
Helium	He	**4**
Wasser(-dampf)	H_2O	**18**, 17, 1, 2, 16, 19
Kohlenmonoxid	CO	**28**, 12, 29, 14, 16
Kohlendioxid	CO_2	**44**, 16, 28, 12, 45
Methan	CH_4	**16**, 15, 14, 13, 12, 17
Ethan	C_2H_6	**28**, 13, 14, 15, 25, 26, 27, 29, 30
Propen	C_3H_6	**41**, 40, 27, 38, 15, 14, 25, 28
Propan	C_3H_8	**29**, 28, 27, 44, 41, 26, 15, 38, 26, 30, 14
Methanol	CH_3OH	**31**, 32, 29, 15, 30, 28, 14, 33, 7, 13
Ethanol	CH_3-CH_2OH	**31**, 45, 29, 27, 46, 43, 26, 30, 15, 42
Propanol	CH_3-CH_2-CH_2OH	**31**, 29, 27, 42, 59, 41, 60, 39, 28, 26
Isopropanol	CH_3-CHOH-CH_3	**45**, 43, 27, 29, 19, 15, 41, 31, 39, 42
Aceton	CH_3-CO-CH_3	**43**, 58, 15, 42, 27, 26, 39, 14, 29, 38
Benzol	C_6H_6	**78**, 77, 51, 50, 52, 39, 79, 74, 76, 38
Phenol	C_6H_5-OH	**94**, 66, 65, 39, 40, 38, 55, 63, 95, 50
Toluol	C_6H_5-CH_3	**91**, 92, 65, 39, 63, 51, 93, 50, 89, 62
Schwefelwasserstoff	H_2S	**34**, 32, 33, 36, 35
Schwefelmonoxid	SO	**48**, 32, 16
Schwefeldioxid	SO_2	**64**, 48, 32, 16
Schwefeltrioxid	SO_3	**80**, 64, 48, 32, 16
Carbonylsulfid	COS	**60**, 32, 16, 12

Methan stark unterdrückt. Erst bei Temperaturen oberhalb 1.700 °C werden in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen merkliche Mengen höherer Kohlenwasserstoffe gebildet [7].

Die hier genannten chemischen Reaktionen sind typische Gleichgewichtsreaktionen. Eine Erhöhung der Umgebungstemperatur verschiebt exotherme Umsetzungen zur Seite der Ausgangsstoffe, endotherme Reaktionen werden in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben (**Bild 3**). Die Reaktionsgleichgewichte der Wassergasreaktion (5) und der Boudouard-Reaktion (6) verschieben sich mit steigenden Temperaturen zu den Reaktionsprodukten. Hier kann bei sinkenden Temperaturen Kohlenstoff aus der Gasatmosphäre ausgeschieden werden. Das Gleichgewicht der Methanbildungsreaktion (8) hingegen verschiebt sich bei steigenden Temperaturen zu den Ausgangsstoffen. Dies kann im Extremfall dazu führen, dass Kohlenstoff von kälteren Stellen (Wärmedämmung) im Ofen zu heißeren Stellen (Nutzraum, Heizleiter) transportiert wird. Messungen in einer Wasserstoffatmosphäre ergaben bei 1.500 °C höhere Methankonzentrationen in der Ofenatmosphäre als nach dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet [8].

Geht die Umsetzung mit einer Veränderung des molaren Volumens einher, so wirken sich Veränderungen des Gesamtdrucks ebenfalls auf die Lage des chemischen Gleichgewichts aus. Die meisten heterogenen Reaktionen weisen auf der Seite, auf der nur Gase als Reaktionspartner stehen, ein höheres Gesamtvolumen auf. Bei der Wassergasreaktion (5) z. B. kommt es zur Verdopplung des Volumens. Eine Absenkung des Totaldrucks bewirkt hier eine Verschiebung in Richtung des Gleichgewichts in Richtung des größeren molaren Volumens.

Um diese Ausführungen zu illustrieren, ist in **Bild 4** der Partialdruck des Kohlendioxids über der Temperatur aufgetragen. Als Parameter wird der Gesamtdruck variiert. Es ist klar erkennbar, dass mit sinkendem Totaldruck der Anteil des Kohlendioxids überproportional zurückgeht. Bei einem Totaldruck von 0,1 mbar ist bei 800 °C bereits der CO_2-Partialdruck kleiner als 10^{-6} mbar, d. h. für technische Belange vernachlässigbar. Bei niedrigeren Temperaturen kann man davon ausgehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein wird. Für Vakuumöfen kann also die Schlussfolgerung gezogen werden, dass Materialtransporte durch die Boudouard-Reaktion keine technisch relevante Rolle spielen [8].

Die Vorgänge in einem leeren Graphitofen mit Betrieb im Feinvakuum wurden bereits früher ausführlich untersucht [8, 10, 11]. Für die Entgasung der Filzwerkstoffe ist davon auszugehen, dass Hauptbestandteil des Restgases im kalten Ofen der Wasserdampf ist. Bei Temperaturen oberhalb 750 °C beginnt die heterogene Wassergasreaktion (5). Im weiteren Temperaturzyklus stellen Kohlenmonoxid und Wasserstoff die dominierenden Komponenten des Restgases dar.

