



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 27/52

DEUTSCHES PATENTAMT

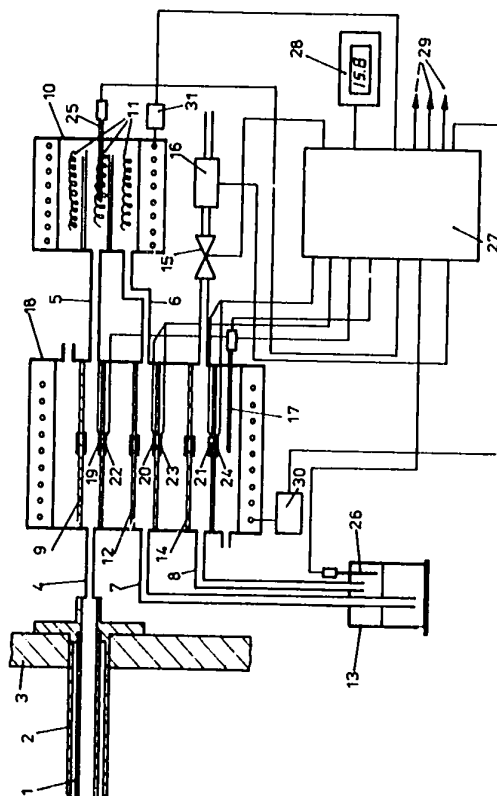
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 01 N / 328 808 8	(22)	23.05.89	(44)	07.11.90
(71)	VEB Junkalor Dessau, Altener Straße 43, Dessau, 4500, DD				
(72)	Möbius, Hans-Heinrich, Dr. sc. nat.; Hartung, Reikhold, Dr. rer. nat.; Zastrow, Wilfried; Prescher, Erwin, Dr.-Ing., DD				
(73)	VEB Junkalor Dessau, Dessau, 4500; Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Sektion Chemie, Greifswald, 2200, DD				
(54)	Anordnung und Verfahren zur Bestimmung der Nitrierkenngößen in Nitriergasen ohne Kohlenstoffträger				

(55) Festelektrolyt; Meßzelle; Elektroden; Meß- und Bezugsgas; Gaspotentiometrie; Nitrierkenngöße; Werkstoffbehandlung; Gasnitrieren

(57) Die Erfindung betrifft eine Anordnung und ein Verfahren zur Bestimmung der Nitrierkenngößen in Nitriergasen ohne Kohlenstoffträger. Die Erfindung dient zur Überwachung von Wärmebehandlungsprozessen für Werkstücke aus Stahl zum Zweck oder Oberflächenvergütung im Maschinen-, Fahrzeug- und Gerätebau. Aufgabe der Erfindung ist es, eine Anordnung für die Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen mittels Gasnitrierung und dazu ein Verfahren zur Kontrolle des Zustandes der Gasatmosphären mit dieser Anordnung anzugeben. Dabei werden die wesentlichen Prozeßgrößen aus den Signalen von drei Festelektrolyt-Meßzellen 9, 12, 14 und aus der Temperatur in der Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks 13 in einer Signalverarbeitungseinrichtung 27 berechnet und ein Signal zur Korrektur des Ausgangssignals der Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses 16 gebildet und Stellglied 15 zur Regelung des Gasdurchflusses gesteuert.

Figur



Patentansprüche:

1. Anordnung zur Bestimmung der Nitrierkenngrößen in Nitriergasen ohne Kohlenstoffträger für Wärmebehandlungsprozesse von Metallen mit Hilfe von galvanischen Zellen aus oxidionenleitenden, beiderseits offenen Festelektrolytrohren, die auf dem Festelektrolyten gegenüberstehend eine Meß- und eine Bezugselektrode besitzen und sich in einem Heizofen befinden und mit Einrichtungen zur totalen Ammoniakzersetzung, zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks und zur Messung und Regelung der Stärke des Probegasstromes versehen ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese aus drei Festelektrolyt-Meßzellen (9, 12, 14) besteht, wobei nacheinander gasdicht ein katalytisch inaktives Gasentnahmerohr (1), die erste Festelektrolyt-Meßzelle (9), ein beheizter Behälter (10), mit einem Katalysator (11) gefüllt, die zweite Festelektrolyt-Meßzelle (12), die Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks (13), die dritte Festelektrolyt-Meßzelle (14), ein Stellglied (15) und die Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses (16) miteinander verbunden sind, wobei die Meßelektroden (19, 20, 21) und Vergleichselektroden (22, 23, 24) der drei Festelektrolyt-Meßzellen (9, 12, 14), das Thermoelement (17) des Heizofens (18) der Festelektrolyt-Meßzellen (9, 12, 14), das Thermoelement (25) des Behälters (10), das Thermoelement (26) der Einrichtung zur Einstellung des Wasserdampfpartialdrucks (13), die Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses (16) mit den Eingängen einer mikroelektronischen Signalverarbeitungseinrichtung (27), das Stellglied (30) des Heizofens (18), das Stellglied (31) des Behälters (10), das Stellglied (15) mit den Ausgängen der mikroelektronischen Signalverarbeitungseinrichtung (27) verbunden sind.
2. Anordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Stellglied (15) eine regelbare Gasförderpumpe ist.
3. Verfahren zur Bestimmung der Nitrierkenngrößen in Nitriergasen ohne Kohlenstoffträger für Wärmebehandlungsprozesse von Metallen mit Hilfe von galvanischen Zellen mit oxidionenleitenden Festelektrolyten, die sich in einem Heizofen befinden und Einrichtungen zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks, zur totalen Ammoniakzersetzung und zur Messung und Regelung der Stärke des Probegasstroms, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus den Signalen der drei Festelektrolyt-Meßzellen (9, 12, 14) und aus der Temperatur in der Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks (13) in einer Signalverarbeitungseinrichtung (27) die Ammoniakkonzentration und die Nitrierkenngröße $x(\text{NH}_3)/x(\text{H}_2)^{3/2}$ berechnet werden und ein Signal zur Korrektur des Ausgangssignals der Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses (16) gebildet wird und dieses ein Stellglied (15) zur Regulierung des Gasdurchflusses steuert.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung und ein Verfahren zur gaspotentiometrischen Bestimmung der Ammoniakkonzentration und der Nitrierkenngrößen (NKG) $x(\text{NH}_3)/x(\text{H}_2)^{3/2}$ in Nitriergasen ohne Kohlenstoffträger für Wärmebehandlungsprozesse von Metallteilen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß zur Kontrolle und Führung von Prozessen des Nitrierens von Metallteilen in ammoniakhaltigen Gasmischungen meist die handelsüblichen Geräte zur Messung von Gasströmen und von Konzentrationen des Sauerstoffs und Ammoniaks im Einsatzgas sowie des Wasserstoffs im Abgas verwendet werden. Die vollständige Analyse des Gases innerhalb des BehandlungsOfens ist mit üblichen Geräten nicht möglich; selbst für die aufwendige periodische gaschromatographische Analyse sind zur Vermeidung der Ausscheidung von Wasserdampf speziell beheizte Vorrichtungen erforderlich. In den Öfen zur Behandlung von Metallteilen in strömenden Nitriergasen bei meist etwa 570°C zersetzt sich Ammoniak an den Metalloberflächen langsam, ohne das chemische Gleichgewicht zu erreichen, wogegen sich das chemische Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf fortwährend weitestgehend einstellt. Dadurch enthalten die Nitriergasmischungen im wesentlichen nur Ammoniak, Wasserstoff, Wasserdampf und Inertgase wie Stickstoff und Argon. Um die Kontrolle und Führung der Nitrierprozesse sicherer zu gestalten, sind verschiedene Vorschläge zur Anwendung galvanischer Zellen mit oxidionenleitenden Festelektrolyten in Sonden zum Einstecken in das Nitriergas und in Geräten zur Untersuchung von Gasproben gemacht worden (DD-PS 222415, DD-PS 222416, DD-PS 227802, DD-PS 245051 und DD-PS 245052). Tatsächlich gelingt es mit Hilfe der Festelektrolyt-Meßtechnik, wichtige Informationen zur Zusammensetzung

von Stickstoffgasen zu erhalten: Man kann den Quotienten aus Wasserdampf- und Wasserstoffkonzentration sowie unter der Voraussetzung, daß der im Stickstoffgas enthaltene Wasserstoff ausschließlich durch Zersetzung von Ammoniak entstand, den Quotienten aus Ammoniak- und Wasserstoffkonzentration und den Zersetzungsgrad des Ammoniaks, der nach vollständigem Umsatz des im Einsatzgas enthaltenen Sauerstoffs hinterbleibt, bestimmen.

