



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 245 051 A1

 4(51) G 01 N 27/52
 G 05 D 11/08
 C 23 C 8/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 285 199 0

(22) 23.12.85

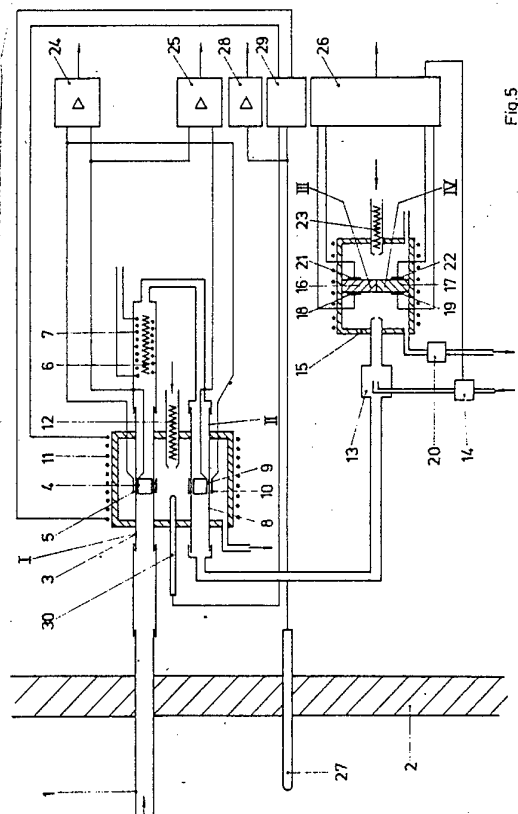
(44) 22.04.87

(71) VEB Junkalor Dessau, 4500 Dessau, Altener Straße 43, DD

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

(54) Anordnung zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen sowie Verfahren dazu

(57) Die Erfindung betrifft eine Anordnung sowie ein Verfahren zur Anwendung der Anordnung zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen, wie Gasnitrierung mit dem Ziel, reproduzierbare Behandlungsergebnisse mit optimiertem Zeit-, Energie- und Materialaufwand zu erreichen. Aufgabe der Erfindung ist es, eine Anordnung für die Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen sowie ein Verfahren zur Kontrolle des Zustandes der Gasatmosphären mit dieser Anordnung anzugeben. Die Lösung der Aufgabe wird darin gesehen, daß die wesentlichen Prozeßgrößen aus den Signalen von vier Gassensoren gewonnen werden, wobei der Gassensor I im Behandlungsgas den im Nichtgleichgewicht dieses Gases aktuellen Sauerstoffpartialdruck, das Differenzsignal zwischen den Gassensoren I, II einen für die Entfernung des Zustandes der Gasphase von ihrem Gleichgewichtszustand charakteristischen Parameter, der Gassensor III einen Wert für den Kohlenstoffpegel des Behandlungsgases und der Gassensor IV eine Hilfsgröße für eine dem Gassensor III vorgeschaltete Gasdosiereinrichtung liefert Fig. 5.



Erfindungsanspruch:

1. Anordnung zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen, wie Gasnitrierung, Gasoxi-, Gaskarbo- und Gasoxikarbonitrierung sowie Karbonitrier- und Nitrierhärten mit Festelektrolytsensoren, die auf dem Festelektrolyten gegenüberstehend eine Meß- bzw. Bezugselektrode aufweisen, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese aus vier Gassensoren besteht, wobei der Gassensor I aus einem oxidionenleitenden beiderseits offenen Festelektrolytrohr (3) besteht, das in einem Heizofen (11) mit Thermoelement (30) untergebracht ist, wobei die Bezugselektrode (5) über eine im Heizofen (11) angeordnete Katalysatorstrecke (12) von einem Sauerstoffbezugsgas und die Meßelektrode (4) von dem über ein Gasentnahmerohr (1) aus dem Wärmebehandlungsofen einströmenden Behandlungsgas umgeben ist; der Gassensor II ebenfalls aus einem oxidionenleitenden beiderseits offenen Festelektrolytrohr (8) besteht und im gleichen Heizofen (11) angeordnet ist und beide Gassensoren I, II über eine beheizte Katalysatorstrecke (6) verbunden sind, wobei die Bezugselektrode (10) über die Katalysatorstrecke (12) von einem Sauerstoffbezugsgas und die Meßelektrode (9) von dem über die Katalysatorstrecke (6) geleiteten Behandlungsgas umgeben ist, daß gasseitig der Gassensor II über eine Gasdosiereinrichtung (13) mit zwei weiteren Gassensoren III; IV in Verbindung steht, die in einem beheizten Tragkörper (15) so angeordnet sind, daß zwei getrennte gasdichte Gaskammern entstehen, wobei der eine einen CO₂-empfindlichen und der andere einen O₂-empfindlichen plattenförmigen Festelektrolyten (16; 17) besitzt und dabei die Meßelektroden (18; 19) vom vollständig oxidierten Behandlungsgas des Gassensors II und die Bezugselektroden (21; 22) vom über den Katalysator (23) im Tragkörper (15) eingeleiteten CO₂-O₂-Bezugsgas umgeben sind, wobei die Signale der Gassensoren III; IV über eine Recheneinheit (26) miteinander verknüpft werden und eine Reglerdrossel (14) der Gasdosiereinrichtung (13) vorgeschaltet ist, sowie ein Thermoelement (27) am Behandlungsgas enthält, das mit dem Thermoelement (30) im Heizofen (11) über einen Temperaturregler (29) verbunden ist.
2. Verfahren unter Anwendung der unter Punkt 1 genannten Anordnung mit Festelektrolyt-Gassensoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß die wesentlichen Prozeßmeßgrößen aus den Signalen der vier Gassensoren gewonnen werden, wobei der Gassensor I im Behandlungsgas den im Nichtgleichgewicht dieses Gases aktuellen Sauerstoffpartialdruck, das Differenzsignal zwischen den Gassensoren I; II einen für die Entfernung des Zustandes der Gasphase von ihrem Gleichgewichtszustand charakteristischen Parameter, der Gassensor III einen Wert für den Kohlenstoffpegel des Behandlungsgases und der Gassensor IV eine Hilfsgröße für eine dem Gassensor III vorgeschaltete Gasdosiereinrichtung (13) liefert, wobei die Gassensoren I; II mit Hilfe des aus den Thermoelementen (27; 30) und dem Temperaturregler (29) gebildeten Regelkreises auf die Temperatur des Behandlungsgases gebracht werden, indem das Signal des Gassensors I, das Differenzsignal der Gassensoren I; II und das mit Hilfe der Recheneinheit (26) aus den Signalen der Gassensoren III; IV gewonnene Signal durch Variation der Parameter des Wärmebehandlungsprozesses auf den empirisch ermittelten Optimalwert eingestellt werden, wobei dabei das Signal des Gassensors IV konstant gehalten wird.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung sowie ein Verfahren zur Anwendung der Anordnung zur Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen, wie der Gasnitrierung, der Gasoxi-, der Gaskarbo- und Gasoxidkarbonitrierung sowie des Karbonitrier- bzw. Nitrierhärtens mit dem Ziel, reproduzierbare Behandlungsergebnisse mit optimiertem Zeit-, Energie- und Materialaufwand zu erreichen.

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 wurden 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 ist ihre diskontinuierliche Arbeitsweise und das Fehlen eines Signals für die Prozeßregelung. Verbesserte Verfahren und Vorrichtungen sind aus (S. Dombrovskij u. a.: Metalloved. obra. met. [1966] 8, S. 52-55; Modulevskij u. a.: Mechaniz. i. Avtomatiz. Prosv. 24 [1970] 8, S. 4; Kolosvari, Z. u. a.: ZWF [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. Kontinuierlich 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. in Freiburger Forschungsheft B 185 [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 $\frac{p(\text{NH}_3)}{p(\text{H}_2)^{3/2}}$ 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 Gaschromatografie bestimmbar.

Nachteilig sind der hohe apparative und personelle Aufwand sowie die diskontinuierliche Arbeitsweise.

Allen bisher genannten Vorrichtung ist gemeinsam, daß sie nur zur Ermittlung der Zusammensetzung des Abgases eingesetzt werden können. Aus (I. 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 Ionenstromes. 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 kann nicht durch Überwachungsmaßnahmen vor oder hinter dem Wärmebehandlungssofen 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 222 415 und DD-PS 222 416 vorgeschlagenen Anordnungen mit Festelektrolytmeßsonden erfüllen weder die Funktion zuverlässig, noch sind sie geeignet, die Informationen über den Kohlenstoffanteil des Behandlungsgases zu liefern.

Obwohl in der DD-PS 227 802 für eine Teilfunktion, die katalytische Zersetzung des Ammoniaks, eine geeignetere Lösung gefunden wurde, ist der vorstehend genannte Mangel nicht beseitigt. 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 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, eine Anordnung für die Kontrolle von Wärmebehandlungsprozessen, wie Gasnitrierung, Gasoxi-, Gaskarbo- und Gasoxidkarbonitrierung sowie Karbonitrier- bzw. Nitrierhärten sowie ein Verfahren zur Kontrolle des Zustandes der Gasatmosphären mit dieser Anordnung anzugeben.

Die Lösung der Aufgabe wird in einer Anordnung gesehen, die aus einem in den Ofenraum hineinragenden korrosionsbeständigen Gasentnahmerohr, einem in den Ofenraum hineinragenden Thermoelement und einem in unmittelbarer Nähe der Ofenwandung montierten Meßwertgeber besteht.

Die Festelektrolyt-Gassensoren I, II als Meßwertgeber sind in einem elektrisch beheizten Ofen, dessen Temperatur mit Hilfe des in den Wärmebehandlungssofen hineinragenden Thermoelementes und einer Regelschaltung auf die Temperatur des Wärmebehandlungssofens gebracht wird, angeordnet. Zwischen Festelektrolyt-Gassensor I, II im Gasstrom befindet sich eine elektrisch beheizte Katalysatorstrecke. Am Gasaustritt des Gassensors II ist eng und thermisch isoliert ein CO₂-Sensor III angeschlossen, der mit der vorgeschalteten Gasdosiereinrichtung zur vollständigen Umsetzung des aus dem Gassensor II austretenden Gases und einem beheizten oxidionenleitenden Festelektrolytsensor IV zur Einstellung oder Regelung der Gasdosierung in Verbindung steht.