VERSUCHSERGEBNISSE

Reinigungszyklen

Durch Beobachtungen aus der Praxis ist bekannt, dass Öfen ein „Gedächtnis" für vorangegangene Ereignisse haben. Beispielsweise lagern sich aus dem behandelten Gut oder den Ofenwänden durch Desorption oder chemische Reaktionen entfernte Stoffe in der Wärmedämmung im Bereich niedri-

gerer Temperaturen oder auf der wassergekühlten Behälterwand wieder ab. Besonders aus der Dämmung können diese Stoffe in folgenden Heizzyklen, eventuell in Verbindung mit einer höheren Prozesstemperatur wieder ausgetrieben werden. Daher ist es notwendig, zwischen den Untersuchungen verschiedener Probensätze den Ofen zu reinigen. Die Maximaltemperatur der Reinigungszyklen wurde im Verlauf der Entwicklung auf 1.600 °C erhöht. Damit liegt sie 200 K höher als die maximale Temperatur der Entgasungsversuche.

In **Bild 5** werden drei unterschiedliche Reinigungszyklen verglichen. Alle Kurvenverläufe sind für eine bessere Vergleichbarkeit zeitlich so verschoben, dass zum gleichen Zeitpunkt die Temperatur von 1.400 °C (Maximaltemperatur bei Versuch 0) erreicht wird. Der Sprung im Verlauf der Temperatur bei der Abkühlung wird dadurch hervorgerufen, dass das Thermoelement nicht immer zum gleichen Zeitpunkt in den Ofenraum zurückgeschoben wurde.

Klar erkennbar ist, dass das Ausheizen des Ofens bis 1.600 °C einen zusätzlichen Druckanstieg bei Temperaturen oberhalb 1.400 °C bewirkt. Weiterhin sieht man, dass die Haltezeit bei 400 °C zu einem zusätzlichen Druckabfall im Ofen führt, was bei dem Versuch 1 fehlt. Daher ist auch der vorherige Druckverlauf um 25 min nach rechts verschoben. Auf den weiteren Druckverlauf hat das aber kaum Einfluss. Die drei Kurven verlaufen bis 1.400 °C nahezu deckungsgleich. Interessant ist auch, dass sich bei allen drei Versuchen während der Abkühlung annähernd derselbe Druck einstellt. In **Bild 6** sind mehrere Reinigungszyklen mit identischem Temperatur-Zeit-Ablauf dargestellt. Die gemessenen Totaldrücke im Ofen unterscheiden sich etwas. Charakteristisch sind ein relativ hoher Anstieg des Totaldrucks bis 400 °C und kurz vor Erreichen der zweiten Haltephase bei 1.000 °C sowie ein starker Druckstieg zwischen 1.400 °C und 1.600 °C.

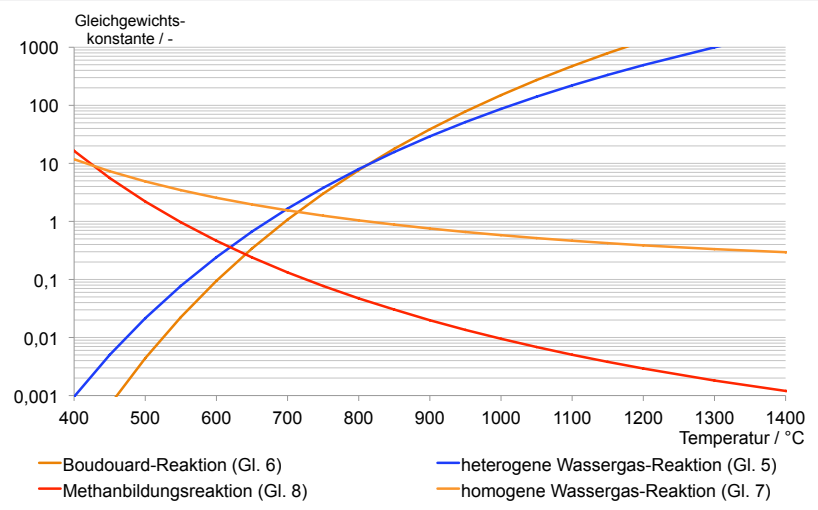

Bild 3: Gleichgewichtskonstanten verschiedener Reaktionen des Kohlenstoffs [9]

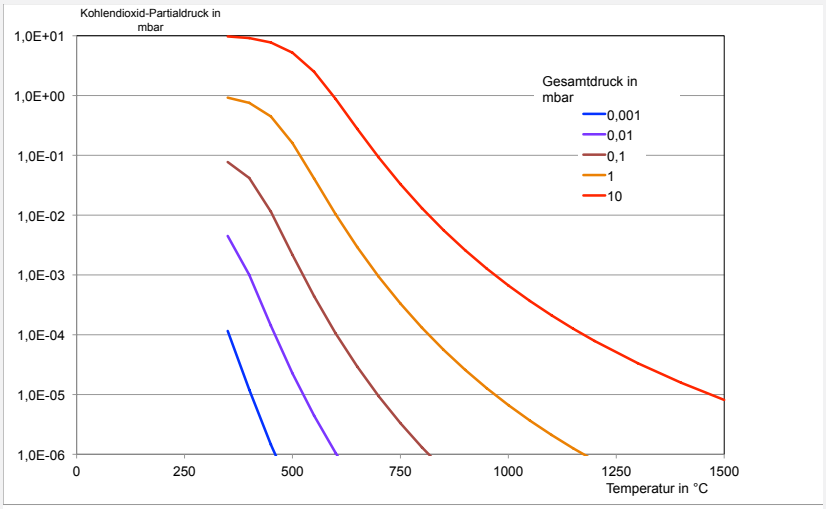

Bild 4: Kohlendioxid-Partialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Drücken

