



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 245 052 B3**

Teilweise bestätigt gemäß § 18
Absatz 1 Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 27/27
G 05 D 11/08
C 23 C 8/28

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD G 01 N / 285 200 1

(22) 23. 12. 85

(45) 17. 12. 92

(44) 22. 04. 87

(72) Möbius, Hans-Heinrich, Dr. sc. nat.; Hartung, Reinhold, Dr. rer. nat.; Zastrow, Wilfried;
Teske, Klaus, Dr. rer. nat.; Ullmann, Helmut, Prof. Dr.; Berg, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.;
Böhmer, Siegfried, Dr.-Ing.; Prescher, Erwin, Dr.-Ing., DE

(73) Junkalor GmbH Dessau, Altener Straße 43, O - 4500 Dessau; Ernst-Moritz-Arndt-Universität,
Sektion Chemie, Soldtmannstraße 16, O - 2200 Greifswald; Zentralinstitut für Kernforschung,
PSF 19, O - 8051 Dresden; Bergakademie Freiberg, PSF 47, O - 9200 Freiberg, DE

(54) **Verfahren zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen unter Verwendung einer Equilibriersonde**

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen unter Verwendung einer Equilibrierende mit Ammoniak und Kohlenstoffträger enthaltenden Gasen, indem das Wärmebehandlungsgas über die Equilibrierende (Gassensor II), welches ein Signal über die Entfernung des Zustandes der Gasphase von ihrem Gleichgewichtszustand liefert, geleitet wird und über den Gassensor I ein Signal über den im Nichtgleichgewicht dieses Gases aktuellen Sauerstoffpartialdruck gewonnen wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das die Equilibrierende (Gassensor II) verlassende ammoniakfreie Wärmebehandlungsgas nach kontrolliertem Hinzufügen von sauerstoffhaltigem Gas, was die Einstellung eines bestimmten Verhältnisses der Sauerstoffkonzentration im Abgas zu der im zugefügten sauerstoffhaltigen Gas bedeutet, wobei ein an sich bekannter Gassensor IV ein Signal für die Dosiereinrichtung liefert, zur vollständigen Verbrennung über die beiden Meßelektroden eines an sich bekannten Gassensors IV mit oxidenleitenden Festelektrolyten und eines solchen mit Carbonat-Festelektrolyten III geführt wird, welcher einen Wert für den Kohlenstoffpegel des Behandlungsgases liefert, und daß unter Verwendung der 4 Signale, indem die Signale der Gassensoren I; II und das mit Hilfe einer Recheneinheit aus den Signalen der Gassensoren III, IV gewonnene Signal durch Variation der Parameter des Wärmebehandlungsprozesses auf den empirisch ermittelten Optimalwert eingestellt werden, wobei das Signal des Gassensors IV konstant gehalten wird, die charakteristischen Größen ermittelt werden.
2. Equilibrierende (Sensor II) zur Bestimmung des Ammoniakdissoziationsverhältnisses im Wärmebehandlungsprozeß mit einem in einem Sondenschutzrohr befindlichen oxidenleitenden Festelektrolytrohr und einer ammoniakersetzenden Einrichtung, bestehend aus Keramikrohr (13), Heizwicklung (14) und Katalysator (15), **dadurch gekennzeichnet**, daß die ammoniakersetzende Einrichtung am Ende innerhalb des Sondenschutzrohres und vorgelagert dem oxidenleitenden Festelektrolytrohr (10) angeordnet ist und daß das Sondenschutzrohr eine Öffnung (17) für das angesaugte Behandlungsgas in der Nähe des Festelektrolytrohres (10) besitzt.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen, wie der Gasnitrierung, der Gasoxi-, der Gaskarbo- und Gasoxikarbonitrierung sowie des Karbonitrier- bzw. Nitrierhärtens unter Verwendung einer Equilibrierende mit dem Ziel, für die Prozeßregelung geeignete Meßgrößen zu gewinnen. Diese Wärmebehandlungsprozesse sind von großer Bedeutung für den Fahrzeug- und Maschinenbau bei der Vergütung von Werkstücken aus Eisenwerkstoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Um die Prozesse des Nitrierens in Gasmischungen kontrolliert führen zu können, sind gasanalytische Verfahren zur Erfassung charakteristischer Gaszustände oder Gaskomponenten erforderlich. Seit der Einführung der Gasnitrierung in dissoziiertem Ammoniak wurde eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Erfassung einzelner, für die Zusammensetzung der Nitrieratmosphäre charakteristischer Kenngrößen erprobt (S. Böhmer u. a., Neue Hütte 24 [1979] 10, S. 384-390). Die einfachste, am häufigsten praktizierte Methode ist die volumetrische Bestimmung des Dissoziationsgrades. Verfahren und Vorrichtung werden in „Chemisch-thermische Oberflächenbehandlung von Stahl“, VEB Verlag Technik, Berlin 1953, S. 182 beschrieben.

Durch bekannte mathematische Beziehungen sind aus dem Dissoziationsgrad die Partialdrücke für Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff bestimmbar. Nachteilig an dieser Vorrichtung sind ihre diskontinuierliche Arbeitsweise und das Fehlen eines Signals für die Prozeßregelung. Verbesserte Verfahren und Vorrichtungen sind aus (S. Dombrovskij u. a.: Metallovd. obra. met. [1966] 8, S. 52-55; Moduleoskij u. a.: Mechaniz. i. Avtomatiz. Prosv. 24 [1970] 8, S. 4; Kolosvari, Z., u. a.: ZWF 68 [1973] 6, S. 304) bekannt. Sie haben die Wandlung des Meßwertes in eine elektrische Größe und die schnelle Verarbeitung der Meßwerte zum Inhalt. Der grundsätzliche, obengenannte Nachteil der volumetrischen Bestimmung des Dissoziationsgrades, die diskontinuierliche Arbeitsweise, wird aber nicht beseitigt.