Der Festelektrolytsensor I, der sogenannte q-Sensor, enthält auf einem oxidionenleitenden Festelektrolyt eine katalytisch vorbehandeltem Sauerstoffbezugsgas ausgesetzte Bezugselektrode und eine der ersten Elektrode gegenüberliegende, gegenüber dieser gasdicht getrennte, dem aus dem Ofenraum abgesaugten Behandlungsgas ausgesetzte Meßelektrode.

Der Festelektrolytsensor II enthält auf einem oxidionenleitenden Festelektrolyt eine katalytisch vorbehandeltem Sauerstoffbezugsgas ausgesetzte Bezugselektrode und eine der ersten Elektrode gegenüberliegende, gegenüber dieser gasdicht getrennte, dem durch eine beheizte Katalysatorstrecke vollständig umgesetzten Behandlungsgas ausgesetzte Meßelektrode.

Nach Verlassen des Gassensors II wird das vollständig umgesetzte Behandlungsgas mit einem Oxydationsgas in stöchiometrischem Überschuß vermischt, durch vollständige Verbrennung ins chemische Gleichgewicht gebracht und dem CO₂-Sensor III zugeführt. Vorteilhafterweise wird als CO₂-Sensor III ein CO₂-empfindlicher Festelektrolyt verwendet und mit dem zur Einstellung oder Regelung der Zumischung des Oxydationsgases benötigten oxidionenleitenden Festelektrolytsensor IV zu einer Baugruppe vereint. Dabei werden beide Gassensoren III, IV auf konstanter Temperatur gehalten, die Meßelektrode des CO₂-Sensors III dem vollständig umgesetzten Behandlungsgas und die gegenüberliegende, gasdicht getrennte Bezugselektrode einem katalytisch behandelten CO₂- und O₂-haltigen Bezugsgas; die Meßelektrode des O₂-Sensors IV dem vollständig umgesetzten Behandlungsgas und die gegenüberliegende, gasdicht getrennte Bezugselektrode katalytisch behandeltem CO₂- und O₂-haltigen Bezugsgas ausgesetzt.

Die Gassensoren I, II bestehen aus beiderseits offenen Festelektrolytrohren, die in einem gemeinsamen elektrisch beheizten Ofen angeordnet sind. Der Eingang des Gassensors, des sogenannten q-Sensors I, ist mit dem in den Wärmebehandlungssofen hineinragenden Gasentnahmerohr verbunden, der Ausgang des q-Sensors I mit dem Eingang der elektrisch beheizten Katalysatorstrecke.

Deren Ausgang ist mit dem Eingang des Gassensors II verbunden. An den Ausgang des Gassensors II schließen sich die beiden Gassensoren III; IV zur CO₂-Messung an.

Beide Gassensoren I; II bilden mit ihren Meßelektroden den sogenannten α -Sensor.

Zur CO₂-Messung dient vorzugsweise eine in einem mit konstanter Temperatur beheizten Hüllrohr gasdicht befestigte Verbundtablette aus einem CO₂-empfindlichen und einem oxidationsleitenden Festelektrolyt, dessen Meßelektroden dem durch die Zumischung eines Oxydationsgases vollständig umgesetzten Behandlungsgas und dessen gegenüberliegende, gasdicht getrennte Bezugselektroden einem katalytisch umgesetzten CO₂- und O₂-haltigen Bezugsgas ausgesetzt sind.

Die Signale der Gassensoren III, IV werden über eine Recheneinheit miteinander verknüpft. Eine Reglerdrossel ist der Gasdosiereinrichtung vorgeschaltet. Ein Thermoelement im Behandlungsgas ist mit einem Thermoelement im Heizofen der Gassensoren I, II über einen Temperaturregler verbunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren unter Anwendung der Anordnung zeichnet sich dadurch aus, daß die wesentlichen Prozeßgrößen aus den Signalen der vier Gassensoren gewonnen werden, wobei der Gassensor I im Behandlungsgas den im Nichtgleichgewicht dieses Gases aktuellen Sauerstoffpartialdruck, das Differenzsignal zwischen den Gassensoren I, II einen für die Entfernung des Zustandes der Gasphase von ihrem Gleichgewichtszustand charakteristischen Parameter, der Gassensor II einen Wert für den Kohlenstoffpegel des Behandlungsgases und der Gassensor IV eine Hilfsgröße für eine dem Gassensor III vorgeschaltete Gasdosiereinrichtung liefert, wobei die Gassensoren I, II mit Hilfe des aus den Thermoelementen und dem Temperaturregler gebildeten Regelkreises auf die Temperatur des Behandlungsgases gebracht werden, in dem das Signal des Gassensors I, das Differenzsignal der Gassensoren I, II und das mit Hilfe der 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.