Reproduzierbarkeit am Beispiel qualitativ hochwertiger Proben

Um eine verlässliche, reproduzierbare Versuchsdurchführung mit belastbaren Ergebnissen nachzuweisen, wurden Proben aus einer Produktionscharge eines Graphitierungsofens hergestellt. Erstens wird durch eine Prüfung mehrerer Proben, die aus der gleichen Charge stammen und fast an derselben Stelle im Ofen behandelt wurden, gezeigt, dass die Versuche mit vergleichbaren Ergebnissen wiederholbar sind. Zweitens werden die Proben aus verschiedenen Ecken und der Mitte der Platte entnommen, um die Gleichmäßigkeit der Filzqualität über der Platte zu überprüfen. In einem dritten Schritt werden die Proben aus Platten geschnitten, die unten, oben und in der Mitte des Nutzraumes graphitiert wurden. Alle beschriebenen Versuche werden mit Hartfilzproben ohne zusätzliche Beschichtungen und an Platten, die einseitig mit Folie beschichtet waren, durchgeführt.

Bild 7 zeigt den Vergleich der Entgasung von fünf Proben aus einer Hartfilzplatte ohne Folienbeschichtung. Die Druckverläufe unterscheiden sich kaum und liegen auch nur wenig über dem Druckverlauf des Referenzzyklus. Lediglich im Bereich niedriger Temperaturen sowie oberhalb ca. 1.200 °C und während der Haltezeit

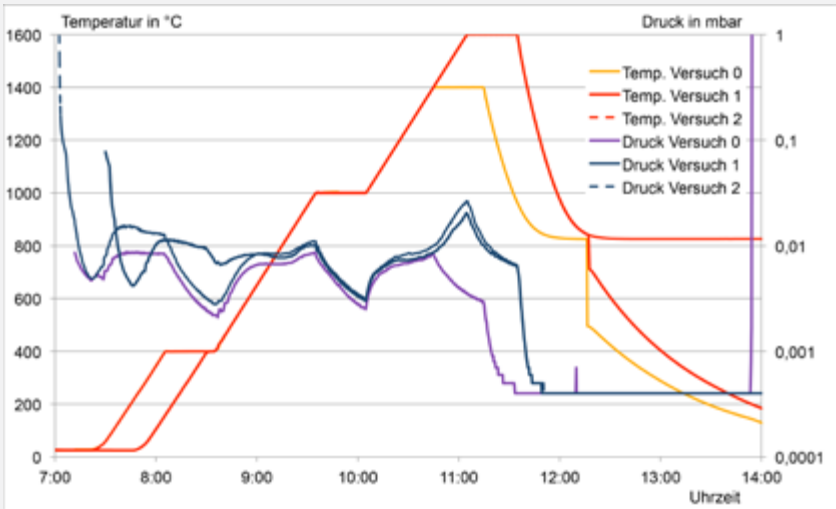

Bild 5: Verlauf von Temperatur und Druck bei Zyklen mit unterschiedlichen Maximaltemperaturen

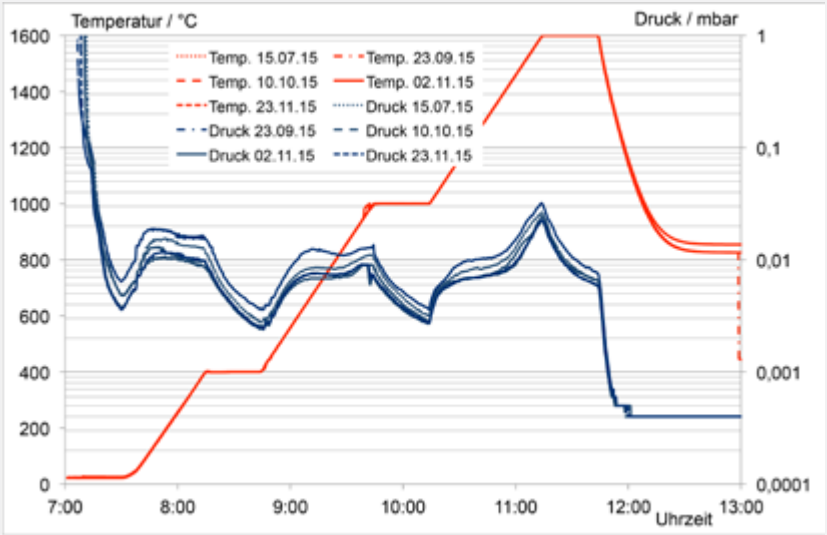

Bild 6: Vergleich des Verlaufs von Temperatur und Druck bei verschiedenen Freibrennversuchen

bei 1.400 °C sind höhere Drücke als beim Referenzversuch sichtbar. Die kurzzeitigen Druckanstiege im Bereich um 1.000 °C und beim Abkühlen entstehen beim Schieben des Thermoelementschutzrohres. Hier dringt kurzzeitig Luft in den Ofen ein.