Kontinuierliche arbeitende Vorrichtungen zur Bestimmung der Konzentration einzelner Komponenten im Nitriergas basieren auf der Messung der Infrarotabsorption zur Bestimmung des Ammoniakvolumenanteils (T. Bell u. a. in Sorce Book on nitriding, Metals Park, Ohio 1977) beziehungsweise auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit bei der Bestimmung des Wasserstoffvolumenanteils (W. Lerche u. a. im Freiburger Forschungsheft B 1985 [1976]).

Danach ist es üblich, im Ammoniak-Luft-Gemisch mit einem Meßgerät nach dem paramagnetischen Prinzip die Sauerstoffkonzentration und im Abgas des Wärmebehandlungssofens mit einem Meßgerät nach dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip die Wasserstoffkonzentration zu messen. Aus den Meßergebnissen läßt sich das Partialdruckverhältnis $p(\text{NH}_3)/p(\text{H}_2)^{3/2}$ berechnen, mit dessen Veränderung die Eisen-Stickstoff-Phasen in der Randschicht eingestellt werden.

Die Bestimmung der Volumenanteile Ammoniak in Ammoniak-Wasserstoffvolumenanteilen in der Wasserstoff-Ammoniak-Stickstoff-Gasmischung ist immer dann ohne Probleme möglich, wenn keine weiteren Gaskomponenten im Nitriergas anwesend sind.

Sobald dem Ausgangsgas Ammoniak eine oxydierende Gaskomponente zugesetzt wird (zum Beispiel Sauerstoff, Luft, Kohlendioxid) ist eine eindeutige Zuordnung des Dissoziationsgrades zu der gemessenen Gaskomponente Ammoniak oder Wasserstoff nicht mehr möglich. Grundsätzlich sind sämtliche Volumenanteile mit Verfahren und Vorrichtungen der Gaschromatographie bestimmbar. Nachteilig sind der hohe apparative und personelle Aufwand sowie die diskontinuierliche Arbeitsweise.

Allen bisher genannten Vorrichtungen ist gemeinsam, daß sie nur zur Ermittlung der Zusammensetzung des Abgases eingesetzt werden können. Aus J. Lachtin u. a.: Neue Hütte 22 (1977) 6, S.320 ist eine Vorrichtung zur Messung der Atmosphäre innerhalb des Ofens bekannt. Sie basiert auf der Messung des Ionenstroms. Nur über die Bestimmung des Ammoniak-Ionenanteils ist die Kennzeichnung des Dissoziationszustandes des Ammoniaks möglich. Sobald dem Ausgangsgas Ammoniak eine oxydierende Gaskomponente, beispielsweise Sauerstoff, zugesetzt wird, ist keine eindeutige Zuordnung des Dissoziationsgrades zu der gemessenen Gaskomponente mehr möglich.

Die Kontrolle und Führung von Nitrierprozessen können nicht durch Überwachungsmaßnahmen vor oder hinter dem Wärmebehandlungsprozeß effektiv gestaltet werden, sondern nur durch die Messung prozeßbestimmender Größen direkt in der Nähe der Werkstückoberfläche.

Auch bisher vorgeschlagene Anordnungen von Festelektrolytmeßzellen brachten nicht den gewünschten Erfolg. Die in den DD-PS 222415 und DD-PS 222416 vorgeschlagenen Anordnungen mit Festelektrolytmeßsonden erfüllen weder die Funktion zuverlässig, noch sind sie geeignet, die Informationen über den Kohlenstoffanteil des Behandlungsgases zu liefern.

Aus der DD-PS 227802 ist eine Vorrichtung zur Kontrolle ammoniakhaltiger Gase bekannt, die aus zwei Festelektrolytzellen und dem zwischen den Zellen befindlichen Katalysator zur vollständigen Dissoziation der Ammoniaks besteht. Zur Ermittlung oxydierbarer Gase ist weiterhin eine Vorrichtung bekannt, die aus zwei Festelektrolytzellen mit dazwischen angeordnetem Katalysator aufgebaut ist, von denen die erste Zelle als Sauerstoffdosierzelle und die zweite als Sauerstoffmeßzelle arbeiten (DD-PS 120935). Nachteilig bei der Verwendung beider Vorrichtungen ist, daß das zu analysierende Gas dem Wärmebehandlungsprozeß entnommen werden muß und die analytischen Daten verzögert und nicht simultan zur Verfügung stehen. Nach DD-PS 111248 lassen sich bekanntermaßen ohne Probennahme Sauerstoffkonzentrationen durch direkt in den Gasraum einsteckbare Sonden mit beidseitig offenem Festelektrolytrohr gewinnen.

Auf bekannte Weise kann auch Kohlendioxid in sauerstoffhaltigen Gasen (DE-OS 2556483), in Zellen mit einem karbonatischen Festelektrolyt bestimmt werden, wobei durch die Kombination mit einem Sauerstoffsensor Sauerstoffpartialdruckschwankungen sich kompensieren lassen können. Auch wird aufgezeigt, wie die Kompensierung durch Injizieren einer vorgegebenen Menge sauerstoffreichen Gases in den Strom des Probegases erreicht werden kann. Die genannten Methoden zur Sauerstoffkompensation sind sehr aufwendig.

Alle bisherigen Veröffentlichungen sind auf die Bestimmung von NH_3 gerichtet, wobei die Bestimmung von NH_3 und der Kohlenstoffträger aus der Literatur bisher nicht bekannt ist.