Ausführungsbeispiele

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

- Fig. 1: Zellspannung des q-Sensors, 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 des q-Sensors, aufgetragen über der Zellspannung des α -Sensors für 580°C und verschiedene Sauerstoffkonzentrationen im Einsatzgas aus reinem Ammoniakgas, Luft und 5 Vol.-% Kohlenmonoxid
- Fig. 3: Zellspannung des α -Sensors 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 CO₂-Sensor angezeigten CO₂-Konzentration bei 580°C und bei einer Sauerstoffkonzentration von 10,5 Vol.-% in Abhängigkeit von U_α bei verschiedenen U_q
- Fig. 5: Schematischer Aufbau der erfindungsgemäßen 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 nun mit dem q-Sensor 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 Zellenspannung U_q und zwischen der Meßelektrode des q-Sensors I und der Meßelektrode des nachfolgenden Sensors II eine vom Zersetzungsgrad α des Ammoniaks abhängige Zellenspannung U_α gemessen.

Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen $U_{q_{3/2}}$ und α und dem Partialdruckverhältnis $\dot{p}(\text{NH}_3) / \dot{p}(\text{H}_2)$. Man erkennt daraus, daß sich auf diese Weise die Nitrierbedingungen leicht direkt ermitteln und bei den kurzen Ansprechzeiten von Festelektrolytsensoren die optimalen Prozeßbedingungen rasch einstellen lassen.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß man mit Hilfe von U_q und U_α auch die Sauerstoffvolumenkonzentration $\alpha(\text{O}_2)$ des Behandlungsgases bestimmen kann. Mit geringen Fehlern gilt dieses Diagramm auch für andere Prozeßtemperaturen, denn die Temperaturabhängigkeit der Zellspannungen beider Festelektrolytsensoren beträgt unter den üblichen Nitrierbedingungen weniger als 0,1 mV/K.

In Fig. 3 ist U_α 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 dem zweiten Festelektrolytsensor 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 dem zweiten Festelektrolytsensor entnommenen Gases der Durchfluß des Oxydationsgases, i. a. Luft, so eingestellt, daß der O₂-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 des CO₂-O₂-Sensorpaares III; IV werden zweckmäßigerweise mit Luft beschickt. Für größere Genauigkeitsansprüche stören die Schwankungen der CO₂-Konzentration der Luft, dann muß ein Bezugsgas mit konstanter bekannter CO₂-Konzentration als Bezugsgas 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 Oxydationszufuhr ein, so daß der CO₂-Sensor III 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 CO₂-Sensor III gemessenen CO₂-Konzentration ermittelt werden. Im Ausführungsbeispiel mit Zugabe von Kohlenmonoxid und bei Regelung der Sauerstoffkonzentration am CO₂-Sensor III auf die halbe Sauerstoffkonzentration des Oxydationsgases erhält man,

wenn im eingesetzten Gas die Sauerstoffkonzentration $\varphi(\text{O}_2)$ herrscht und im Wärmebehandlungsraum der Zerfallsgrad α vorliegt, die bei der Oberflächenvergütung wirkende CO-Konzentration $\varphi(\text{CO})$ aus der mit dem CO_2 -Sensor III gemessenen CO_2 -Konzentration $\varphi(\text{CO}_2)$ näherungsweise aus der Gleichung

$$\varphi(\text{CO}) = F \cdot \varphi(\text{CO}_2)$$

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

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_α bei einer Prozeßtemperatur von 580°C und bei der halben Sauerstoffkonzentration der Luft am O_2 -Sensor IV.

Damit ist ein Beispiel gegeben, aus dem hervorgeht, daß die Anordnung unter Anwendung des Verfahrens auf einfache Weise die wichtigsten Parameter für die Nitrierung von Werkstücken in Gasmischungen aus den Signalen von je einem q -, α - und CO_2 -Sensor bei konstant gehaltenem Signal des O_2 -Sensors liefert:

- der q -Sensor signalisiert, ob die Werkstückoberfläche oxydiert oder reduziert wird,
- der α -Sensor signalisiert den Grad des Nichtgleichgewichts in Wärmebehandlungsgas,
- Mit den Signalen U_q und U_α lassen sich das Partialdruckverhältnis $p(\text{NH}_3)/p(\text{H}_2)^{3/2}$ und die Sauerstoffvolumenkonzentration in der eingesetzten Ammoniak-Luft-Mischung ermitteln,
- der CO_2 -Sensor liefert der Volumenkonzentration der kohlenstoffhaltigen Gase am Werkstück proportionale Signale, die mit Hilfe der Signale U_q und U_α in diese Volumenkonzentration umgerechnet werden können.

In der praktischen Anwendung genügt es, die Signale U_q , U_α und des CO_2 -Sensors bei konstantem Signal des O_2 -Sensors 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 zwischen dem ersten und dem zweiten Gassensor I; 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_α hat. Wird dagegen etwas Alkohol oder ein Kohlenwasserstoff eingesetzt, so können an U_α merkliche Effekte auftreten, die für die verwendete Verbindung charakteristisch sind. Der aus den Meßelektroden des ersten und zweiten Gassensors I, II gebildete α -Sensor 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 Aufbau der Anordnung.