Bild 8 zeigt den Verlauf von Druck und Temperatur für drei Proben, die an identischen Stellen aus drei über den Stapel im Graphitierungsofen verteilten Platten herausgeschnitten wurden. Alle drei Proben zeigen ein vergleichbares Entgasungsverhalten sowohl untereinander als auch im Vergleich zu Bild 7. Lediglich bis 400 °C gast die Probe aus der oberen Platte stärker aus. Andererseits liegt die Druckkurve der Probe aus der mittleren Platte sogar zeitweise leicht unter dem Druckverlauf der Referenzprobe. Hier spielen eventuell die klimatischen Verhältnisse im Labor während des Probenwechsels eine Rolle, insbesondere Temperatur und Luftfeuchte. Soll dieses Verfahren für die Qualitätssicherung eingesetzt werden, führt die Durchführung der Versuche in einem klimatisierten Labor zu einer zusätzlichen Steigerung der Qualität der Ergebnisse.

Entnimmt man direkt nebeneinander drei Proben aus einer Platte, so ergeben sich sehr ähnliche Druckverläufe für alle drei Proben (**Bild 9**). Die Abweichungen zum Referenzzyklus sind identisch mit den Unterschieden in den Bildern 7 und 8. Es sind wieder einzelne Lufteinbrüche während des Schiebens des Thermoelementes während der Haltezeit bei 1.000 °C zu sehen (Bild 9). Diese Übereinstimmung ist sehr wichtig zur Bewertung der Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse, da das vorgestellte Prüfverfahren ja quasi werkstoffzerstörend ist. Eine einmal durchgeführte Entgasung der Proben lässt sich an dieser Probe nicht wiederholen.

Aus den gezeigten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Der erarbeitete Entgasungszyklus liefert Ergebnisse, deren Wiederholbarkeit bei identischen Proben gewährleistet ist. Damit können unterschiedliche Proben miteinander und mit einem gleichen Versuch (Referenzzyklus) verglichen werden.
- Für den Graphitierungsofen des Lieferanten gilt, dass sowohl über die einzelne Platte hinweg als auch über den gesamten Plattenstapel eine sehr homogene Temperaturbehandlung durchgeführt wurde.
- Der untersuchte Hartfilz weist nur geringe Ausgasungen im Vergleich zu den Referenzzyklen auf. Das Produkt ist für einen Einsatz im Vakuumofen geeignet.

Auswertung der Restgasanalysen

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer (MSQ) erfasst Molekel bis zu einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 100 u/e. Somit entsteht ein Spektrum mit 100 Messwerten pro Zeitpunkt. Diese Messungen dauern 3–4 Sekunden, sodass eine Wiederholung der Messungen alle 10 Sekunden erfolgen kann.

Der in den Restgasanalysen dargestellte

Totaldruck wird direkt vor dem Quadrupol-Messkopf mit einem Ionisationsvakuummeter ITR 100 gemessen. Die Unterschiede im Verlauf der Totaldrücke des Ofenraums bilden sich nicht so deutlich im Totaldruckverlauf des Massenspektrometers ab. Änderungen des Totaldrucks im MSQ bedeuten auch proportionale Änderungen der Partialdrücke.

In **Bild 10**a und Bild 10b sind die Partialdruckverläufe wichtiger Gase und des Wasserdampfs für den Referenzversuch und einen Versuch mit Probe gegenübergestellt. Bild 10a zeigt die Partialdrücke von Wasserstoff (Massenzahl 2) und Stickstoff oder Kohlenmonoxid (Massenzahl 28). Die Massenzahl 12 (Kohlenstoffradikal) als Bruchstück des CO dient als Unterscheidungsmerkmal, ob die Änderung des Partialdrucks der Massenzahl 28 von CO oder von N_2 hervorgerufen wird.

Beim Referenzversuch sind etwa bis zur Mitte der Haltezeit bei 400 °C sowohl der H_2-Partialdruck als auch der Sauerstoff-Partialdruck (Massenzahl 32) erhöht, um dann schlagartig abzufallen. Beim Versuch mit Probe ereignet sich dieser Abfall bereits während der Evakuierung vor dem Start des Heizprogramms. Eine Erklärung für diese Sprünge kann hier nicht gegeben werden. Da nur einzelne Partialdrücke diese Sprünge aufzeigen, handelt es sich vermutlich um thermische Vorgänge im Quadrupol-Messkopf. Im Vergleich zu den anderen Partialdruckänderungen sind die Sprünge aber von untergeordneter Größe.

Die Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind oberhalb 400 °C bis zum Ende der Haltezeit bei 1.400 °C bei den Versuchen mit Proben signifikant höher. Beim Versuch mit Probe ist der Wasserdampfpartialdruck (Massenzahl 18) bis ca. 800 °C leicht erhöht, oberhalb 1.000 °C dagegen sogar etwas niedriger als im Referenzversuch. Insgesamt sind diese Unterschiede aber marginal. Die Partialdrücke von Sauerstoff (Massenzahl 32), Kohlendioxid (Massenzahl 44) und Argon (Massenzahl 40) unterscheiden sich kaum.

