

Massenspektrometer-Sonde zur in-situ- Beobachtung von Oberflächenreaktionen an Stahloberflächen

- Heinz Falk (heinzfalk@arcor.de)
- Martin Falk (falk@falkGmbH.com)

Inhalt

- *Aufgabe*
- *Experimentelles*
- *Anwendungsergebnisse*
- *Zusammenfassung und Ausblick*

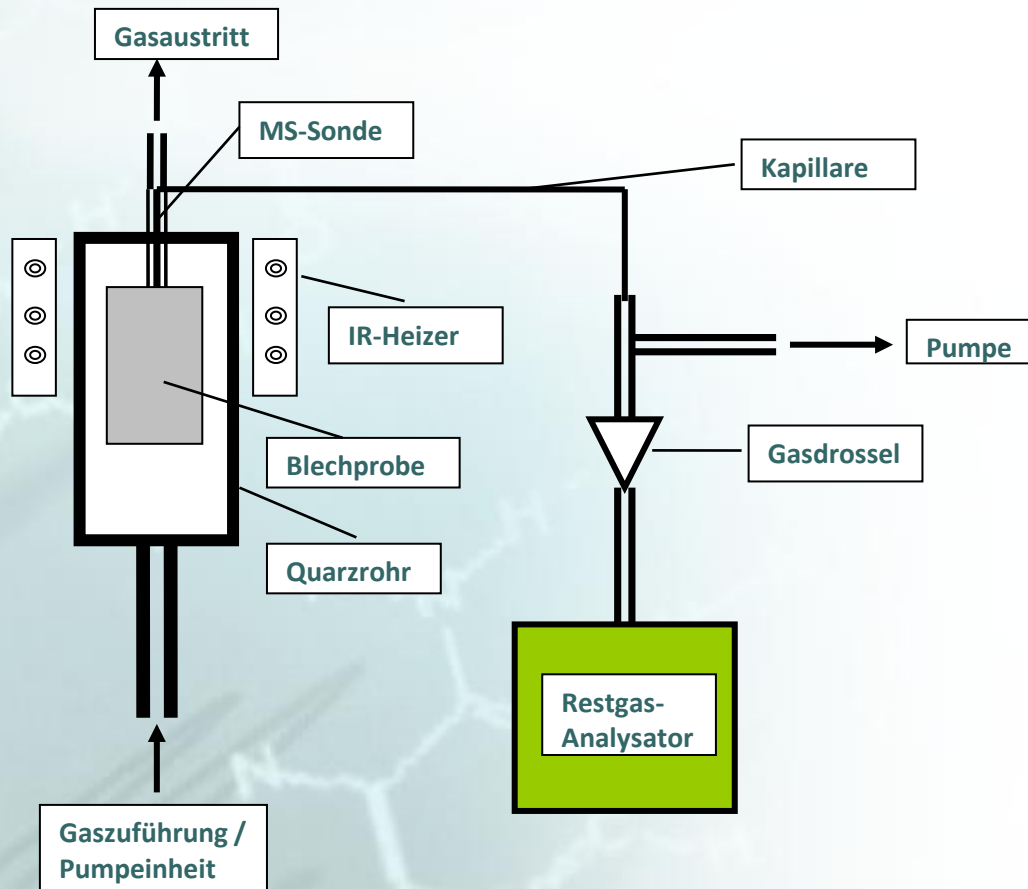
Aufgabenstellung

- Voraussetzung für die Feuerverzinkung ist eine adäquate Bearbeitung des Stahls während der thermischen Vorbehandlung mit reaktiven Gasen[1].
- Optimale Betriebsbedingungen können durch Simulation des Produktionsprozesses in Versuchsreaktoren ermittelt werden.
- Die zeitnahe Erfassung der Konzentrationen reaktiver Gase und Reaktionsprodukte nahe der Metalloberfläche sollte wichtige Informationen über die Prozessschritte liefern[2].
- Die Messung der Konzentrationen in der Gasphase kann zur Prozesssteuerung eingesetzt werden.