Über ein keramisches Gasentnahmerohr 1, das durch die Wand 2 des Wärmebehandlungsofens geführt ist, wird Behandlungsgas abgesaugt und dem Festelektrolytsensor I, der ein beiderseits offenes Festelektrolytrohr 3 enthält, zugeführt. Dieser Sensor I enthält in seinem Inneren die Meßelektrode 4 und gegenüberliegend auf seinem äußeren Umfang die Bezugelektrode 5. Das Behandlungsgas strömt nach Verlassen des Festelektrolytsensors I durch eine beheizte Katalysatorstrecke 6 mit katalytisch aktiver Heizwicklung 7 und anschließend durch einen Festelektrolytsensor II, der auch ein beiderseits offenes Festelektrolytrohr 8 enthält, mit innenliegender Meßelektrode 9 und gegenüberliegender auf seinem äußeren Umfang befestigter Bezugelektrode 10. Beide Sensoren I, II sind in einem gemeinsamen Heizofen 11 angeordnet. Das Bezugsgas wird über eine Katalysatorstrecke 12 an die beiden Bezugelektroden 5; 10 herangeführt.

Die gleichfalls mögliche Aufteilung des Gasstromes in zwei Teilströme und katalytische Umsetzung nur eines Teilgasstromes ist insofern nachteilig, als der nicht umgesetzte Teilgasstrom auf Grund seines Ammoniakgehaltes chemisch aggressiv ist und deshalb Korrosionsprobleme und Schadstoffbelastungen der Umwelt die Folge sind. Aus dem Festelektrolytsensor II gelangt das Behandlungsgas in eine Dosier- und Mischeinrichtung 13, in der über eine Reglerdrossel 14 Oxydationsgas beigemischt wird. Das nunmehr vollständig oxydierte Behandlungsgas strömt in die CO_2 -Meßeinrichtung 15, gebildet aus dem CO_2 -Sensor III aus einem CO_2 -empfindlichen Festelektrolyt 16 und dem O_2 -Sensor IV aus einem oxidionenleitenden Festelektrolyt 17. Die Meßelektroden 18; 19 der Gassensoren III, IV sind dem Behandlungsgas ausgesetzt, das durch die gesamte Meßeinrichtung mit der Pumpe 20 gefördert wird. Die Bezugelektroden 21; 22 der Gassensoren III, IV werden mit einem CO_2 - O_2 -Bezugsgas beaufschlagt, das durch eine Katalysatorstrecke 23 strömt.

Das Signal U_q des Gassensors I, das zwischen den Meßelektroden 4; 9 des Gassensors I, II gebildete Signal U_α und die Signale des CO_2 -Sensors III und des O_2 -Sensors IV werden in den elektronischen Baugruppen 24; 25; 26 verstärkt und in für die Prozeßsteuerung geeignete Einheitssignale umgewandelt. Das Signal des O_2 -Sensors IV dient darüber hinaus zur Steuerung der Reglerdrossel 14. Die Temperatur des Behandlungsgases wird mit dem in unmittelbarer Nähe des Gasentnahmerohres 1 in den Ofenraum hineinragenden Thermoelement 27 gemessen, in einem Meßverstärker 28 zur Weiterverarbeitung aufbereitet sowie einem elektronischen Regler 29 zur Regelung der Temperatur der Heizwicklung 11 zugeführt, der mit dem zur Messung der Temperatur der Gassensoren I; II dienenden Thermoelement 30 verbunden ist. Die Regelung bewirkt, daß die beiden Festelektrolytsensoren I; II die Temperatur des Behandlungsgases im Ofenraum annehmen, so daß an diesen Gassensoren I, II die gleichen Bedingungen wie im Ofenraum herrschen.