Bild 11 zeigt die Partialdruckverläufe ausgewählter Kohlenwasserstoffe. Hier sind die absoluten Größen der Partialdrücke viel geringer, es werden also nur Spuren an Kohlenwasserstoffen detektiert. Allerdings unterscheiden sich Referenzversuch und Versuch mit Probe deutlich, zeitweise um ungefähr eine Größenordnung. Die Massenzahl 26 entspricht der molaren Masse von Acetylen (C_2H_2), die Massenzahl 39 entspricht einem C_3H_3-Radikal. Dieses Radikal kann ein Zerfallsprodukt eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit der Summenformel C_3H_4 (Massenzahl 40) sein. Durch die Überlagerung mit Argon (atomare Masse 40) kann auf der Linie der Massenzahl 40 meist kein Nachweis der genannten Verbindung erfolgen. Die Massenzahl 78 steht für Benzol (C_6H_6) und die Massenzahl 91 für das Toluol-Radikal. Der Ionenstrom der Massenzahl 91 ist für Toluol höher als der Ionenstrom auf der Massenzahl 92, was der molaren Masse des Toluols C_6H5-CH_3 entspricht (Tabelle 1).

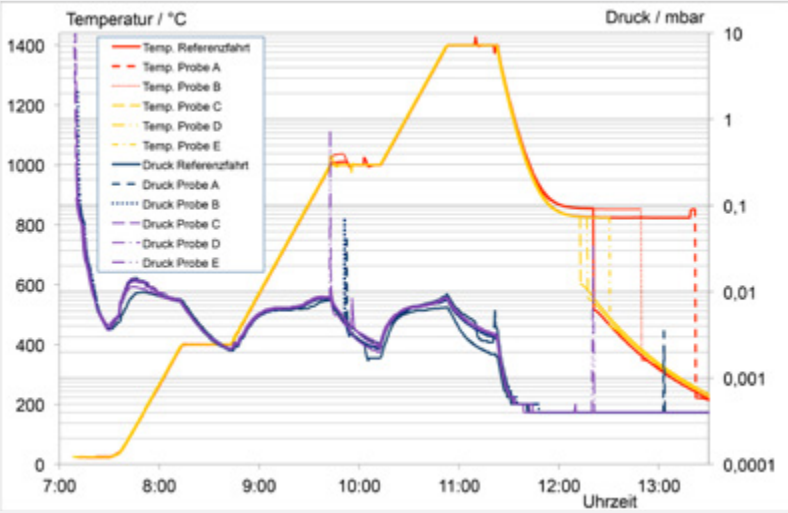

Bild 7: Wiederholung der Entgasungszyklen mit Proben aus der gleichen Hartfilzplatte aber unterschiedlichen Entnahmestellen

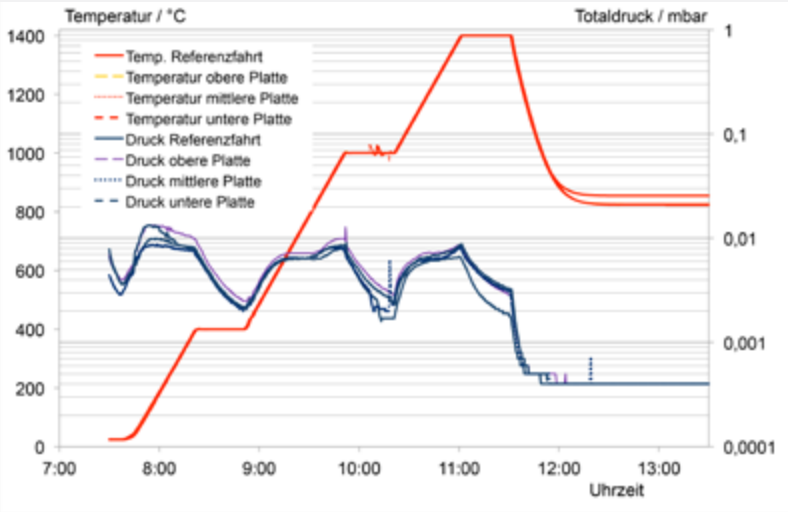

Bild 8: Verlauf von Temperatur und Druck aus unterschiedlichen Höhen des Plattenstapels bei der Graphitierung

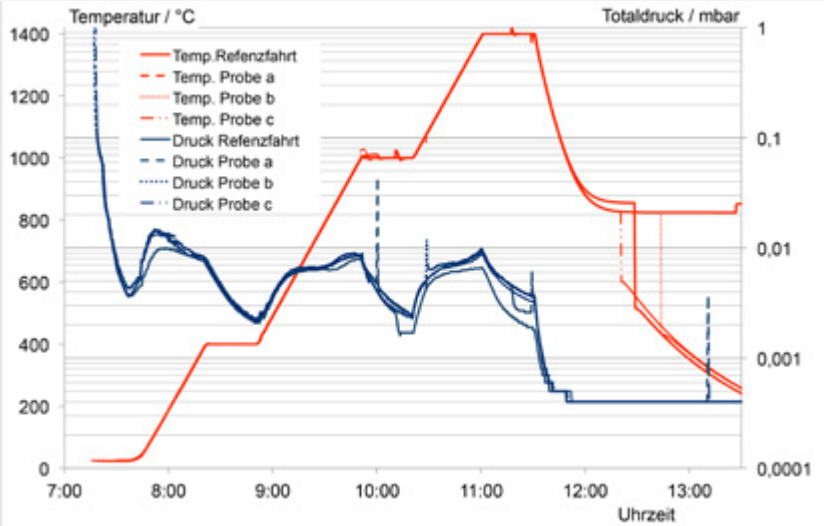

Bild 9: Verlauf von Temperatur und Druck bei drei Proben von der gleichen Stelle der Platte