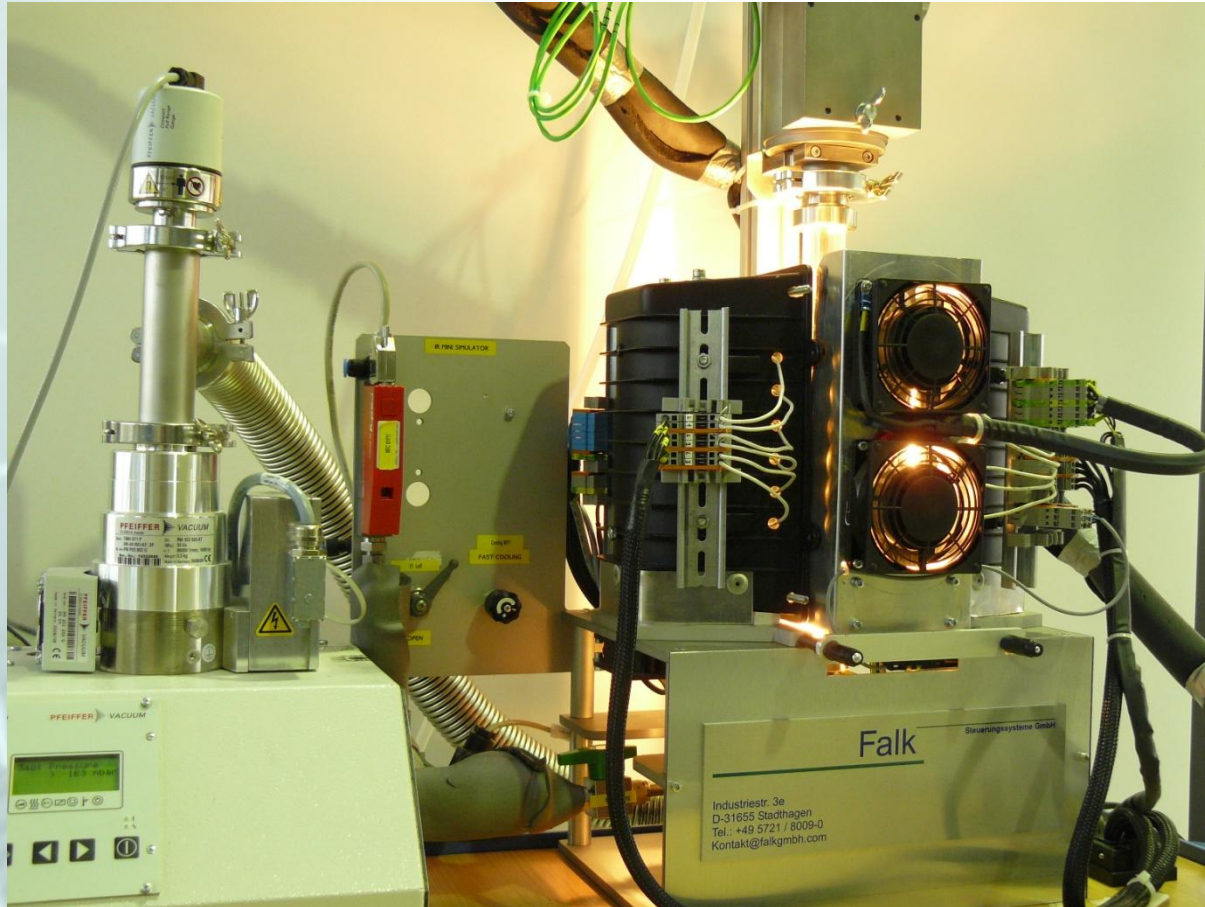
[1] B.Schuhmacher, T. Heller, M.Steinhorst, W. Warnecke; GALVATEC 07, pp. 397 – 402(2007)

[2] B. C. De Cooman; Trans. Indian Inst. Met. 59, pp. 769 – 786(2006)

