

Wasserstoff-Messung bei Aufkohlungsprozessen

Measurement of hydrogen in carburization processes

Von Stefan Heineck, Frank Theisen

Sensor gestützte Prozessführung ist aufgrund moderner Qualitätssicherung sowie ständig wachsender Qualitätsanforderungen unerlässlich. Diese ist gerade in Europa weit verbreitet und trägt zur Standortsicherung auf dem globalen Markt bei. Der Prozess des Aufkohlens ist dabei eine Kerntechnologie im Bereich der Wärmebehandlung von Metallen und in nahezu jeder Härterei anzutreffen. Stand der Technik bei der Regelung und Messung von Aufkohlungsprozessen ist neben dem Einsatz einer Sauerstoff-Sonde auch die Kontrolle des Prozess-Gases über eine CO/CO₂-Analyseeinrichtung. Das Messprinzip der CO/CO₂-Analyse wird in der Regel über Infrarotabsorption der Gase durchgeführt. Die zu analysierenden Gase CO/CO₂ müssen dabei aufwendig aufbereitet werden. So müssen mögliche Ruß- oder Wasseranteile im Analysengas entfernt werden. Ruß oder Wasser können das Messergebnis entscheidend verfälschen. Die Folge ist, dass diese Analyseeinrichtung häufig gewartet, überprüft und geeicht werden muss.

Sensor based process control is essential by actual quality assurance and permanent increasing quality requirements. Especially this is widespread inside Europe and contributes the economical future on the worldwide market. The carburizing process is a core technology in the area of heat treatment of metals and comes across in nearly each heat treating shop. Stand of the technology at control and measurement of carburizing processes is in addition the use of oxygen probes also to measure the process gas by a CO/CO₂ analysis. The measurement principle of a CO/CO₂ analysis is normally infrared absorption. With this principle the measurement gases have to be prepared extensive, like possible parts of soot or water must be removed prior. Soot or water can distort essential the measurement result. In consequence the analysis equipment has to be maintained, checked and calibrated often.

Der CO-Wert wird unter anderem auch zur Berechnung des C-Pegels benötigt und aus den oben genannten Gründen als konstante Größe angenommen, da sich dieser aus der Trägergas-Zusammensetzung vermeintlich automatisch ergibt. Der CO-Gehalt ist aber nicht in allen Abschnitten als konstante Größe zu betrachten, so dass sich in allen Phasen unterschiedliche C-Pegel und Diffusionsberechnungen ergeben. Folgende Punkte sind zu beachten:

1. Bei der Erzeugung von Endogasen kann es bei abweichenden Gasqualitäten oder Mischungsverhältnissen zu unterschiedlichen CO-Werten kommen.

2. Bei Direkt-Begasung wie z. B. Erdgas/Luft ist die Reaktion der Gase maßgeblich von der Oberfläche und der Temperatur abhängig und man benötigt einen weiteren Messwert wie CO oder Taupunkt.

3. Im Anfangsstadium beim Aufbau der Atmosphäre im Ofen entspricht im Anfangsstadium der CO-Wert nicht dem eingegebenen Zielwert, sondern liegt deutlich niedriger.

4. Bei Sättigung der Werkstückoberfläche mit Kohlenstoff nimmt die Reaktion von Kohlenstoff CO ab, dies wird bei Annahme von konstanten CO nur indirekt über die Zugabe von einem

weiteren Kohlungsmittel berücksichtigt.

5. Bei dem Übergang vom Aufkohlungsabschnitt in die Diffusion gibt es eine Abweichung vom angenommenen CO-Wert.

Ausschlaggebend für den Kohlenstoffübergang ist somit $\text{CO} + \text{H}_2$ und dieser ergibt Kohlenstoff und Wasser ($\text{C} + \text{H}_2\text{O}$).

Man kann sagen, dass der Kohlenstoffübergangskoeffizient β von $\rho_{\text{CO}} \times \rho_{\text{H}_2} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ abhängt.

Ein Reaktionsgleichgewicht stellt sich ein, wenn an der Werkstückoberfläche so viel Kohlenstoff aufgenommen wird wie zusätzlicher Kohlenstoffe als Fetungsgas dazugegeben wird. Durch die schnellere Reaktion von $\text{CO} + \text{H}_2$ zu $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ zeigt das H₂-Mess-Signal ein sofortiges Abbild des Prozesses. Es gibt immer einen festen Zusammenhang bei Reaktionsgleichgewicht zwischen CO, H₂ und Taupunkt.