Im Wesentlichen treten die Emissionen an Kohlenwasserstoffen im Bereich niedriger Temperaturen um 400 °C auf. Damit muss angenommen werden, dass die Kohlenwasserstoffe erst nach der Graphitierung, die bei über 2.000 °C erfolgt, auf die Filzplatten aufgebracht wurden. Es muss aber nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei diesen Versuchen insgesamt sehr niedrige Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe gefunden wurden.

FAZIT

Eine vergleichende Bewertung der Entgasung von Graphitfilzproben ist mittels eines definierten Temperatur-Zeit-Programmes möglich. Die Aufzeichnung des Totaldrucks im Vakuumofen allein genügt nicht. Eine Restgasanalyse ist notwendig, um die freigesetzten Gase zu identifizieren. Eine Reinigung des Ofens zwischen den Entgasungsuntersuchungen sollte bei erhöhter Temperatur stattfinden. Das Unternehmen Graphite Materials GmbH bietet optional mit dem Vertrieb von Hartfilzen die Entgasungsuntersuchung an.

In einem folgenden Artikel werden Ergebnisse vorgestellt, bei denen signifikant höhere Ausgasungen festgestellt wurden. Weiterhin werden Untersuchungen zum Einsatz von Anstrichen (Coatings) und Klebern im Vakuum gezeigt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden Schlussfolgerungen für die Reparatur und den Betrieb von Vakuumöfen gezogen.

DANKSAGUNG

Dieses Vorhaben wurde im Rahmen des ZIM – Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand – unter dem Förderkennzeichen KF 2569909 durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des

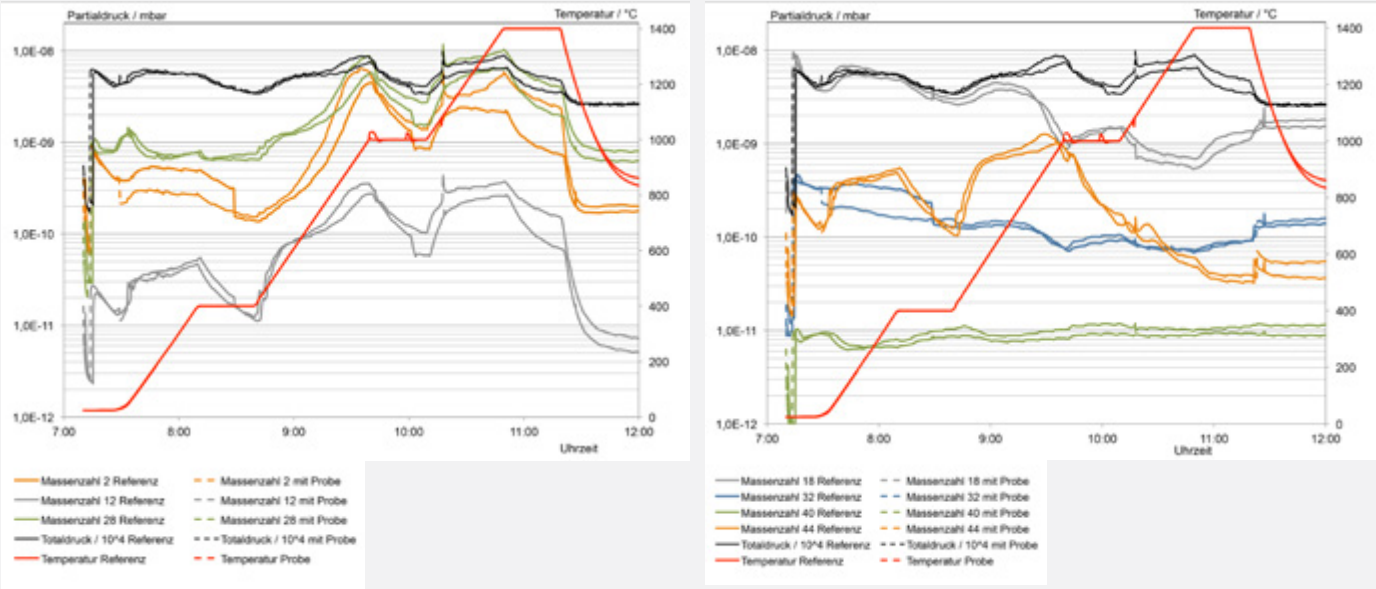

Bild 10: Vergleich für ausgewählte Partialdrücke zwischen Referenzversuch und Versuch mit Probe

Deutschen Bundestages gefördert.

Für die Erstellung der REM-Aufnahmen danken wir Dr. Gert Schmidt vom Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg.