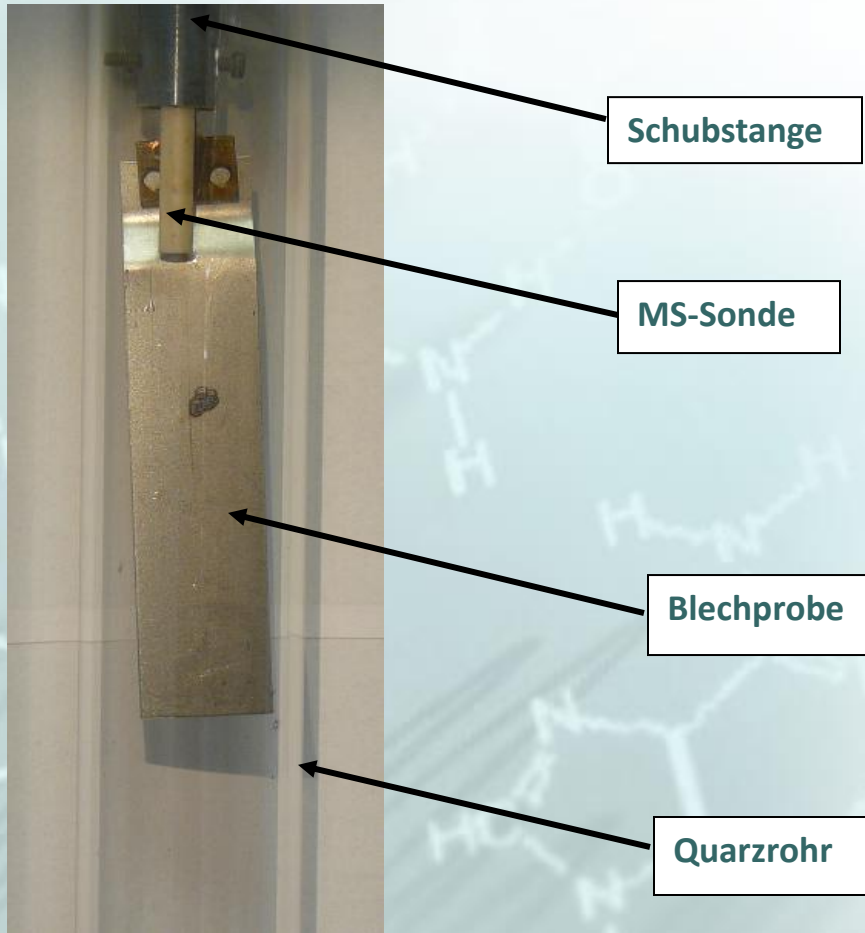
Schema des Versuchsreaktors



Versuchsreaktor ohne Gasmischstation und kalibriertem Befeuchter



Reaktorrohr mit Stahlprobe und MS-Sonde



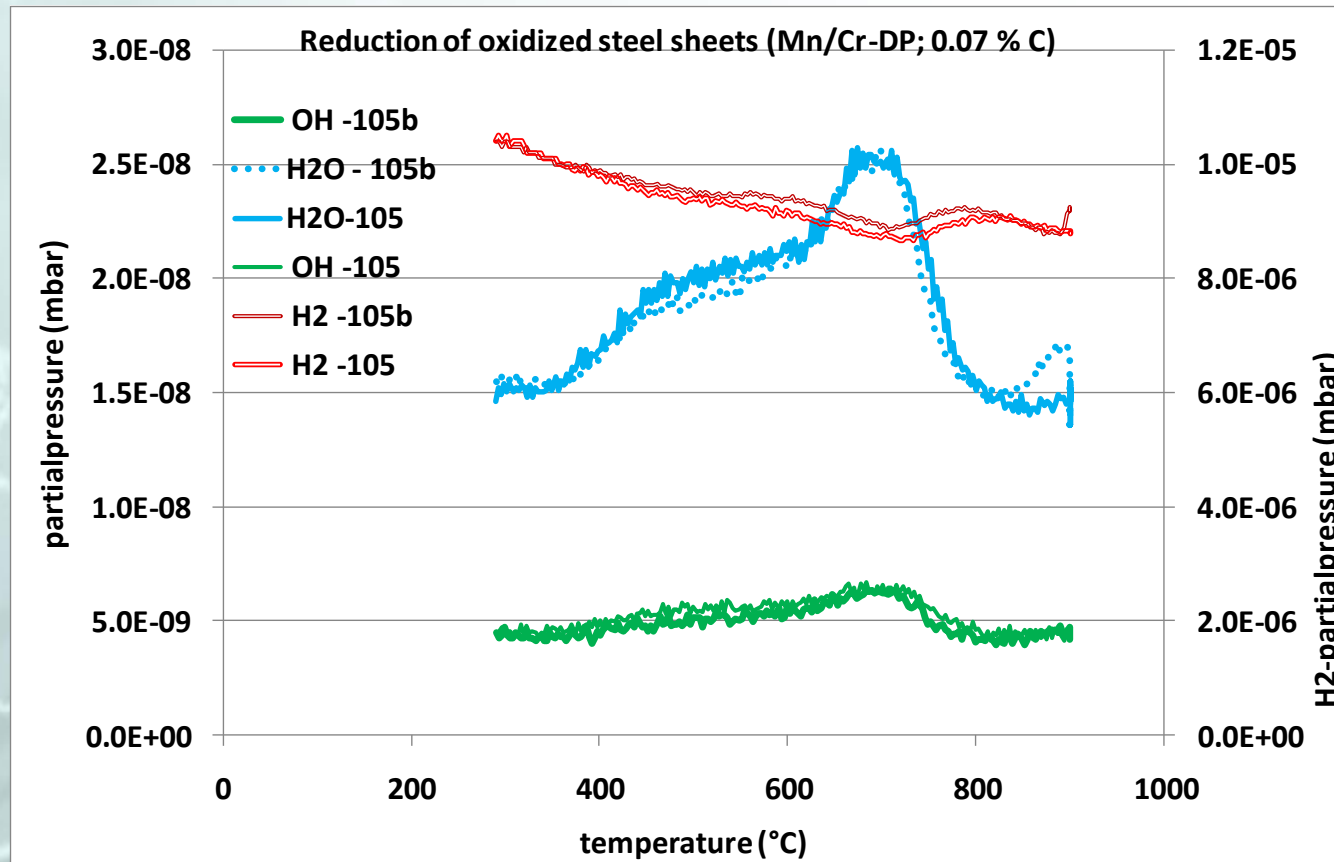
Verwendete Stahlproben

Qualität	Element (Massen-%)				
	C	Si	Mn	Al	Cr
Mn/Cr- DP	0.07	0.1	1.4	0.05	0.5
MnAl- TRIP	0.2	0.1	1.6	1.55	0.1
XIP	0,300	0,20	22,00	0,01	0,10

Reaktionen bei der Wärmebehandlung von Stahl

Process		No.
Hämatit Reduktion	$3 \text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}$	(1)
Hämatit Reduktion	$\text{H}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	(2)
Magnetit Reduktion	$4 \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}$	(3)
Kohlenstoff Oxidation	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	(4)

Anwendungsbeispiel 1: Reduktion einer oxidierten Stahloberfläche



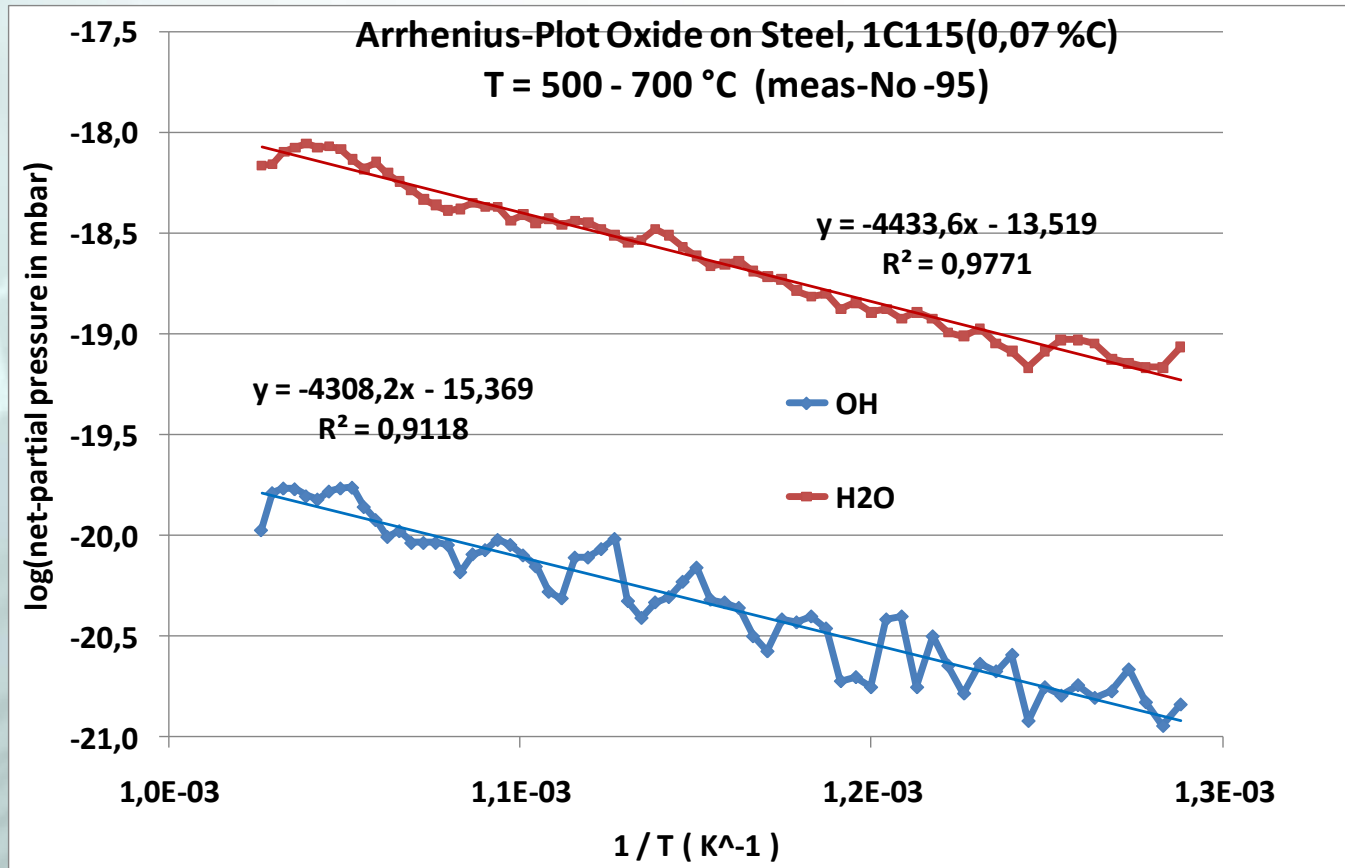
Partialdrücke von H₂, H₂O and OH aus 2 Messungen(105 and 105b). Oxidiertes Stahlblech in Reduktionsgas (95% N₂ and 5% H₂), Temperatur: Ramp Rate: 1 K/s von 300 bis 900°C.