Bisher wurde keine Vorrichtung angegeben, die es gestattet, die für die Führung von Wärmebehandlungsprozessen benötigten Parameter insgesamt zu ermitteln.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der Wärmebehandlung von Werkstücken aus Eisenwerkstoffen durch Gasnitrierung, Gasoxi-, Gaskarbo- und Gasoxikarbonitrierung sowie beim Karbonitrier- bzw. Nitrierhärten gleichbleibende Qualität sowie Zeit-, Energie- und Materialeinsparungen zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, nach dem die Zusammensetzung von Ammoniak und Kohlenstoffträger enthaltenden Gasen für die Wärmebehandlung von Werkstücken aus Eisenwerkstoffen, wie sie in der Nähe der Werkstückoberflächen im Wärmebehandlungsprozeß besteht, kontinuierlich für die Bereitstellung von Signalen, zum optimalen Ablauf der Wärmebehandlungsprozesse ermittelt wird.

Weiterhin besteht die Aufgabe, eine Equilibriersonde innerhalb der Anordnung zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen anzugeben, an der das NH_3 -Zersetzungsgleichgewicht gemessen werden kann.

Die Lösung der Aufgabe wird in einem Verfahren gesehen, in dem man die benötigten Prozeßgrößen aus den Signalen von Gassensoren gewinnt, in dem das Wärmebehandlungsgas über die Equilibriersonde (Gassensor II), die ein Signal über die Entfernung des Zustandes der Gasphase von ihrem Gleichgewichtszustand liefert, geleitet wird, wobei über den Gassensor I ein Signal über den im Nichtgleichgewicht dieses Gases aktuellen Sauerstoffpartialdruck gewonnen wird. Das den Gassensor II verlassende ammoniakfreie Wärmebehandlungsgas wird nach kontrolliertem Hinzufügen von sauerstoffhaltigem Gas, was die Einstellung eines bestimmten Verhältnisses der Sauerstoffkonzentration im Abgas zu der im zugefügten sauerstoffhaltigen Gas bedeutet, wobei ein an sich bekannter Gassensor IV ein Signal für die Dosiereinrichtung liefert, zur vollständigen Verbrennung solchen mit Carbonat-Festelektrolyten III geführt, welcher einen Wert für den Kohlenstoffpegel des Behandlungsgases liefert. Unter Verwendung der 4 Signale, in dem die Signale der Gassensoren I, II und das mit Hilfe einer Recheneinheit aus den Signalen der Gassensoren III, IV gewonnene Signal durch Variation der Parameter des Wärmebehandlungsprozesses auf den empirisch ermittelten Optimalwert eingestellt werden, wobei das Signal des Gassensors IV konstant gehalten wird, werden die charakteristischen Größen ermittelt.

Die Lösung der Aufgabe in der Erfindung wird weiterhin in einer Equilibrierende (Sensor II) in der Anordnung zur Bestimmung des Ammoniakdissoziationsverhältnisses im Wärmebehandlungsprozeß mit einem in einem Sondenschutzrohr befindlichen oxidationenleitenden Festelektrolytrohr und einer ammoniakzersetzenden Einrichtung, bestehend aus Keramikrohr 13, Heizwicklung 14 und Katalysator 15, gesehen, wobei die Einrichtung dadurch gekennzeichnet ist, daß diese am Ende innerhalb des Sondenschutzrohrs und vorgelagert dem oxidationenleitenden Festelektrolytrohr angeordnet ist und daß das Sondenschutzrohr eine Öffnung 17 für das angesaugte Behandlungsgas in der Nähe des Festelektrolytrohres 10 besitzt.

Ausführungsbeispiele

Zur Erläuterung des Verfahrens und zur Anwendung der Anordnung in Verbindung mit dem Verfahren dienen folgende Zeichnungen

- Fig. 1: Zellspannung der q-Sonde, aufgetragen über dem Partialdruckverhältnis $\dot{p}(\text{NH}_3)/\dot{p}(\text{H}_2)^{3/2}$ für 580°C und verschiedene Zersetzungsgrade α des Ammoniaks, der nach Reaktion des Luftsauerstoffs mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasserdampf in einem Einsatzgas aus reinem Ammoniakgas, Luft und 5 Vol.-% Kohlenmonoxid verbleibt
- Fig. 2: Zellspannung der q-Sonde, aufgetragen über der Zellspannung der α -Sonde für 580°C und verschiedene Sauerstoffkonzentrationen im Einsatzgas aus reinem Ammoniak, Luft und 5 Vol.-% Kohlenmonoxid
- Fig. 3: Zellspannung der α -Sonde in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad α des Ammoniaks in einem Gas, das neben Ammoniak im wesentlichen Inertgas, Wasserstoff und Wasserdampf enthält, bei 560, 580 und 600°C
- Fig. 4: Faktor zur Berechnung der Konzentration kohlenstoffhaltiger Verbindungen im Wärmebehandlungsgas aus der vom CO_2 -Sensor angezeigten CO_2 -Konzentration bei 580°C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 10,5 Vol.-% in Abhängigkeit von U_a bei verschiedenen U_q
- Fig. 5: Schematischer Aufbau der Meß- und Kontrolleinrichtungen in der Anordnung.

Als Beispiel wird das Verfahren des Gasoxikarbonitrierens bei 580°C mit einem Gas betrachtet, das aus reinem Ammoniakgas mit 0,2 Vol.-% Wasserdampf, verschiedenen Zusätzen von Luft mit 1,68 Vol.-% Wasserdampf und 0,03 Vol.-% Kohlendioxid und einem Zuschlag von 5 Vol.-% Kohlenmonoxid zum Ammoniak-Luft-Gemisch besteht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mit der q-Sonde (Gassensor I) eine vom Partialdruckverhältnis $\dot{p}(\text{H}_2\text{O}) + \dot{p}(\text{CO}_2)/\dot{p}(\text{H}_2) + \dot{p}(\text{CO})$ abhängige Zellspannung U_q und mit der α -Sonde (Gassensor II) eine vom Zersetzungsgrad α des Ammoniaks abhängige Zellspannung U_a gemessen. Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen U_q und α und dem Partialdruckverhältnis $\dot{p}(\text{NH}_3)/\dot{p}(\text{H}_2)^{3/2}$. Man erkennt daraus, daß sich mit den Sonden die Nitrierbedingungen leicht direkt ermitteln und bei den kurzen Ansprechzeiten solcher Sonden die optimalen Prozeßbedingungen rasch einstellen lassen.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß man mit Hilfe der Signale der q- und α -Sonden (Gassensor I und II) auch die Sauerstoffvolumenkonzentration $\phi(\text{O}_2)$ des Behandlungsgases bestimmen kann.