245039

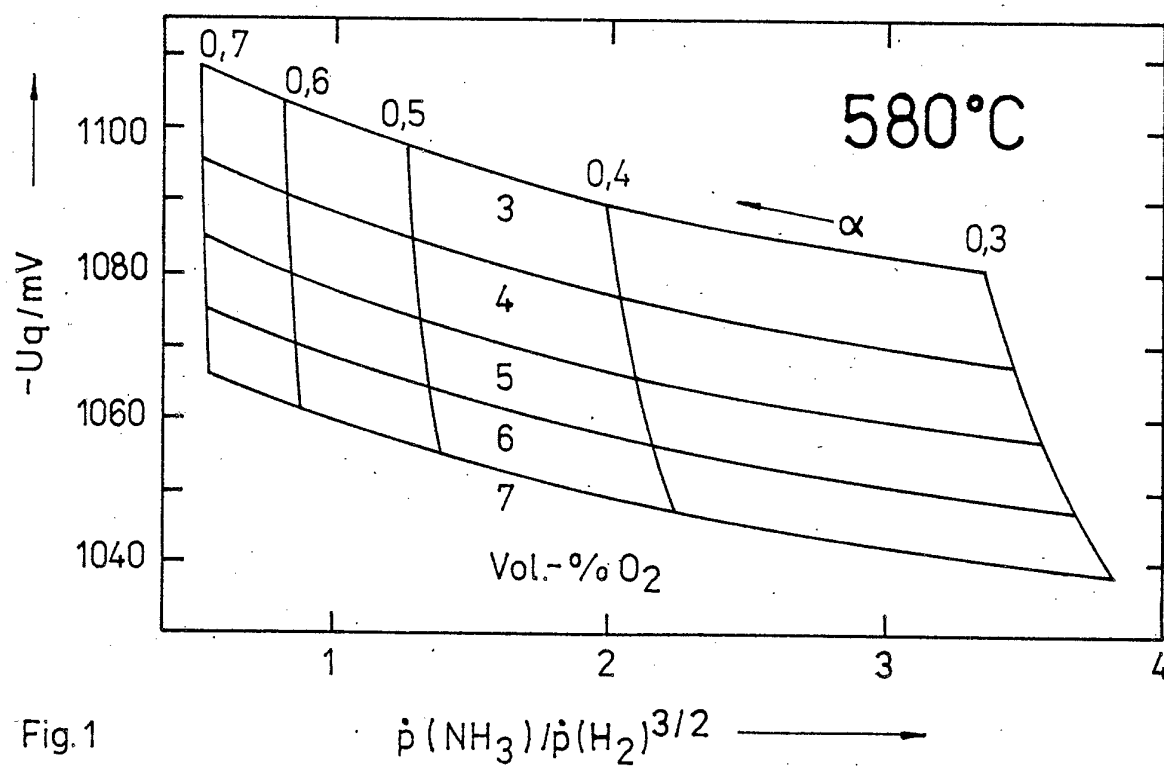


Fig.1

23.0EZ 1985*309771