Anwendungsbeispiel 1: Reduktion einer oxidierten Stahloberfläche

- Die mit der MS-Sonde gemessene Wasserdampfkonzentration ermöglicht eine Beobachtung des Reduktionsprozesses.
- Die Temperaturbehandlung kann über die Messung der Wasserdampfkonzentration gesteuert werden, so dass sich eine für das Schmelztauchen geeignete Schicht von Reineisenkristallen ausbildet.

Bestimmung von Aktivierungsenergien aus Reaktionsrate

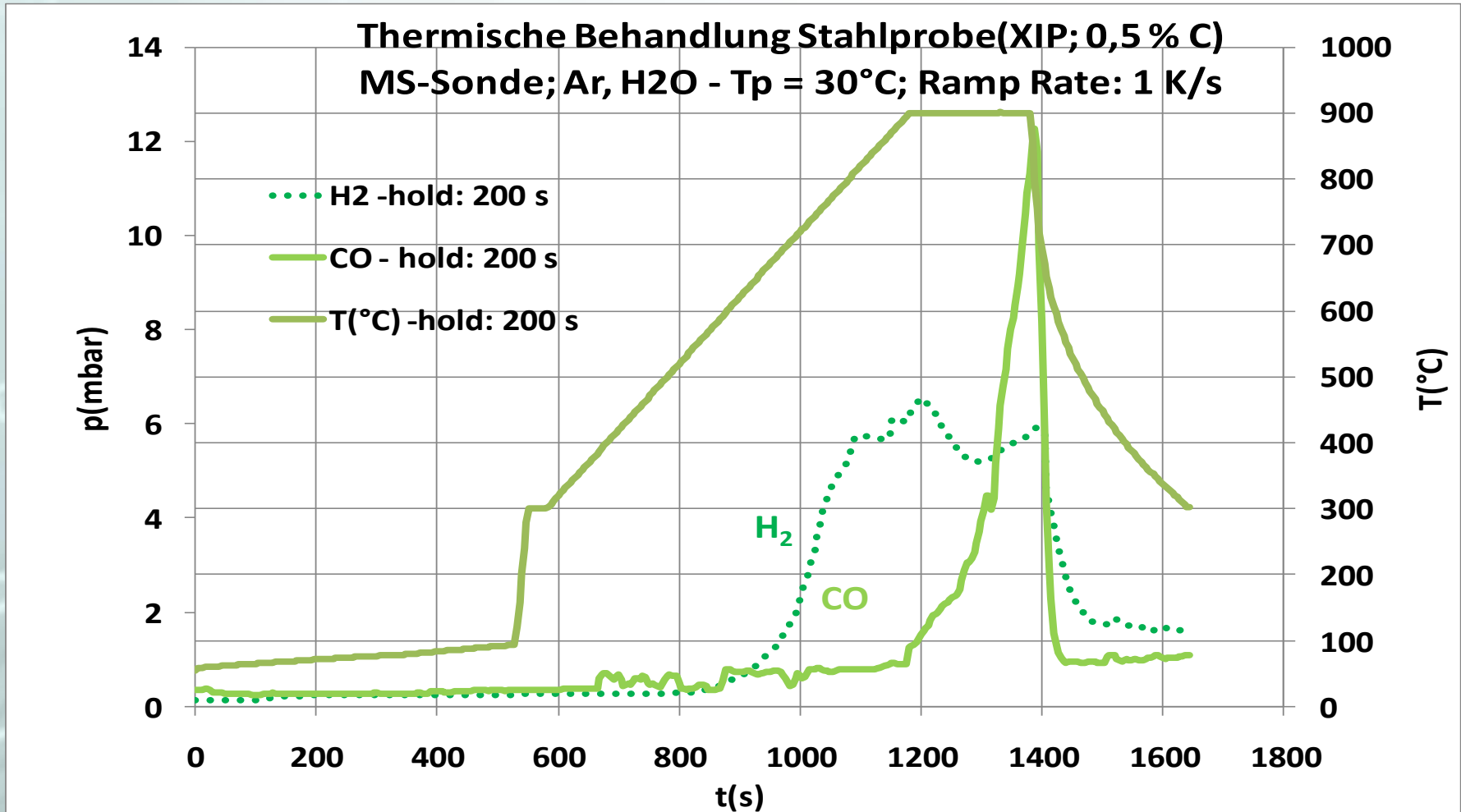
Oxydierte Stahlprobe in Reduktionsgas(N₂ mit 5 % H₂), Ramp Rate: 1K/s,
ermittelte Aktivierungsenergie: 37 kJ/mol