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

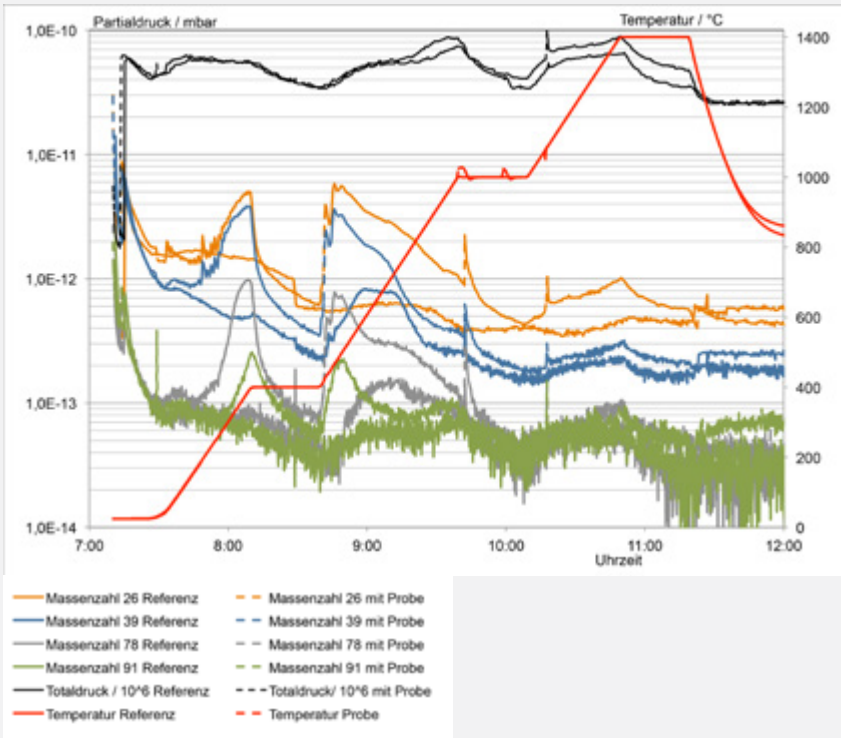

Bild 11: Partialdruckverläufe von Kohlenwasserstoffen

LITERATUR

[1] Daimer, J.; Jäger, H.: Kohlenstoff und Graphit im Ofenbau. In: Pfeifer, H., Nacke, B., Beneke, F.: Praxishandbuch Thermoprozesstechnik, Bd. 1, 2. Aufl., S. 565ff., Essen: Vulkan-Verlag, 2010

[2] Bollinger, H.; Teubner, W. (Hrsg.): Industrielle Vakuumtechnik, 1. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1980

[3] Edelmann, C.: Wissensspeicher Vakuumtechnik, Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1985

[4] Hoffman, D.M.; Singh, B.; Thomas III., J.H.: Handbook of vacuum science and technology. San Diego: Academic Press, 1998

[5] Inficon (Hrsg): Operating manual TWare32 Gas analysis software, East Syracuse NY 13057 USA, 2004

[6] NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library V2.2, build 2014/07/10

[7] Nightingale, R.E.: Nuclear graphite. New York, London: Academic press, 1962

[8] Uhlig, V.: Untersuchungen zur Beständigkeit von Graphitwerkstoffen in Elektroöfen bei Gasdrücken bis 1 bar, Aachen, Shaker, 2000

[9] LOI (Hrsg.): Taschenbuch für Thermoprocess-Technik, 5. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag, 1999

[10] Richter, H.: Heißgaskorrosion von Kohlenstoffmaterialien bei erhöhten Drücken und Gasgeschwindigkeiten. Freiberg: TU Bergakademie, Diss., 2000

[11] Uhlig, V.: Grundlagen der Vakuumtechnik. In: Pfeifer, H., Nacke, B., Beneke, F.: Praxishandbuch Thermoprozesstechnik, Bd. 1, 2. Auflage, S. 426ff., Essen: Vulkan-Verlag, 2010

AUTOREN

Dr.-Ing. **Volker Uhlig**
TU Bergakademie Freiberg
Freiberg
Tel.: 03731 / 39-2177
volker.uhli@
iwtt.tu-freiberg.de

Alex Kern
Graphite Materials GmbH
Oberasbach
Tel. 0911 / 9990103-48
alex.kern@
grahite-materials.com

Maria Gilbert
TU Bergakademie Freiberg
Freiberg
Tel.: 03731 / 39-2013
maria.gilbert@
iwtt.tu-freiberg.de

Dr.-Ing. **Rolf Terjung**
Graphite Materials GmbH
Oberasbach
Tel. 0911 / 9990103-51
rolf.terjung@
grahite-materials.com

Stephan Kielau
IOB Industrie-Ofen-Bau GmbH
Weinheim
Tel.: 06201 / 949020
stephan.kielau@iob.de

Prof. Dr.-Ing.
Hartmut Krause
TU Bergakademie Freiberg
Freiberg
Tel.: 03731 / 39-3941
hartmut.krause@
iwtt.tu-freiberg.de

7. ewi-Praxistagung

Induktives SCHMELZEN&GIESSEN von Eisen- und Nichteisenmetallen

28.-30. November 2016, Atlantic Congress Hotel, Essen • www.ewi-schmelzen.de

sponsored by ABP INDUCTION Platin

Programm-Höhepunkte

Vorkurs

Grundlagenseminar am 28. November (optional)