Mit geringen Fehlern gilt dieses Diagramm auch für andere Prozeßtemperaturen, denn die Temperaturabhängigkeit der Zellspannungen beider Sonden beträgt unter den üblichen Nitrierbedingungen weniger als 0,1 mV/K.

In Fig. 3 ist U_a in Abhängigkeit von α bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Soll parallel zur Nitrierung eine Aufkohlung an der Metalloberfläche der zu behandelnden Werkstücke ablaufen, so interessiert die Konzentration der kohlenstoffhaltigen Gaskomponente im Wärmebehandlungsraum.

Zu ihrer Ermittlung wird das aus der α -Sonde (Equilibrierende, Gassensor II) gezogene Gas genutzt, das mit Sauerstoffüberschuß völlig umgesetzt wird, so daß aus beliebigen kohlenstoffhaltigen Gaskomponenten stets Kohlendioxid zu bestimmen ist. Um einen ganz bestimmten Restsauerstoffgehalt ohne Volumen- oder Strömungsmessung einzuregeln, wird bei konstantem Durchfluß des aus der α -Sonde (Gassensor II) entnommenen Gases der Durchfluß des Oxydationsgases, i. a. Luft, so eingestellt, daß der O_2 -Sensor IV genau die Hälfte des Sauerstoffgehaltes des Oxydationsgases anzeigt. Das Volumen des mit dem Oxydationsgas stöchiometrisch umgesetzten Behandlungsgases ist dann gerade verdoppelt worden.

Die Bezugselektroden der q-Sonde (Gassensor I) und des CO_2 - O_2 -Sensorpaares III und IV werden zweckmäßigerweise mit Luft beaufschlagt. Für größere Genauigkeitsansprüche stören die Schwankungen der CO_2 -Konzentration der Luft, dann muß ein Bezugsgas mit konstanter bekannter CO_2 -Konzentration verwendet werden. Die Stoffmenge des Behandlungsgases vergrößert sich beim Zerfall von Ammoniak, wodurch das beigegebene kohlenstoffhaltige Gas verdünnt wird. Eine weitere Verdünnung tritt durch die Oxydationsgaszufuhr ein, so daß der CO_2 -Sensor eine kleinere Konzentration mißt, als sie vor dem Wärmebehandlungsraum eingestellt wird und als sie in diesem Raum beim Zerfallsgrad α herrscht. Die bei der Wärmebehandlung wirksame Konzentration muß über einen Hilfsfaktor F aus der am CO_2 -Sensor gemessenen CO_2 -Konzentration ermittelt werden. Im Ausführungsbeispiel mit Zugabe von Kohlenmonoxid und bei Regelung der Sauerstoffkonzentration am CO_2 -Sensor auf die halbe Sauerstoffkonzentration des Oxydationsgases erhält man, wenn im eingesetzten Gas die Sauerstoffkonzentration $\phi(\text{O}_2)$ herrscht und im Wärmebehandlungsraum der Zerfallsgrad α vorliegt, die bei der Gasnitrierung wirkende CO -Konzentration $\phi(\text{CO})$ aus der mit dem CO_2 -Sensor gemessenen CO_2 -Konzentration $\phi(\text{CO}_2)$ näherungsweise aus der Gleichung

$$(\text{CO}) = F \phi(\text{CO}_2)$$

$$\text{mit } F = \frac{9,773 - 47,49 \phi(\text{O}_2)}{0,9974 + 0,998 \alpha}$$

In der Gleichung ist die CO_2 -Konzentration von Luft mit 0,03 Vol.-% berücksichtigt worden.

Fig. 4 zeigt ein Diagramm für F in Abhängigkeit von U_q und U_a bei einer Prozeßtemperatur von 580°C und bei der halben Sauerstoffkonzentration der Luft am O_2 -Sensor.

Damit wurde ein Beispiel gegeben, aus dem hervorgeht, daß auf einfache Weise die wichtigsten Parameter für die Nitrierung von Werkstücken in Gasmischungen aus den Signalen von je einem q-, α - und CO₂-Sensor (Gassensor I, II und III) bei konstant gehaltenem Signal des O₂-Sensors IV bestimmt werden können:

- der q-Sensor signalisiert, ob die Werkstückoberfläche oxydiert oder reduziert wird,
- der α -Sensor signalisiert den Grad des Nichtgleichgewichts im Wärmebehandlungsgas,
- mit den Signalen des q- und α -Sensors lassen sich das Partialdruckverhältnis $\dot{p}(\text{NH}_3)/\dot{p}(\text{H}_2)^{3/2}$ und die Sauerstoffvolumenkonzentration in der eingesetzten Ammoniak-Luft-Mischung ermitteln,
- der CO₂-Sensor liefert der Volumenkonzentration der kohlenstoffhaltigen Gase am Werkstück proportionale Signale, die mit Hilfe der Signale des q- und des α -Sensors in diese Volumenkonzentration umgerechnet werden können.