Da Wasserstoff über das Messprinzip der Wärmeleitfähigkeit von Gasen sehr sicher ermittelt werden kann, war es naheliegend, den schon seit Jahren bei Nitrieranlagen bewährten Wasserstoff-Sensor auch bei Aufkohlungsprozessen einzusetzen.

Messprinzip des Wasserstoffsensors

Der Stange H₂-Sensor gestattet es auf einfachste Art und Weise die Aufkohlungsatmosphäre zu messen. Es wird lediglich ein freier Zugang zur Ofenatmosphäre benötigt. Grundlage der Messung bildet die Wärmeleitfähigkeit von Gasen, die bei Analysegeräten zur Anwendung kommt (**Bild 1**).

Geräte dieser Art dienen zur Ermittlung des Wasserstoffgehalts in bestimmten Gasgemischen. Das Messprinzip beruht

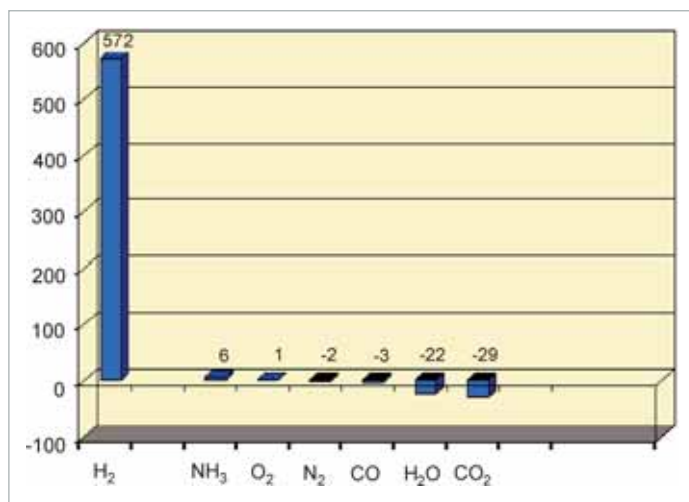


Bild 1:
Wärmeleitfähigkeit
von Gasen
(Hartmann & Braun)

Fig. 1:
Thermal conductivity
of gases
(Hartmann & Braun)

auf der Tatsache, dass die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff viel größer ist als jene von allen anderen Gasen wie NH₃, O₂, N₂, CO, H₂O und CO₂ (Helium ausgenommen).

Der H₂-Sensor (**Bild 2**) besteht aus einer Wheatstone-Brücke, die aus vier temperaturabhängigen Widerstandsdrähten besteht. Zwei parallele Drähte befinden sich im zu analysierenden Gas, während die beiden anderen von einem Eichgas umgeben sind. Das erzeugte elektrische Signal ist ein Maß für den Wasserstoffgehalt des zu analysierenden Gases.

Wesentlicher Unterschied zum H₂-Analysegerät ist, dass die Messzellen vom Messgas nach dem Diffusionsprinzip des Wasserstoffs umströmt werden und diese eine von der Wärmeleitfähigkeit des Messgases abhängige Temperatur an-

nehmen. Aufwendige Gasaufbereitungen wie Filter oder Abscheiden von Kondensat entfallen hierbei.

Die Einsatzbedingungen sind wie folgt vorgegeben.

- Messgastemperatur: Prozesstemperatur
- Messgasdruck: Überdruck in der Reaktionskammer minimal 5 mbar
- Messbereich, Messkomponenten:
 - Wasserstoff: 10...100 Vol.-%
 - Ammoniak: 10...90 Vol.-%
 - CO₂ 0...15 Vol.-%
- Ausgang: 4–20 mA
- Zeitverhalten: Ausgangsverzögerung 6...20 s
- Schutzrohr/Entnahmerohr der Sonde aus 1.4841 in die Atmosphäre reichend mit 1" AG

Die Vorteile des Messprinzips liegen in der Tatsache, dass kein Abgas über den Sensor strömt und daher keine Verschmutzung in der Messzelle auftreten kann. Der Sensor arbeitet in allen Temperaturbereichen absolut zuverlässig. Die Auswerte-Elektronik und Heizungs-Regelung sind im Sensor integriert. Daher ergibt sich eine kompakte Bauform und ein einfacher Anschluss. Querempfindlichkeiten zu O₂, N₂, CO, H₂O und CO₂ werden berücksichtigt. Damit wird nur ein Sensor-Typ für alle möglichen Gasgemische benötigt.