Außer in dem Fall, daß von reinen Ammoniak-Luft-Mischungen ausgegangen wird, gestatten die bisher bekannten Verfahren der Festelektrolyt-Meßtechnik jedoch nicht, die Konzentrationen der wichtigen Gaskomponenten im einzelnen anzugeben. Erst die Kombination der mit diesen Verfahren erhaltenen Daten mit Daten von anderen Geräten im Einsatz- oder Abgas führt zu den benötigten Kenngrößen. Werden Ergebnisse von Geräten, die an verschiedenen Stellen einer Anlage an ungleichen Proben messen, kombiniert, so sind erhebliche Fehler infolge unterschiedlicher zeitlich versetzter Gaszustände möglich. Besonders beim Anfahren von Prozessen und beim Einschub zu behandelnder Metallteile in das Stickstoffgas geht Sauerstoff von der Oberfläche der Ofenanlage sowie der Metallteile in die Gas Mischung über, so daß die Kombination mit Daten des Einsatzgases fehlerhaft sein muß.

Wichtig für die Regelung und zweckdienliche zeitliche Begrenzung der Nitrierprozesse sind gaseitig drei Kenngrößen (x ist der Molenbruch oder die Volumenkonzentration):

- der Quotient $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{H}_2)$, von dem abhängt, ob die Nitrierung an reinen Metalloberflächen oder über die Umwandlung oxidischer Schichten verläuft,
- der Quotient $x(\text{NH}_3)/x(\text{H}_2)^{3/2}$, der die thermodynamische Triebkraft (Affinität) der Gas Mischung zur Nitrierung der Metalle bestimmt,
- die Ammoniakkonzentration, von der die Kapazität und die Störfähigkeit der Gas Mischung zur Nitrierung von Metalloberflächen abhängen.

Nur die erste dieser Kenngrößen ist in bekannter Weise durch Festelektrolyt-Meßtechnik direkt und ausreichend genau zugänglich. Die anderen beiden werden in der Regel erst durch die genannten Gerätekombinationen erheblich fehlerbehaftet und umständlich erhalten.

Zur Bestimmung von Wasserdampf und Kohlendioxid und Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Inertgasen ist bereits ein Verfahren und eine Einrichtung mit zwei oder mehr galvanischen Festelektrolytzellen im gleichen Heizofen bei 813°C vorgeschlagen worden (DD-PS 48 722; Z. Chemie 9, 1969, Seite 158).