In der praktischen Anwendung genügt es, die Signale des q-, α - und CO₂-Sensors (Gassensor I, II und III) bei konstantem Signal des O₂-Signals IV und Variation der Prozeßparameter der Wärmebehandlung zu registrieren und die als optimal gefundenen Prozeßparameter mit Hilfe der Sensorsignale zu reproduzieren.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß am Katalysator in der α -Sonde II bei Verwendung von Kohlenmonoxid als kohlenstoffliefernde Verbindung nur die Einstellung des Wassergaskonvertierungsgleichgewichts beschleunigt wird, was infolge der Werte der maßgebenden Gleichgewichtskonstanten und Konzentrationsverhältnisse keinen großen Einfluß auf U_a hat. Wird dagegen etwas Alkohol oder ein Kohlenwasserstoff eingesetzt, so können in dieser Sonde am U_a merkliche Effekte auftreten, die für die verwendete Verbindung charakteristisch sind. Die α -Sonde II bleibt in diesen Fällen Signalgeber für den Grad des Nichtgleichgewichts, nur müssen die Beziehungen zu den Signalen der anderen Gassensoren und zu Parametern, die auf die Nitrierung Einfluß haben, rechnerisch oder empirisch gesondert untersucht und zweckentsprechend berücksichtigt werden.

Fig. 5: zeigt den schematischen Aufbau der Meß- und Kontrolleinrichtungen in der Anordnung.

Die q-Meßsonde 1 enthält als Gassensor I das Festelektrolytrohr 2 aus stabilisiertem Zirkonoxid, welches an seinem geschlossenen Ende außen eine Meßelektrode 3 und dieser gegenüberliegend eine Bezugselektrode 4 trägt. Das Bezugsgas 5 wird über ein Bezugsgasrohr 6, das in seinem vorderen Teil eine Katalysatorstrecke 7 enthält, an die Bezugselektrode 4 herangeführt und strömt über den Sondeninnenraum in die Außenluft ab. Zur Messung der Prozeßtemperatur dient ein Thermoelement 8.

Die α -Meßsonde 9 enthält als Gassensor II ein Festelektrolytrohr 10 aus stabilisiertem Zirkonoxid, welches außen eine erste Elektrode 11 und gegenüberliegend innen eine zweite Elektrode 12 trägt und mit einem Keramikrohr 13, welches eine Heizwicklung 14 aus Nickel und eine Katalysatorstrecke 15 trägt, verbunden ist. Ein Thermoelement 16 dient zur Temperaturmessung der Heizwicklung 14.

Der durch die Öffnungen 17 im Sondenrohr 9 hindurchtretende Meßgasteilstrom gelangt zunächst auf die äußere Elektrode 11 und trifft dann auf die ammoniakzersetzende Einrichtung 13, 14, 15 und verläßt über die innere Elektrode 12 die Equilibriersonde (Sensor II).

An der Außenelektrode 11 der Zelle 10 wirkt demnach das NH₃ enthaltende Gas und an der Innenelektrode 12 das Gas, in dem NH₃ vollständig zersetzt ist.

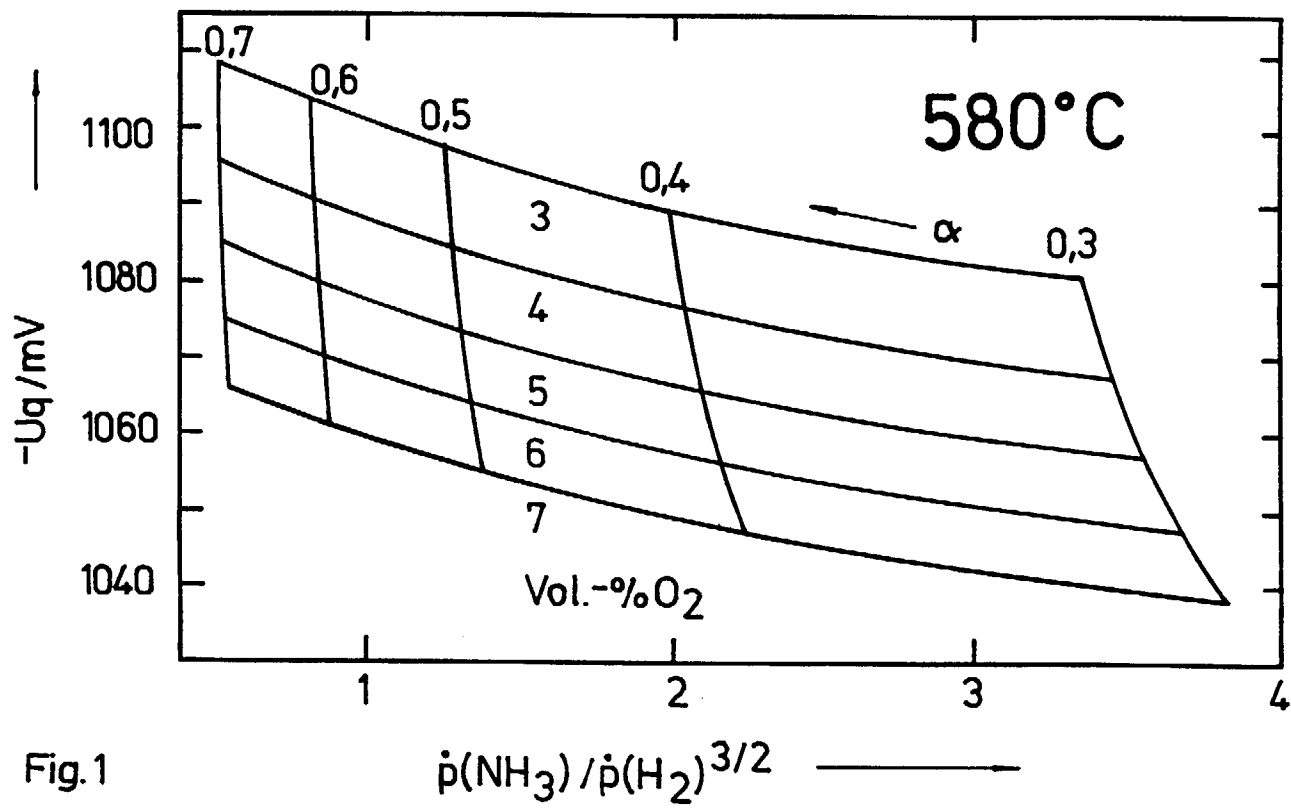
Das durch eine Öffnung 17 im SONDENSCHUTZROHR angesaugte Behandlungsgas gelangt über Heizwicklung 14 und Katalysatorstrecke 15 in das Innere des Festelektrolytrohres 10 sowie in den Sondeninnenraum und passiert anschließend die Gasdosiereinrichtung 18, in der das Behandlungsgas mit einem Oxydationsgas umgesetzt wird, das über eine Reglerdrossel 19 im Durchfluß geregelt wird.