Der Einbau des H₂-Sensors (**Bild 3**) kann vertikal oder horizontal erfolgen. Zur Verbesserung der Reaktionszeit wird ein geschlitztes Entnahmerohr (Konvektions-Rohr) eingesetzt. In diesem Rohr bildet

sich durch den Temperaturunterschied eine Konvektionsströmung des Messgases. In der Messzelle wirkt die Diffusion des Wasserstoffes.

Auswertung der Messergebnisse

Seit ca. 3 Jahren werden an unterschiedlichen Ofenanlagen mit verschiedenen Begasungsarten Wasserstoff-Sensoren zur Prozessüberwachung und Regelung eingesetzt. Eines der kritischsten Verfahrenen ist die Direkt-Begasung, hier in diesem Fall mit Erdgas und Luft (**Bild 4**). Die Reaktion des Gasgemischs in der Ofenkammer ist abhängig von der Chargenoberfläche und der Temperatur. Dieser Aufkohlungsprozess ist mit einer Sauerstoff-Sonde alleine nicht zu beherrschen, da die Gasreaktion am Anfang nicht im Gleichgewicht stehen kann. Eine Regelung erfolgt aufgrund der Gasreaktion auf der Oberfläche. Wie schon oben bemerkt, ist die Wasserstoffentwicklung die schnellste Reaktion in der Gasatmosphäre.

Anhand der Prozessdaten im Bild 4 sieht man in den drei Hauptphasen Aufheizen, Halten und Diffusion die unterschiedlichen Gasreaktionen. Neben dem Wasserstoff-Istwert haben wir als Vergleichswert den CO-Analysenwert sowie das mV Signal der Sauerstoff-Sonde, die Temperatur und den errechneten C-Pegel aus diesen Signalen dargestellt.

Zur Regelung und Berechnung des C-Pegels (**Bild 5**) sowie der Kohlenstoffübergangszahl β benutzen wir hier in diesem Beispiel ausschließlich den wesentlich stabileren H₂-Wert als Ersatz-Istwert.

Der Kohlenstoffübergang als wichtige Kenngröße zur Berechnung der Kohlenstoff-Diffusion kann wie folgt beschrie-