In den Bestimmungsgleichungen tritt ein Faktor auf, den man bei kleinen Konzentrationen von Wasserdampf und Kohlendioxid, wie sie in inerten Schutzgasen vorliegen, gleich 1 setzen kann, wodurch das Verfahren in Sonderfällen näherungsweise richtige analytische Daten liefert. Auf Gase, die große Prozentsätze Ammoniak und/oder Wasserdampf enthalten, ist dieses Verfahren aber nicht anwendbar und liefert auch keinen Ansatz zur potentiometrischen Bestimmung von Ammoniak, das in Platin-Elektrodenschichten bei 813°C in merklichem Maße zerfällt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Nitrierung von Metallteilen in Gas Mischungen gasanalytisch präziser reproduzierbar und hinsichtlich Zeit-, Energie- und Materialaufwand besser optimiert, als es mit allen bisherigen Mitteln möglich ist, durchzuführen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Anordnung und ein Verfahren anzugeben, durch die aus einer Gasprobe ausschließlich durch Festelektrolyt-Meßzellen und Hilfseinrichtungen kontinuierlich Signale und daraus die Werte aller für Wärmebehandlungsprozesse mit beliebig aus Ammoniak, Wasserstoff, Wasserdampf und Inertgasen zusammengesetzten Gas Mischungen maßgebenden und für die Prozeßregelung notwendigen Nitrierkenngrößen zuverlässig erhältlich sind. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine katalytisch inaktive Probenahmesonde in einer Reihenschaltung mit einer ersten Festelektrolyt-Meßzelle, einer Einrichtung zur totalen Ammoniakzersetzung, einer zweiten Festelektrolyt-Meßzelle, einer Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks, einer dritten Festelektrolyt-Meßzelle, eines Stellgliedes und einer Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses verbunden ist, wobei die 3 Festelektrolyt-Meßzellen in einem gemeinsamen elektrischen Heizofen angeordnet sind und die Meß- und Vergleichselektroden der 3 Festelektrolyt-Meßzellen, ein erstes Thermoelement im Heizofen der 3 Festelektrolyt-Meßzellen, ein zweites Thermoelement in der Einrichtung zur totalen Ammoniakzersetzung, ein drittes Thermoelement in der Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks und die Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses mit den Eingängen einer Signalverarbeitungseinrichtung sowie der Steuereingang der regelbaren Gasförderpumpe, der Steuereingang des elektrischen Heizofens und ein Anzeigedisplay mit den Ausgängen der Signalverarbeitungseinrichtung und weitere Ausgänge der Signalverarbeitungseinrichtung mit den Stellgliedern des Wärmebehandlungsofens verbunden sind. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Anordnung wird darin gesehen, daß die 3 Festelektrolyt-Meßzellen im gleichen elektrischen Heizofen angeordnet sind und eine gemeinsame Luftbezugselektrode haben und eine Einrichtung zur Messung und Regelung des Gasdurchflusses so beschaffen ist, daß mit ihrer Hilfe eine Meßwertkorrektur durchgeführt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß aus den an 3 Festelektrolyt-Meßzellen gemessenen Zellspannungen unter Berücksichtigung der mit dem dritten Thermoelement in der Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampfpartialdrucks gemessenen Temperatur und der mit dem ersten Thermoelement gemessenen Temperatur der 3 Festelektrolyt-Meßzellen in einer Signalverarbeitungseinrichtung die Ammoniakkonzentration, die Wasserstoffkonzentration und die Nitrierkenngröße $x(\text{NH}_3)/x(\text{H}_2)^{3/2}$ berechnet, angezeigt und für Regelungszwecke verfügbar gemacht werden. Um gut reproduzierbare zuverlässige Analysendaten zu erzielen, ist die Einhaltung eines gleichbleibenden Probegasstromes zweckmäßig. Um Änderungen in der Viskosität des Probegasstromes, welche die Genauigkeit der Durchflußmessung beeinflussen, zu eliminieren, ermittelt ein Mikrorechner kontinuierlich einen Korrekturfaktor für die Durchflußmessung und -regelung.

Das erfindungsgemäße Verfahren, das auf der potentiometrischen Ermittlung und rechnerischen Verwendung von 3 Konzentrationsquotienten gestützt ist, wird deshalb als „3 Q-Verfahren zur Nitriergasanalyse“ bezeichnet. Dieses Verfahren und die beschriebene erfindungsgemäße Anordnung haben den Vorteil, daß sie zur Bestimmung aller 4 Komponenten beliebig zusammengesetzter Nitriergasmischungen ohne Kohlenstoffträger im gleichen kleinen Probegasstrom führen.

Während die Festelektrolyt-Meßtechnik zur Bestimmung der benötigten Kenngrößen bisher durch andere, im Einsatz- oder Abgas messende Analysengeräte ergänzt werden mußte, ohne daß jederzeit verlässliche Ergebnisse gewonnen wurden, ist es nunmehr möglich, alle zur Regelung von Nitrierprozessen benötigten Kenngrößen auch während Anfahrperioden und Chargieroperationen zuverlässig aus einer kompakten Anordnung von Festelektrolyt-Meßtechnik zu erhalten. Die erstmalig vollständige Bestimmung eines ammoniakhaltigen Vierkomponentensystems mit Hilfe von 3 Festelektrolyt-Meßzellen durch potentiometrische Analyse ist nicht an die Voraussetzung gebunden, daß das System aus reinen Ammoniak-Luft-Mischungen gebildet wird oder der enthaltende Wasserstoff allein durch Ammoniakzersetzung im Behandlungssofen entsteht. Damit bietet sich die Möglichkeit, auch bei beliebig zusammengestellten, im Kreislauf geführten und mit Zusätzen aufgefrischten Gasmischungen zu richtigen Analyseergebnissen und Regelsignalen zu gelangen. Thermisch-chemische Wärmebehandlungsprozesse mit Nitriergasen ohne Kohlenstoffträger lassen sich auf der Basis der verbesserten Gasanalytik sicherer und erstmalig in allen Prozeßphasen so führen, daß bei kleinstem Aufwand an Zeit, Energie und Material das bestmögliche Vergütungsergebnis erreichbar ist.