- Physikalische Grundlagen des induktiven Schmelzens
- Metallurgische Grundlagen des induktiven Schmelzens
- Aufbau einer Tiegelofenanlage
- Aufbau von Rinnen- und Gießöfen

Tagung vom 29. bis 30. November

Themenblock 1

Einführung
- Die Deutsche Gießerei-Industrie – Aktuelle Situation und Herausforderungen

Themenblock 2

Aktuelle Induktionsofentechnik
- Entwicklungen im Ofenbau und der Anwendung, Teil I bis III

Themenblock 3

Planung und Optimierung
- Planung eines Schmelzbetriebs
- Optimierung des Gießprozesses

Themenblock 4

Wartung / Instandhaltung / Sicherheit
- Wartung und Instandhaltung
- Sicherheits- und Überwachungseinrichtungen für Tiegel- und Rinnenöfen

Themenblock 5

Industrie 4.0 in der Gießerei
- Praxisbeitrag aus einer Gießerei

Workshop 1

Eisenmetalle
Moderation: Prof. Dr.-Ing. Egbert Baake
- Schmelzmetallurgie und Feuerfestauskleidung – Vortrag und Diskussion
- Betrieb von Schmelz- und Gießanlagen – Erfahrungsaustausch von Anlagenhersteller und -betreiber

Workshop 2

Nichteisenmetalle
Moderation: Prof. Dr.-Ing. Bernard Nacke
- Schmelzmetallurgie und Feuerfestauskleidung – Vortrag und Diskussion
- Betrieb von Schmelz- und Gießanlagen – Erfahrungsaustausch von Anlagenhersteller und -betreiber

► **MIT REFERENTEN VON:** ABP Induction Systems GmbH, BDG – Bundesverband der Deutschen Gießerei-Industrie e.V., BDG-Service GmbH, Chemikalien-Gesellschaft Hans Lungmuß mbH, Dörentrup Feuerfestprodukte GmbH, Inductotherm Deutschland GmbH, Induga GmbH, Institut für Elektroprozesstechnik der Leibniz Universität Hannover, Künkel Wagner Germany GmbH, Kurtz Eisenguss GmbH, Otto Junker GmbH, Saveway GmbH u.v.a.

Mehr Informationen und **Online-Anmeldung** unter www.ewi-schmelzen.de

Wann und Wo?

Termin:
- Montag, **28.11.2016** (optional)
  Grundlagenseminar (14:00 – 17:30 Uhr)
- Dienstag, **29.11.2016**
  Tagung (09:00 – 17:00 Uhr)
  Abendveranstaltung ab 19:00 Uhr
- Mittwoch, **30.11.2016**
  Workshops (09:00 – 13:30 Uhr)

Ort:
Atlantic Congress Hotel, Essen,
www.atlantic-congress-hotel-messe-essen.de

Zielgruppe:
Betreiber, Planer und Anlagenbauer von Schmelzanlagen

Teilnahmegebühr* für Tagungsbesuch (29.-30.11.2016)
- ewi-Abonnenten, BDG-Mitglieder, bei Empfehlung (Referenten, Aussteller oder Sponsoren) 800,00 €
- regulärer Preis: 900,00 €

Teilnahmegebühr für optionales Grundlagenseminar (28.11.2016)
- Preis: 200,00 €

* **Teilnahmebedingungen:** Im Preis enthalten sind die Teilnahme an zwei/drei Tagen, Tagungsunterlagen, Mittagessen, Erfrischungen in den Pausen und Abendveranstaltung. Übernachtungskosten sind in der Teilnahmegebühr nicht enthalten. Nach Eingang Ihrer schriftlichen Anmeldung (auch per Internet möglich) sind Sie als Teilnehmer registriert und erhalten eine schriftliche Bestätigung sowie die Rechnung, die vor Veranstaltungsbeginn zu begleichen ist. Bei Absagen nach dem 1. November oder bei Nichterscheinen wird die volle Teilnahmegebühr berechnet: Es kann jedoch ein Ersatzteilnehmer gestellt werden. Stornierungen vor diesem Termin werden mit € 150,00 Verwaltungsaufwand berechnet. Die Preise verstehen sich zzgl. MwSt.

Veranstalter

ewi elektrowärme International

ETP Institut für Elektroprozesstechnik

Fax-Anmeldung: +49 (0) 201 - 82 002 40 oder Online-Anmeldung: www.ewi-schmelzen.de

☐ Ich zahle den regulären Preis
☐ Ich bin ewi-Abonnent ☐ Ich bin BDG-Mitglied
☐ Ich komme auf Referenten- oder Ausstellerempfehlung
von Firma: .....

☐ Ich nehme am Grundlagenseminar teil
☐ Ich nehme an der Abendveranstaltung teil

Workshops (bitte nur einen Workshop wählen):
☐ Workshop 1 **Eisenmetalle** *oder* ☐ Workshop 2 **Nichteisenmetalle**

Vorname, Name des Teilnehmers

Telefon Telefax

Firma/Institution

E-Mail

Straße/Postfach Nummer

Land, PLZ, Ort

✘ Ort, Datum, Unterschrift

Änderungen vorbehalten