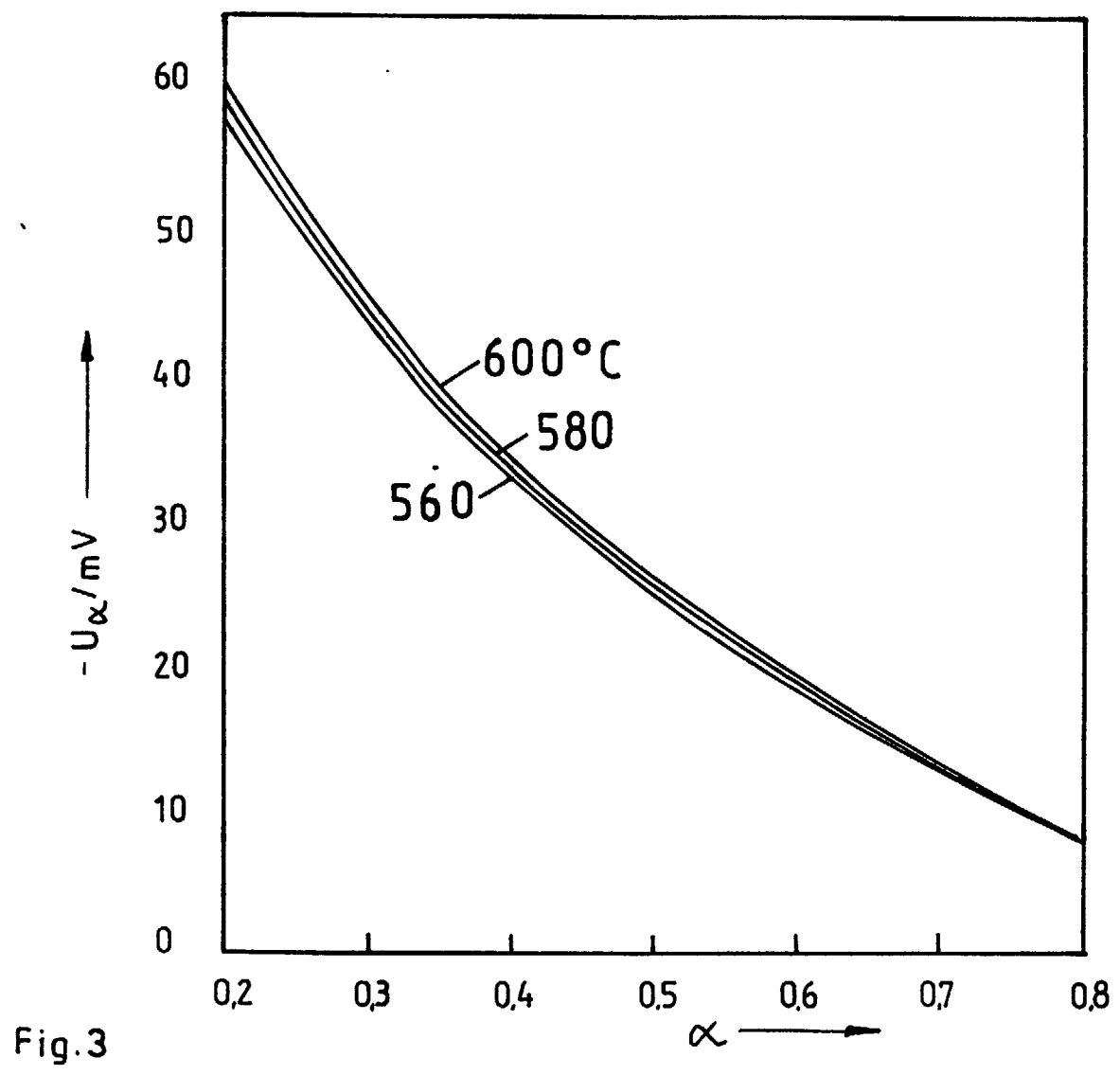
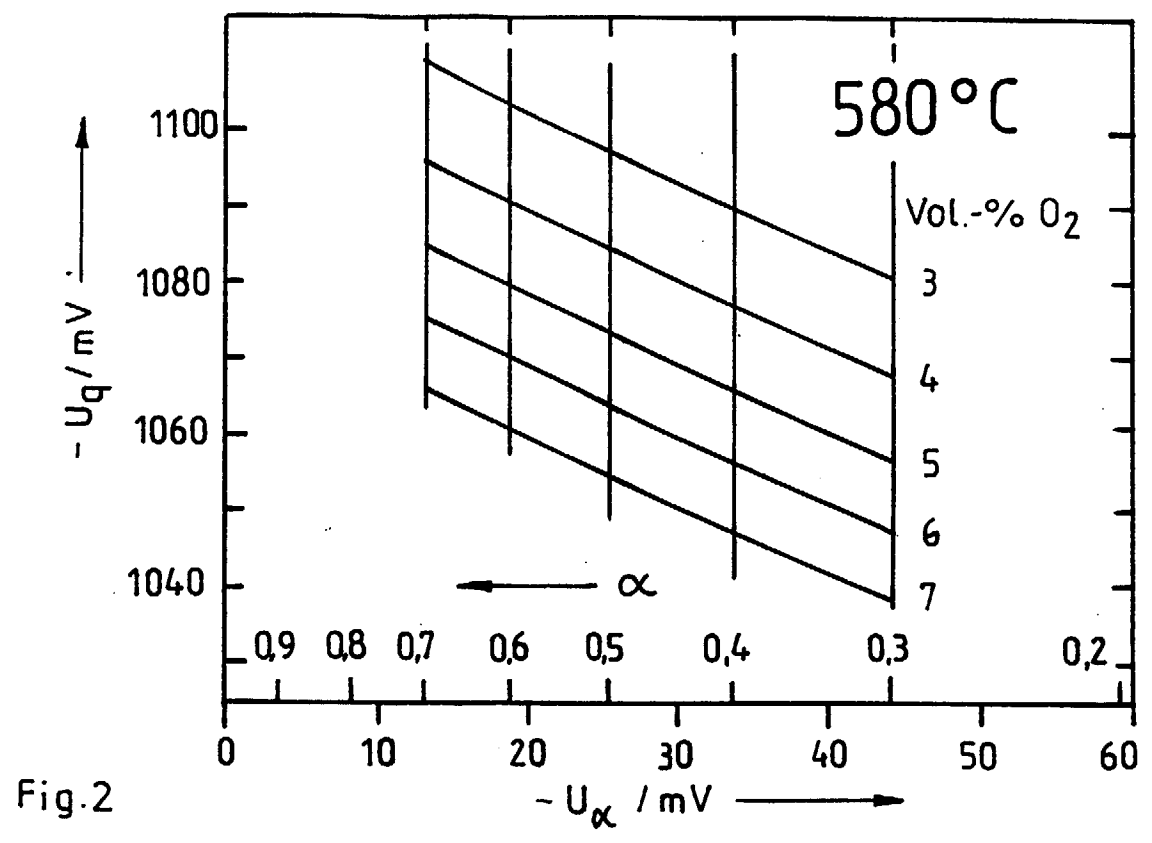
Die sich anschließende CO₂-Meßeinrichtung besteht aus dem Tragkörper 20, der auf seinem äußeren Umfang eine Heizwicklung 21 trägt und in seinem Inneren zwei Gassensoren 22, 23, welche den Innenraum in zwei voneinander gasdicht getrennte Kammern teilen. Der CO₂-Sensor 22 (Gassensor III) besteht aus einem CO₂-empfindlichen Festelektrolyt mit einer Meßelektrode 24 und einer Bezugselektrode 25; der O₂-Sensor 23 (Gassensor IV) aus einem oxidionenleitenden Festelektrolyt mit einer Meßelektrode 26 und einer Bezugselektrode 27.