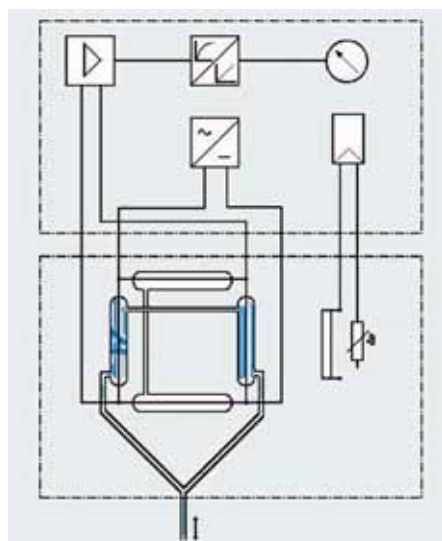


Bild 2: Messaufbau H₂-Sensor

Fig. 2: H₂ sensor measuring system



Bild 3: Stange H₂-Sensor

Fig. 3: Stange H₂ sensor

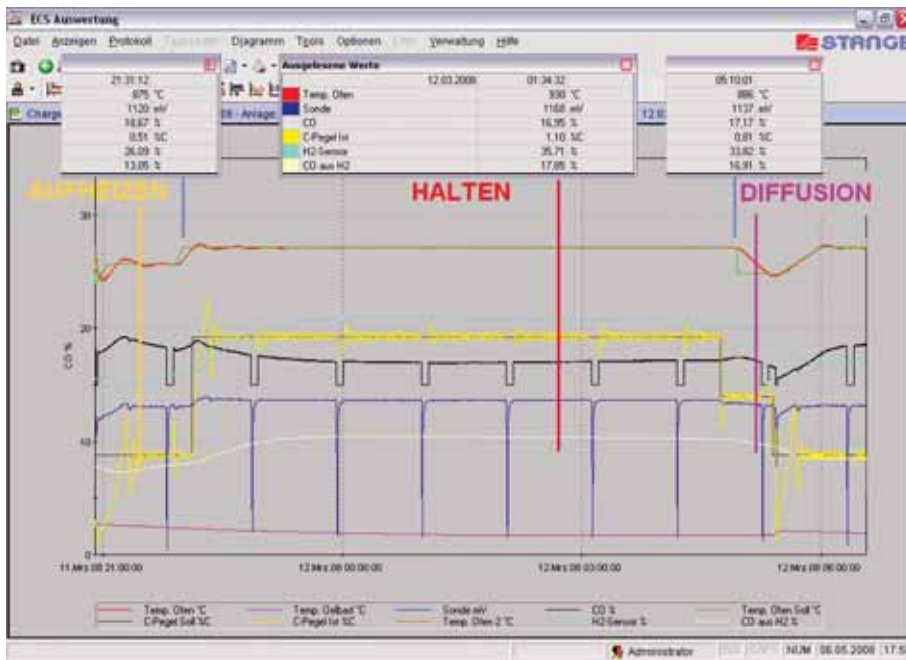


Bild 4: Grafik H₂-Signal bei Erdgas/Luft Direkt-Begasung
Fig. 4: Graphic of H₂ signal for direct natural gas/air feed

ben werden: Die Kohlenstoffübergangszahl β entspricht der Kohlenstoffmenge in Gramm, die je Zeit und Flächeneinheit in die Werkstoffoberfläche eindringt. Sie wird in cm/s angegeben.

Der konkrete Wert kann durch Folienproben ermittelt werden, β hängt somit vom Partialdruckverhältnis $\rho_{CO} \times \rho_{H_2}$

ab und resultierend von der Begasungsart.

CO und H₂-Reaktion stehen bei den unterschiedlichen Begasungsarten immer im festen Zusammenhang. Diese Zusammenhänge können wir sehr schön im Bild 4 während der Aufheiz- und Diffusions-Phase erkennen.

Das Trägergas wird durch seine Zusammensetzung, seine Kohlenstoffübergangszahl β und seine Kohlenstoffverfügbarkeit charakterisiert. Man geht davon aus, dass die Gasreaktion bei Aufkohlungsprozessen im Gleichgewicht steht.

Fazit

Die Messung des Wasserstoffs bei Aufkohlungsanlagen mit dem Stange H₂-Sensor bildet eine interessante Alternative zum CO/CO₂-Analyse-System. Aufgrund der Eigenschaften des H₂-Sensors werden Wartung und Instandsetzung der Messeinrichtung auf ein Minimum herab gesetzt. Besonders bei Trägergaskonfigurationen, wo wechselnde Gasqualitäten und daher ein wechselnder Kohlenstoffübergang β eine Rolle spielt, bietet der H₂-Sensor eine einfache und zukunftsweisende Messtechnik.

Der Sensor ist bei ausgewählten Kunden seit mehr als zwei Jahren ohne Probleme bei verschiedenen Typen von Aufkohlungsanlagen erfolgreich im Einsatz.

Quellen

Heineck, Stefan: Praktische Erfahrung bei sensor kontrollierter Regelung und Steuerung von Gasnitrier-Prozessen, Vulkan Verlag Essen, Gaswärme International 2004, Heft 4/2004, S. 218–222

$$C = 2,352 - \sqrt{43,823 + 0,0778 * (23 - CO) + 0,00815 * (T - 900) - (0,0369 * EMK)}$$

mit:
 C = C-Pegel in %C
 CO = CO in Vol%
 T = Temperatur in °C
 EMK = Sondenspannung in mV

CO = H₂ x FaktorX
 FaktorX= Gasmischungsverhältnis des Trägergases

Bild 5: Formel für C-Pegel-Berechnung
Fig. 5: Formula for computation of C level

Dipl.-Ing. Stefan Heineck
 Stange Elektronik GmbH
 Apfelstädt

Tel.: 03 62 02 / 7 50 90
 E-Mail:
 SHeineck@stange-elektronik.de



Frank Theisen
 Stange Elektronik GmbH
 Gummersbach

Tel.: 0 22 61 / 9 57 90
 E-Mail:
 FTheisen@stange-elektronik.de