Reaktionen bei der Wärmebehandlung von Stahl

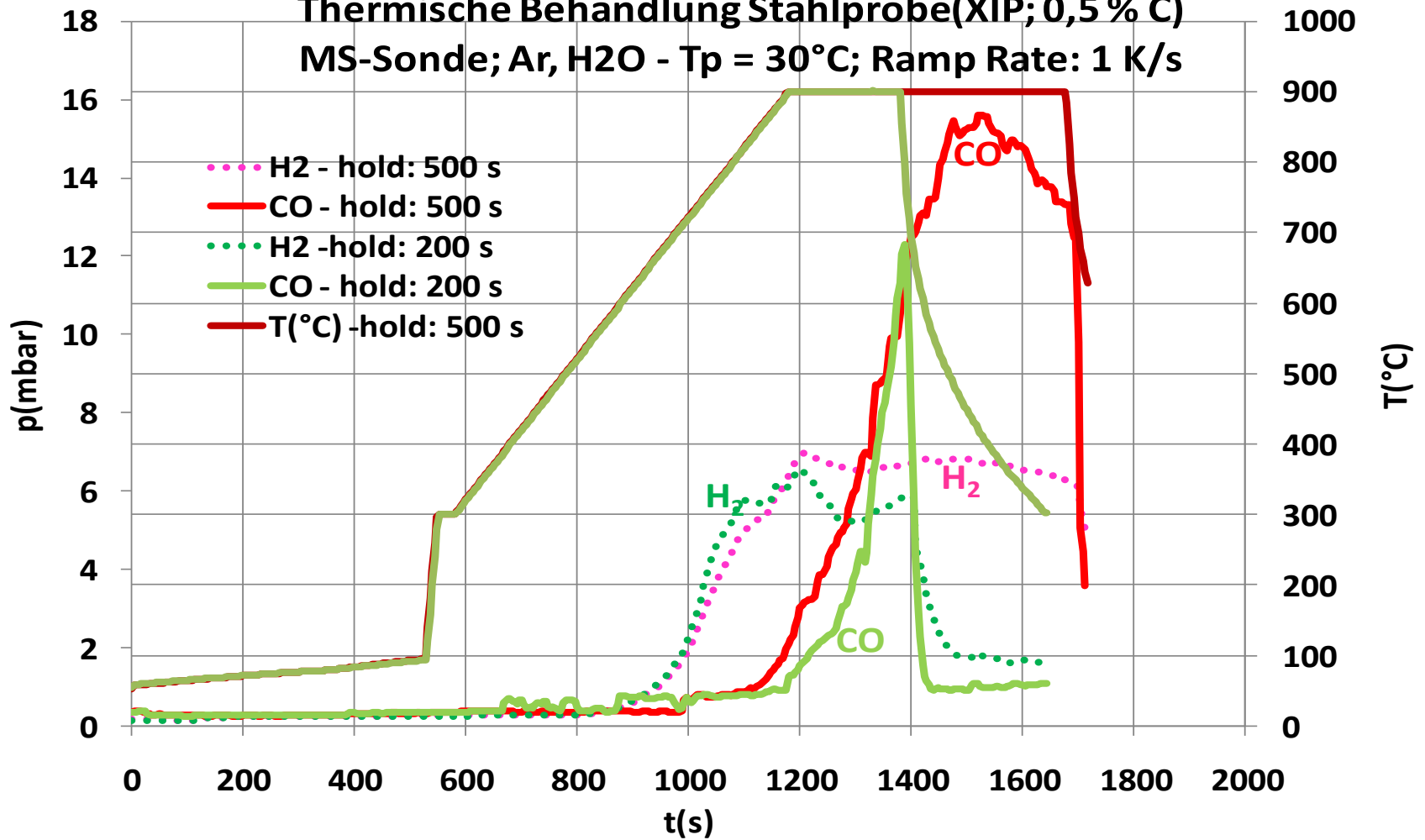
Prozess		No.
Hämatit Reduktion	$3 \text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}$	(1)
Hämatit Reduktion	$\text{H}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	(2)
Magnetit Reduktion	$4 \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}$	(3)
Hämatit Bildung	$3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe} \leftrightarrow 3 \text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	
Kohlenstoff Oxidation	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	(4)

Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Zeit- und Temperaturabhängigkeiten