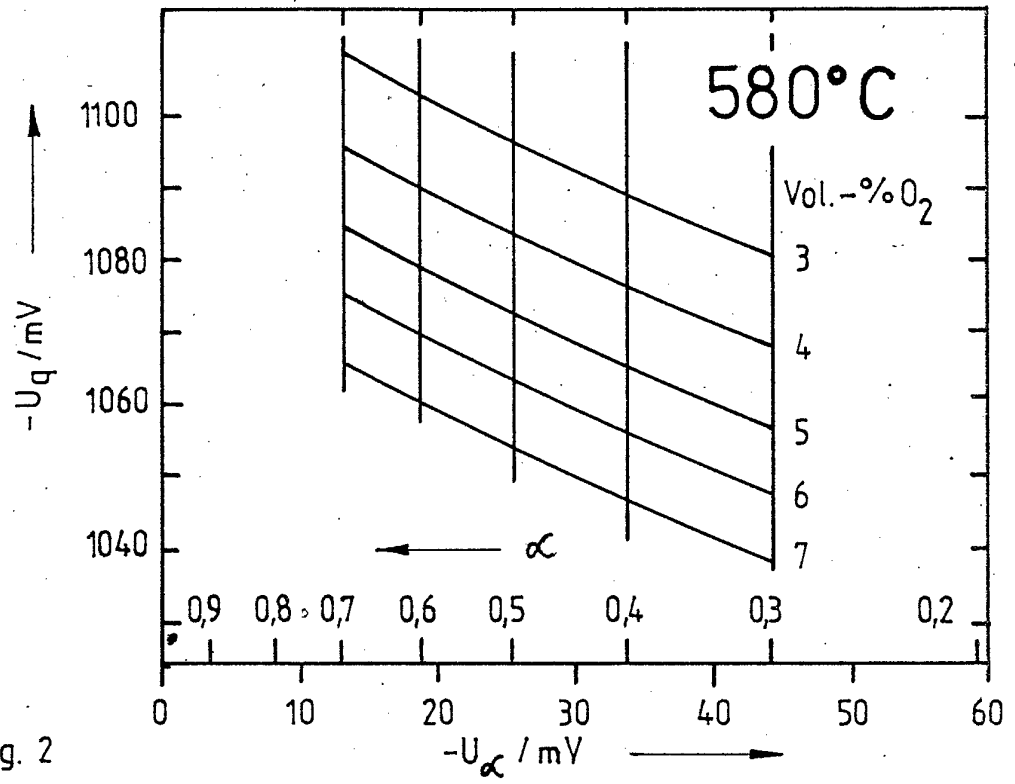


Fig. 2

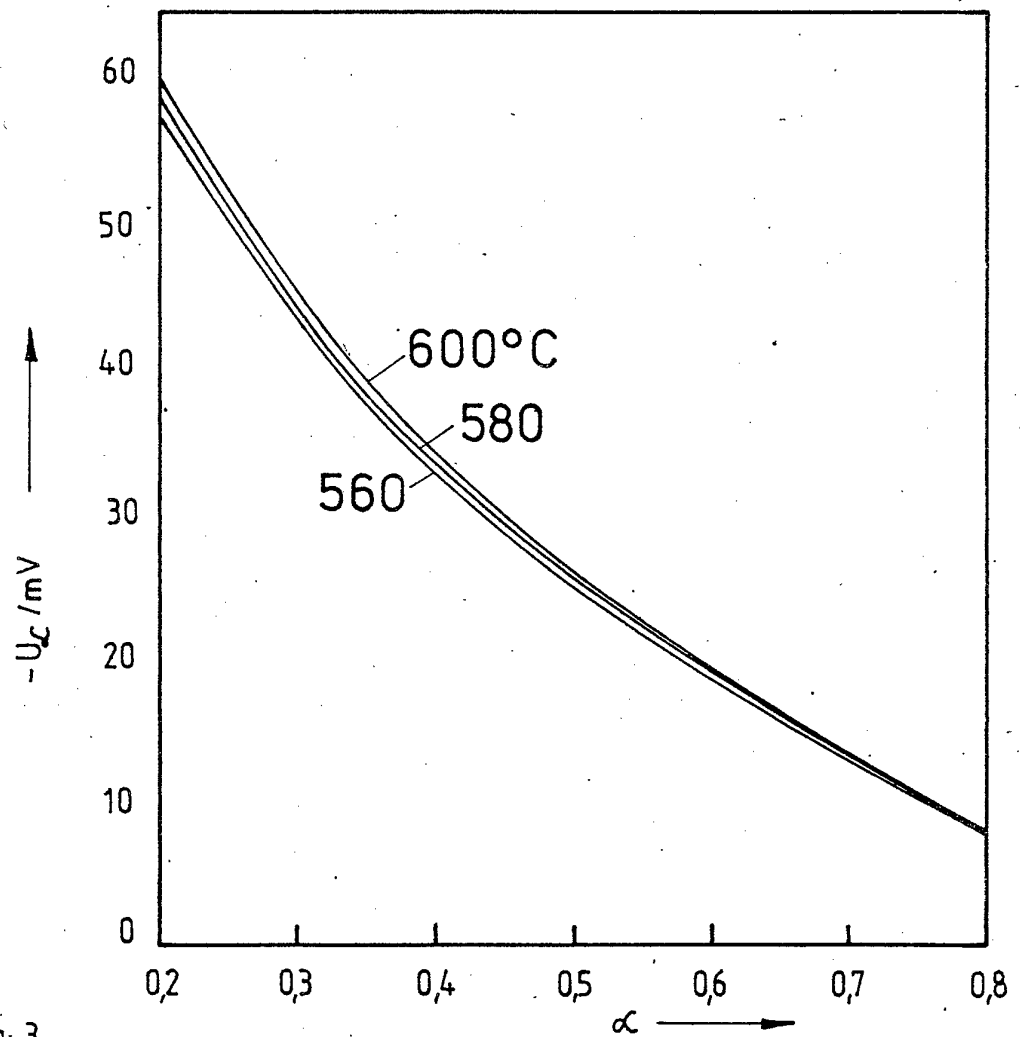


Fig. 3