Das aus der Gasdosiereinrichtung 18 in den Meßgasraum einströmende vollständig umgesetzte Behandlungsgas wird durch eine Gasförderpumpe 28 abgesaugt. Das Bezugsgas 29 strömt über eine Katalysatorstrecke 30, die sich in der Bezugsgasleitung 31 befindet, an die beiden Bezugselektroden 25, 27. Die Meßsonden 1 und 9 (Gassensoren I und II) sind an der Wandung 36 des Wärmebehandlungssofens befestigt, die elektrische Signalverarbeitung mit den Baugruppen 32, 33, 34, 35 ist räumlich abgesetzt.

Das Meßsignal der Sonde 1 wird mit dem Signalverstärker 32 zur Weiterverarbeitung aufbereitet, ebenso das Meßsignal der Sonde 9 mit dem Signalverstärker 34 und das Meßsignal des Thermoelements 8 mit dem Signalverstärker 33.

Die Meßsignale der Sensoren 22, 23 (III und IV) werden in der elektronischen Baugruppe 35 miteinander zum CO₂-Signal verknüpft, gleichzeitig wird eine Stellgröße für die Reglerdrossel 19 bereitgestellt.





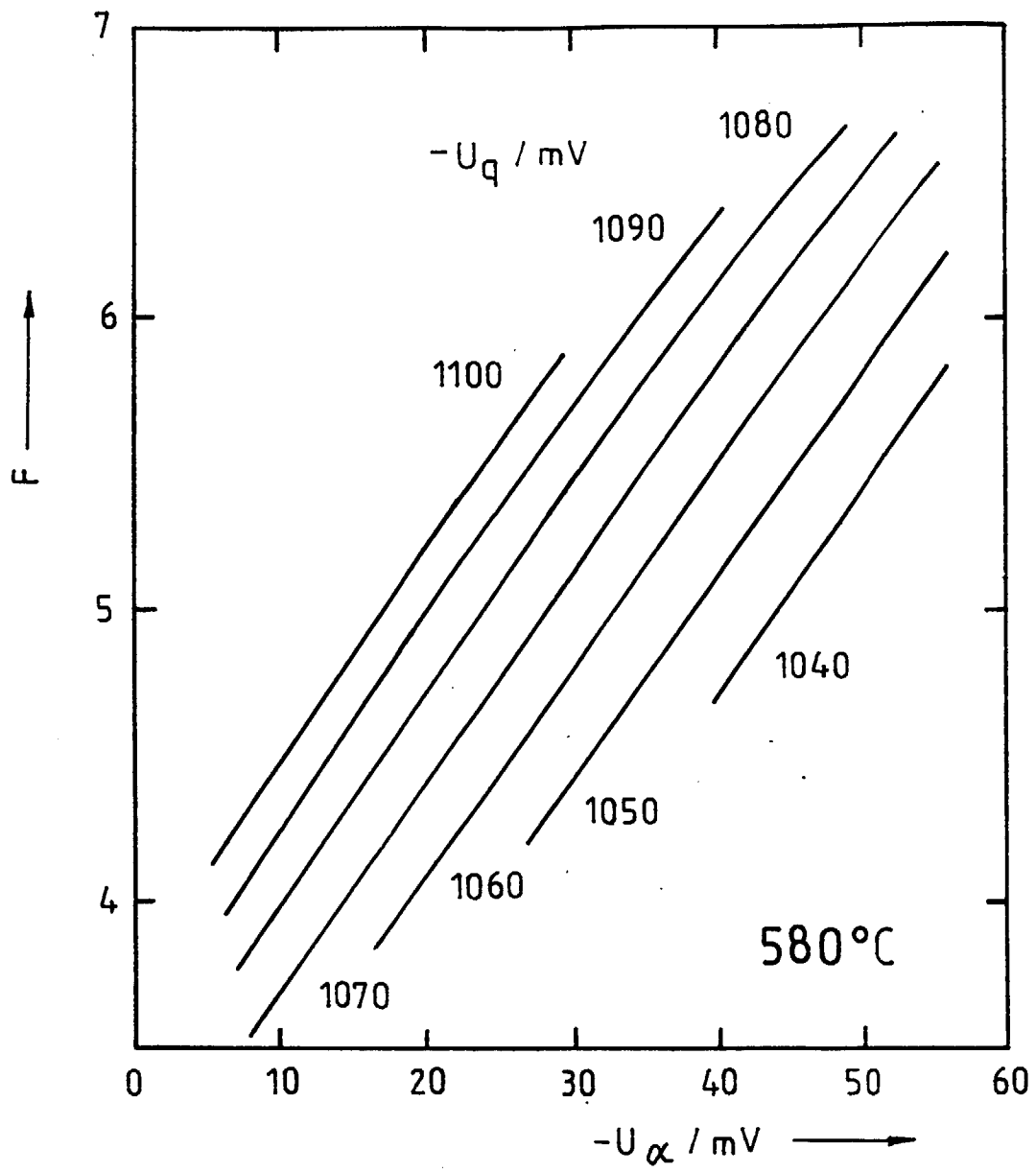


Fig.4

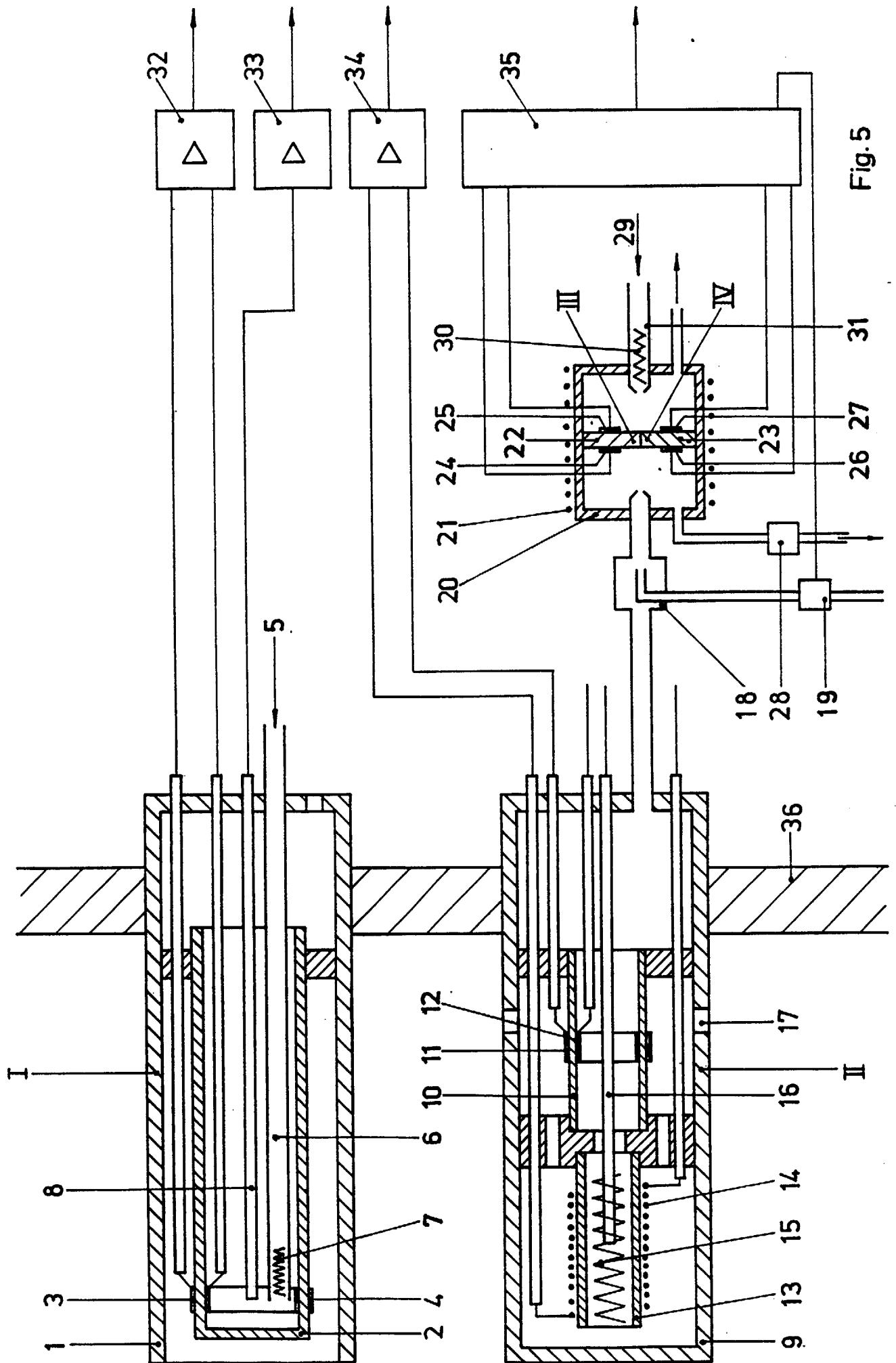


Fig.5