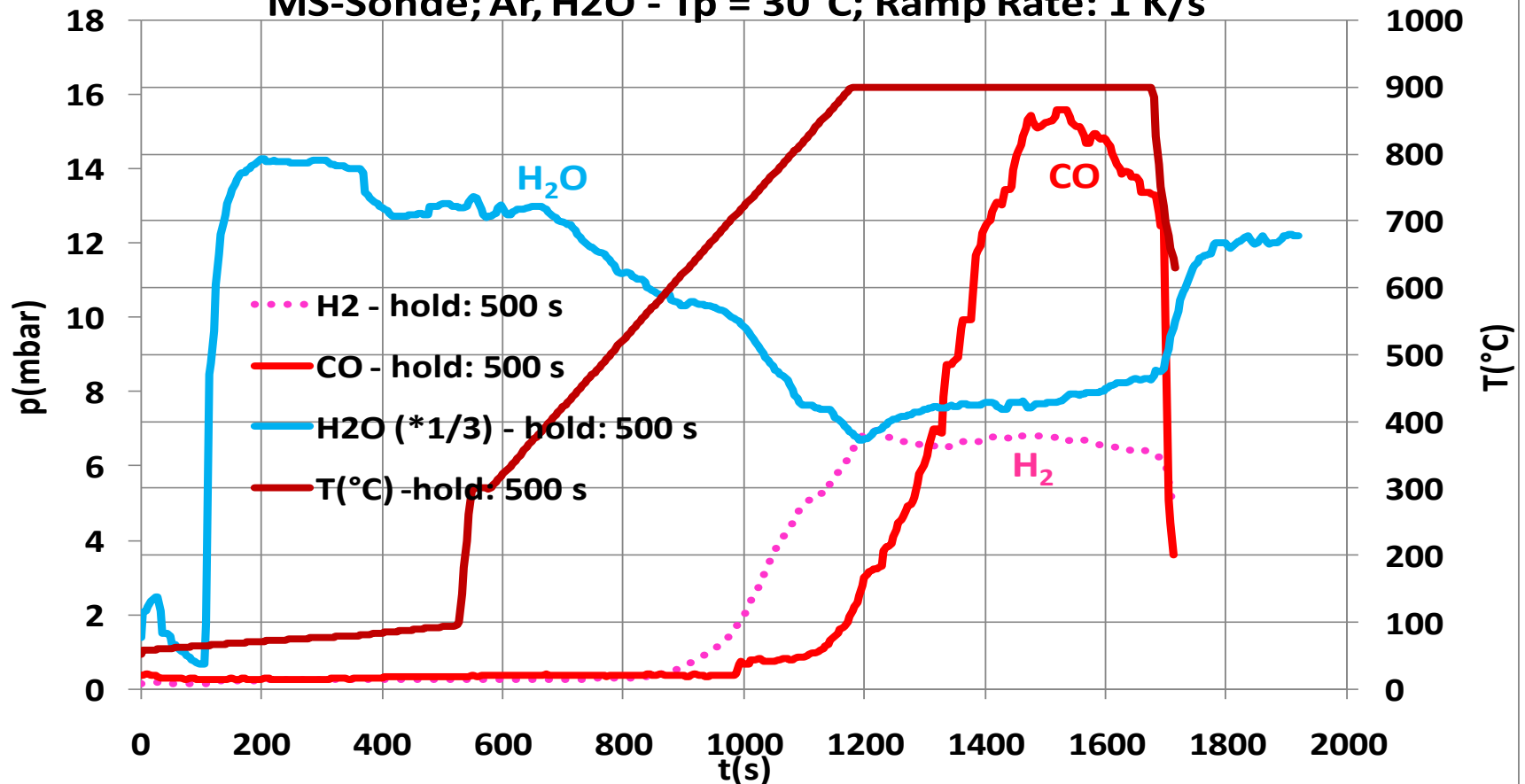
Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Zeit- und Temperaturabhängigkeiten

Thermische Behandlung Stahlprobe (XIP; 0,5 % C)
MS-Sonde; Ar, H₂O - T_p = 30°C; Ramp Rate: 1 K/s



Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Prozessgrößen

Thermische Behandlung Stahlprobe(XIP; 0,5 % C)
MS-Sonde; Ar, H₂O - T_p = 30°C; Ramp Rate: 1 K/s



Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf

- Die CO-Bildungsrate als ein Maß für den Entkohlungsprozeß wird als Funktion der Temperatur quantitativ erfasst.
- Die an der Probe vorliegenden Konzentrationen der reaktiven Komponente (z.B. H_2O) und Reaktionsprodukte werden gemessen.

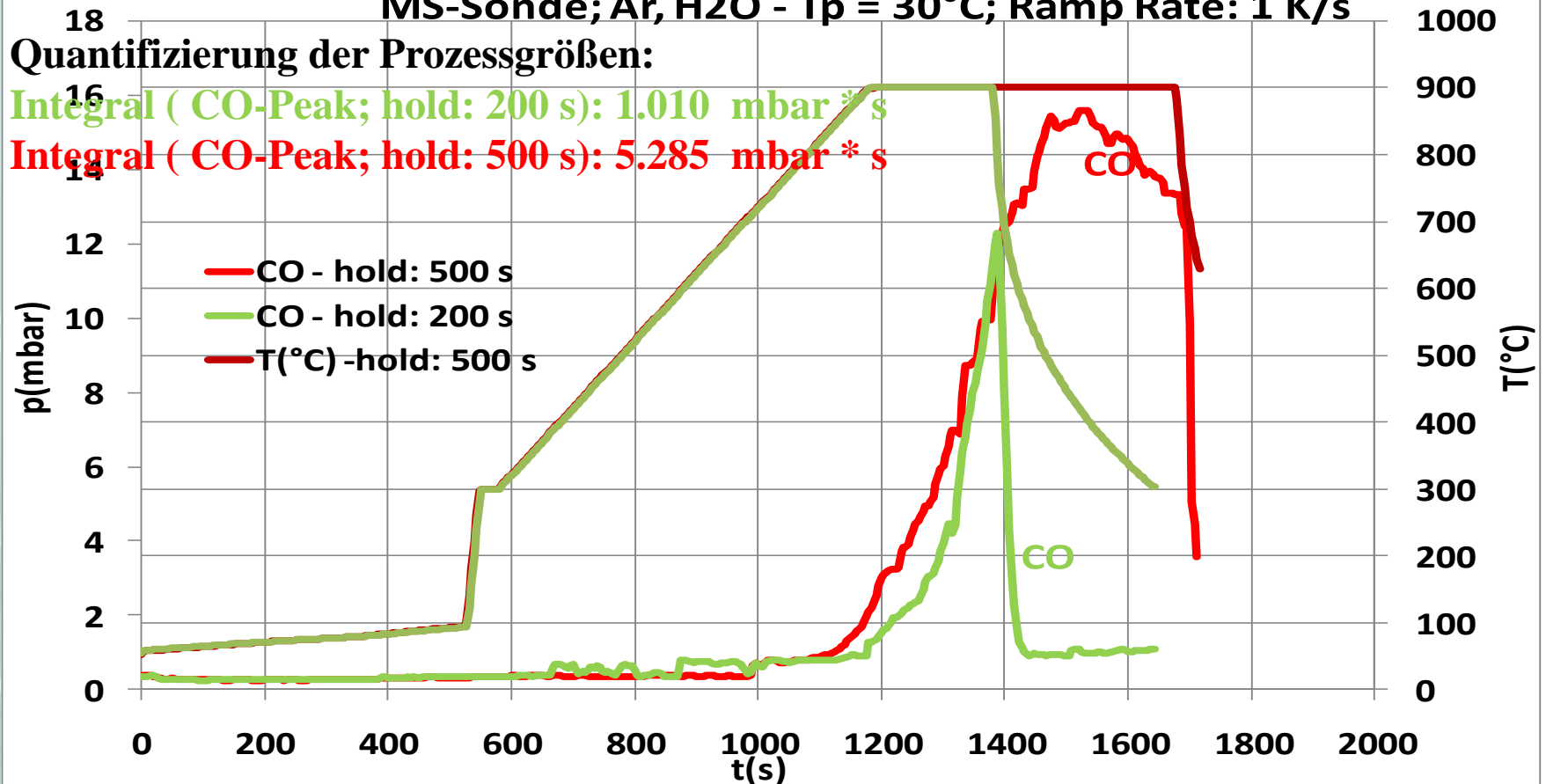
Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Prozessgrößen