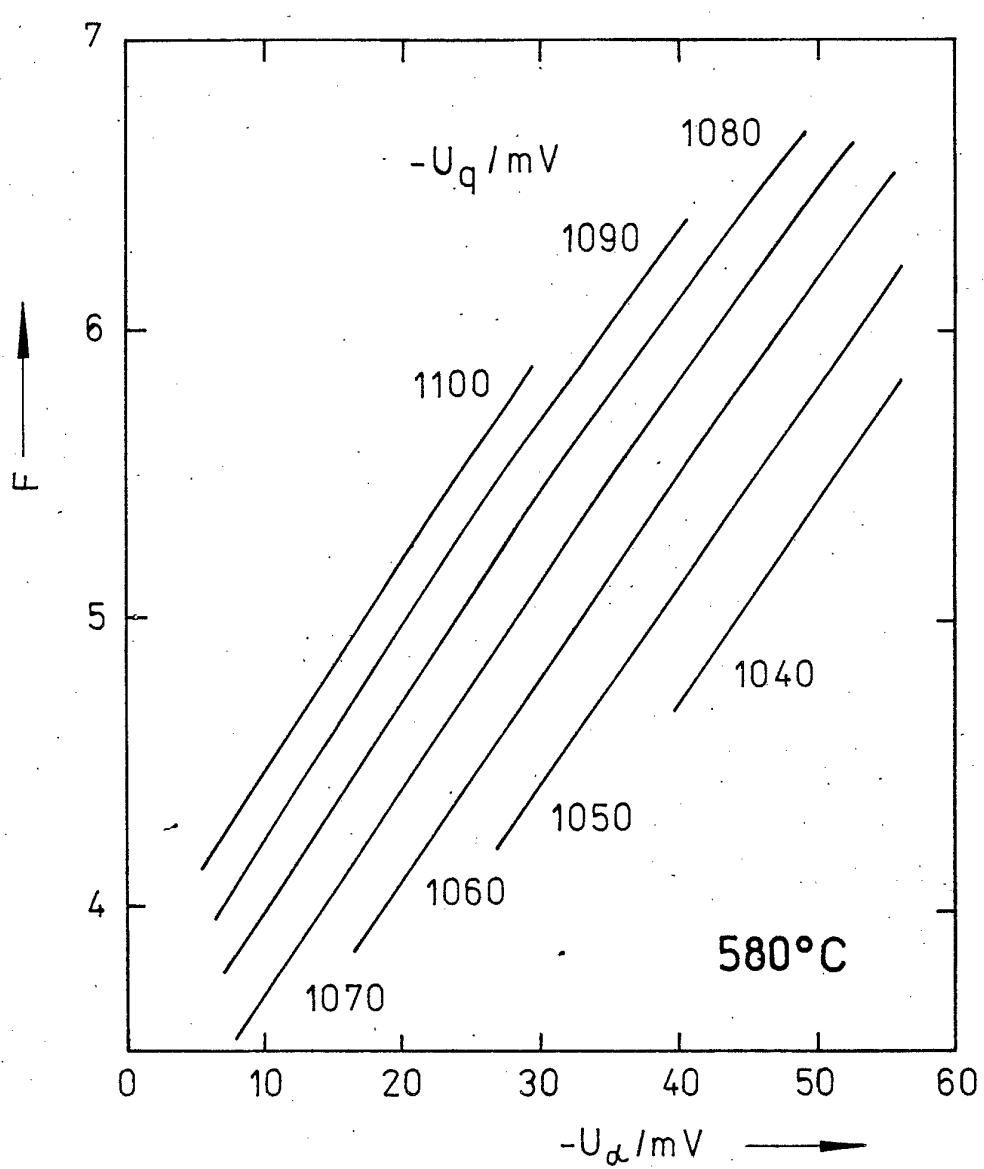


Fig. 4

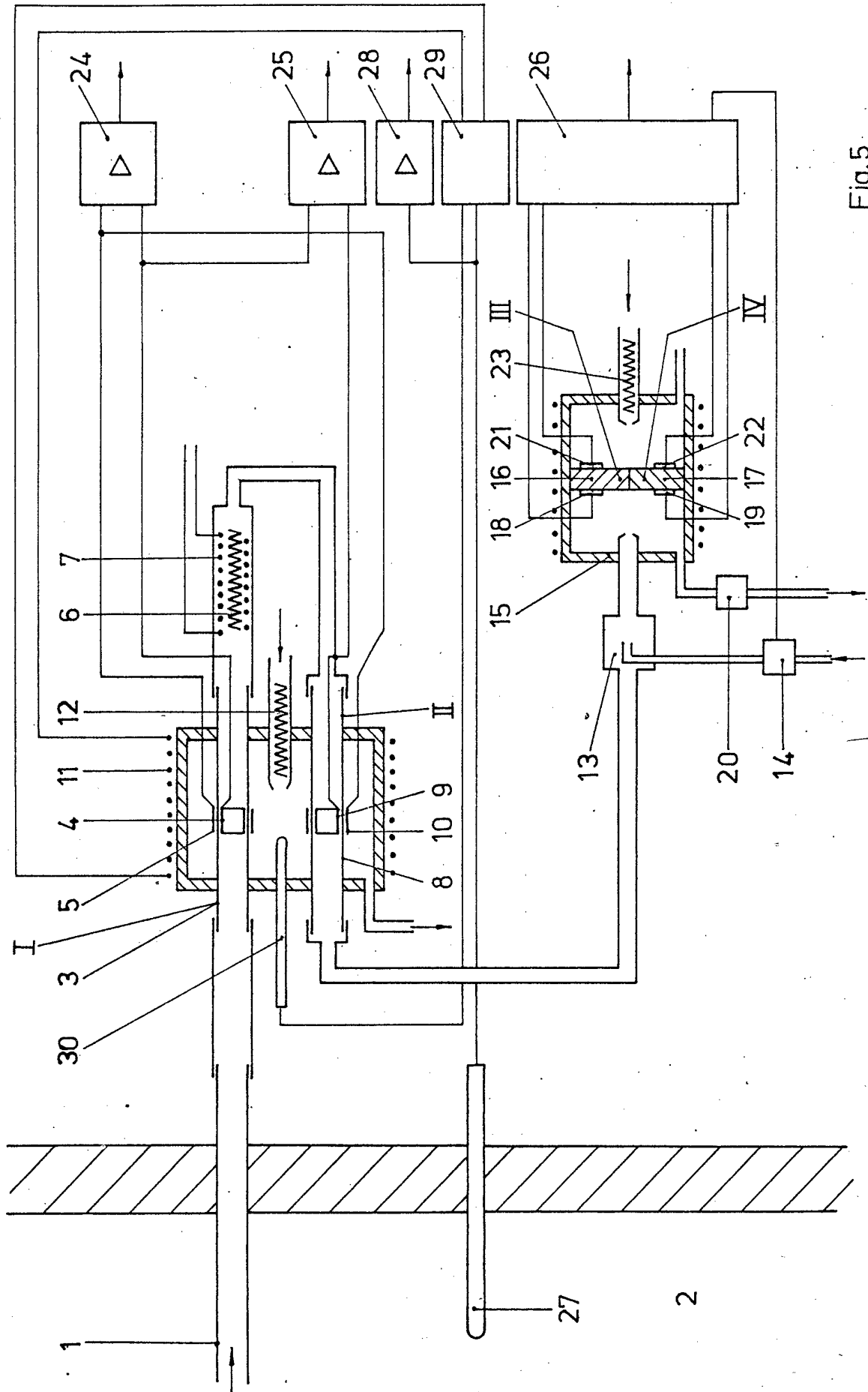


Fig.5