Ausführungsbeispiel

An einem Ausführungsbeispiel soll die Anordnung in Verbindung mit dem Verfahren anhand der Zeichnung näher erläutert werden.

In der Fig. ist der schematische Aufbau der erfindungsgemäßen Anordnung dargestellt.

Von dem aus Ammoniak, Wasserstoff, Wasserdampf und Inertgas bestehenden Nitriergas (Meßgas) läßt man unter Überdruck durch ein Quarzrohr 1, das geschützt in einem Metallrohr 2 steckt, konstant geregelt 10l/h durch die Wand 3 des Nitrierofens in die außerhalb montierte Anordnung einströmen.

Über kurz und auf Temperaturen über 100°C gehaltene gasdichte metallische Rohrverbindungen 4, 5, 6, 7, 8 wird der Probegasstrom nacheinander durch die erste Festelektrolyt-Meßzelle 9, den elektrisch auf etwa 800°C geheizten Behälter 10 mit feinem, als Katalysator dienenden Nickeldrahtgewebe 11, die zweite Festelektrolyt-Meßzelle 12, die Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampf-Partialdrucks 13 und die dritte Festelektrolyt-Meßzelle 14 geleitet. Bevor der Probegasstrom ins Freie abgegeben wird, durchläuft er noch das Stellglied 15 und die Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses 16, mit denen die Größe des Probegasstromes geregelt und gemessen wird.

In dem Fall, daß das Meßgas drucklos oder mit Unterdruck vorliegt, ist das Stellglied 15 eine regelbare Gasförderpumpe. Die drei Festelektrolyt-Meßzellen 9, 12, 14 befinden sich gemeinsam mit dem Thermoelement 17 in einem auf 650°C geregelten elektrischen Heizofen 18. Die drei elektrischen Spannungen U₁, U₂, U₃ zwischen den Meßelektroden 19, 20, 21 und den Vergleichselektroden 22, 23, 24, die Signale der Thermoelemente 17, 25, 26 und der Einrichtung zur Messung des Gasdurchflusses 16 werden der Signalverarbeitungseinrichtung 27 zugeleitet. Die Signalverarbeitungseinrichtung 27, bestehend aus Baugruppen zur Signalwandlung, zur Digitalisierung der Meßwerte, einem Mikrorechner und Ausgabebaugruppen, bildet

- aus den Signalen der Thermoelemente 17, 25, 26 die Temperaturen,
- aus den Zellspannungen und der Zelltemperatur Quotienten Q₁, Q₂, Q₃ und
- aus der Temperatur des Wasserbehälters der Einrichtung zur Einstellung eines bekannten Wasserdampf-Partialdrucks 13 die Wasserdampfkonzentration x(H₂O)_{sa} im Abgasstrom,
- aus diesen Werten die Nitrierkenngröße x(NH₃)/x(H₂)^{3/2},
- die Steuersignale 29 für die Stellglieder des Nitrierofens,
- die Steuersignale für das Stellglied 15 des Durchflusses des Probegasstroms,
- die Steuersignale für die Stellglieder 30, 31 des elektrischen Heizofens 18 und des elektrisch geheizten Behälters 10,
- die Steuersignale für die Digitalanzeige 28.

Die folgende Tabelle zeigt für 4 Beispiele der Praxis bei der Zelltemperatur 650°C und bei einer Temperatur von 20°C im Wasserbehälter, welche Zellspannungssignale U₁, U₂, U₃ auftreten und welche Signale daraus ermittelt werden.

	I	II	III	IV
U ₁ mV	1 057,6	1 039,3	1 219,5	1 042,5
U ₂ mV	1 079,7	1 090,1	1 288,1	1 118,3
U ₃ mV	1 121,3	1 123,1	1 127,3	1 126,9
Q ₁ –	0,1825	0,2892	0,0031	0,2668
Q ₂ –	0,1047	0,0806	0,00056	0,0397
Q ₃ –	0,0368	0,0352	0,0316	0,0320
x(NH ₃) %	20,6	44,2	69,1	68,8
NKG	0,77	3,41	6,48	8,99

Die erfindungsgemäße Anordnung erlaubt Messungen mit einem Gesamtfehler von ±5% des Meßwertes bei vertretbarem Aufwand für die Realisierung der Einzelkomponenten.