Thermische Behandlung Stahlprobe(XIP; 0,5 % C)
MS-Sonde; Ar, H2O - $T_p = 30^\circ\text{C}$; Ramp Rate: 1 K/s

Quantifizierung der Prozessgrößen:

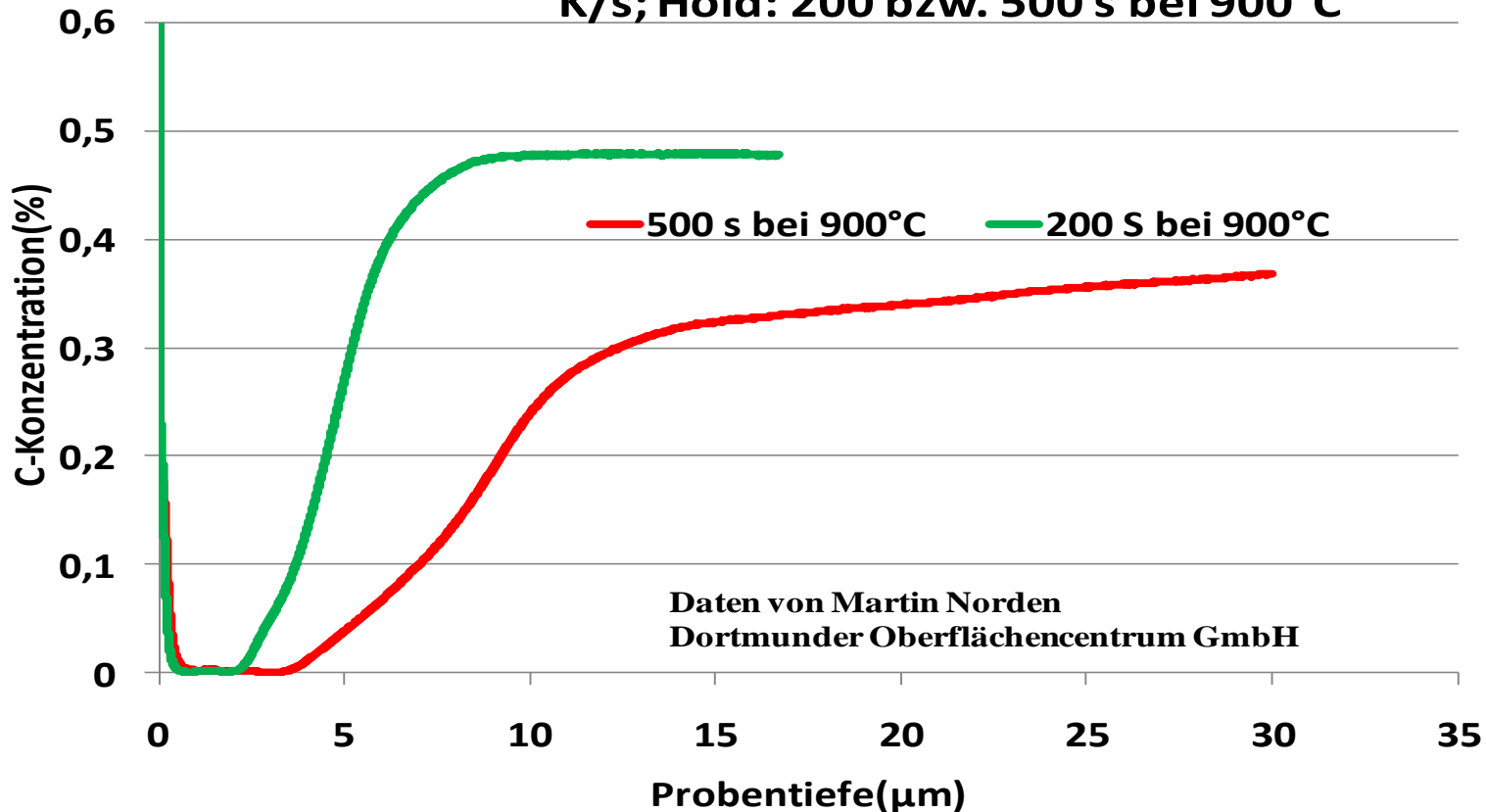
Integral (CO-Peak; hold: 200 s): 1.010 mbar * s

Integral (CO-Peak; hold: 500 s): 5.285 mbar * s



Referenz zur MS-Gasphasenmessung: GDOES-Tiefenprofile

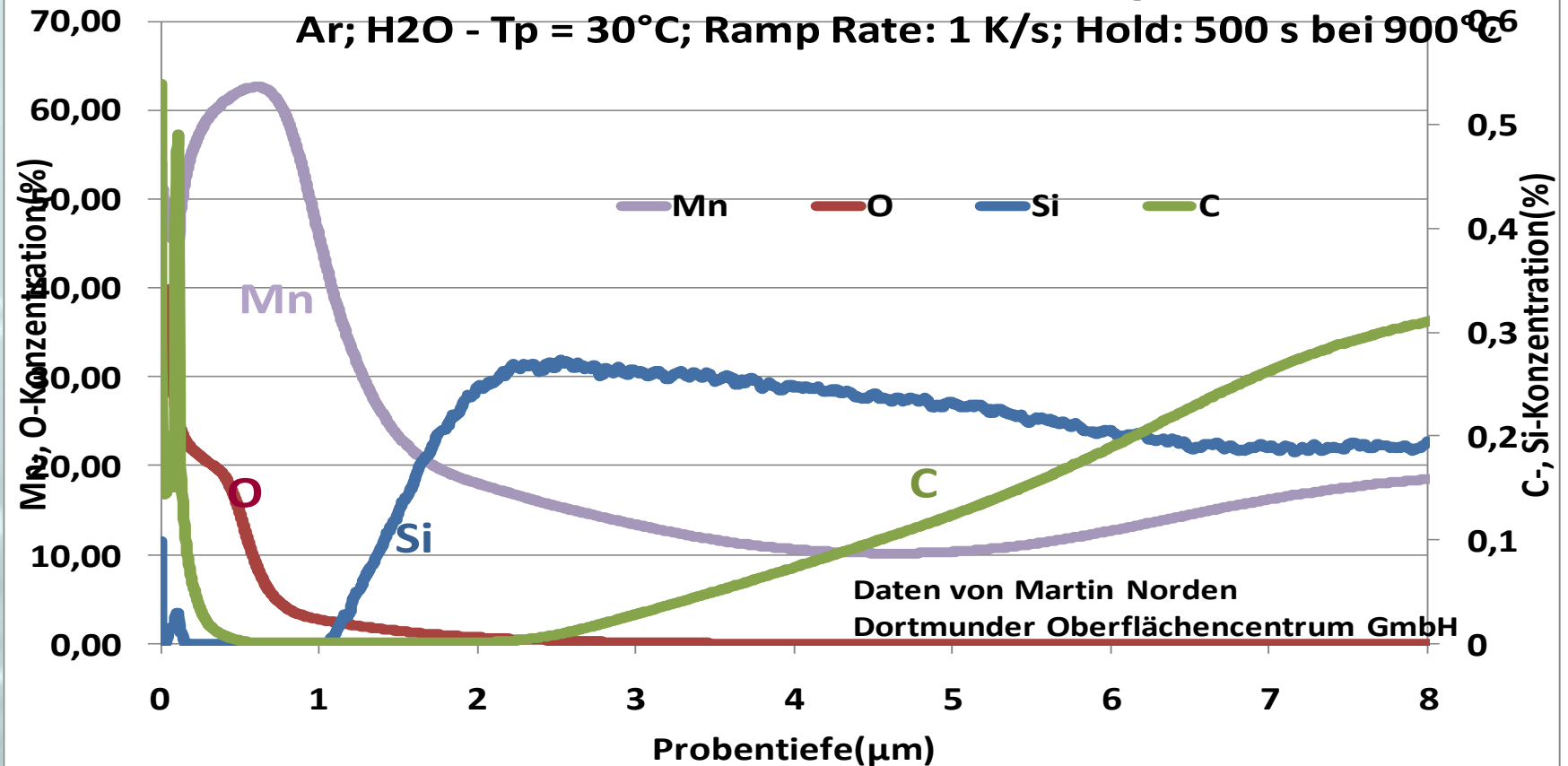
**C-Tiefenprofile(GDOES) Stahlprobe(XIP; 0,5 % C) nach
thermischer Behandlung Ar; H₂O - T_p = 30°C; Ramp Rate: 1
K/s; Hold: 200 bzw. 500 s bei 900°C**



Referenz zur MS-Gasphasenmessung: GDOES-Tiefenprofile

C-Tiefenprofile(GDOES) Stahlprobe(XIP; 0,5 % C) nach thermischer Behandlung

Ar; H₂O - T_p = 30°C; Ramp Rate: 1 K/s; Hold: 500 s bei 900°C



Zusammenfassung und Ausblick

- **Mithilfe einer Massenspektrometer-Sonde können die bei der Wärmebehandlung von Stahl relevanten Bestandteile der Gasphase in-situ quantitativ erfasst werden.**
- **An einem Reaktor zur thermischen Behandlung von Metallen ermöglicht die MS-Sonde die Verfolgung des gesamten Versuchsablaufs.**
- **Insbesondere können Temperatur- und Gasströme zur Erreichung optimaler Oxidations-, Reduktions- und Dekarburierungsprozesse gesteuert werden.**
- **Die Daten der MS-Sonde ermöglichen über mathematische Modelle eine adäquate Prozesssimulation.**
- **Neben der Anwendung in Schmelztauch-Simulatoren ist ein Einsatz der MS-Sonde im Produktionsprozess sinnvoll.**