

# 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*

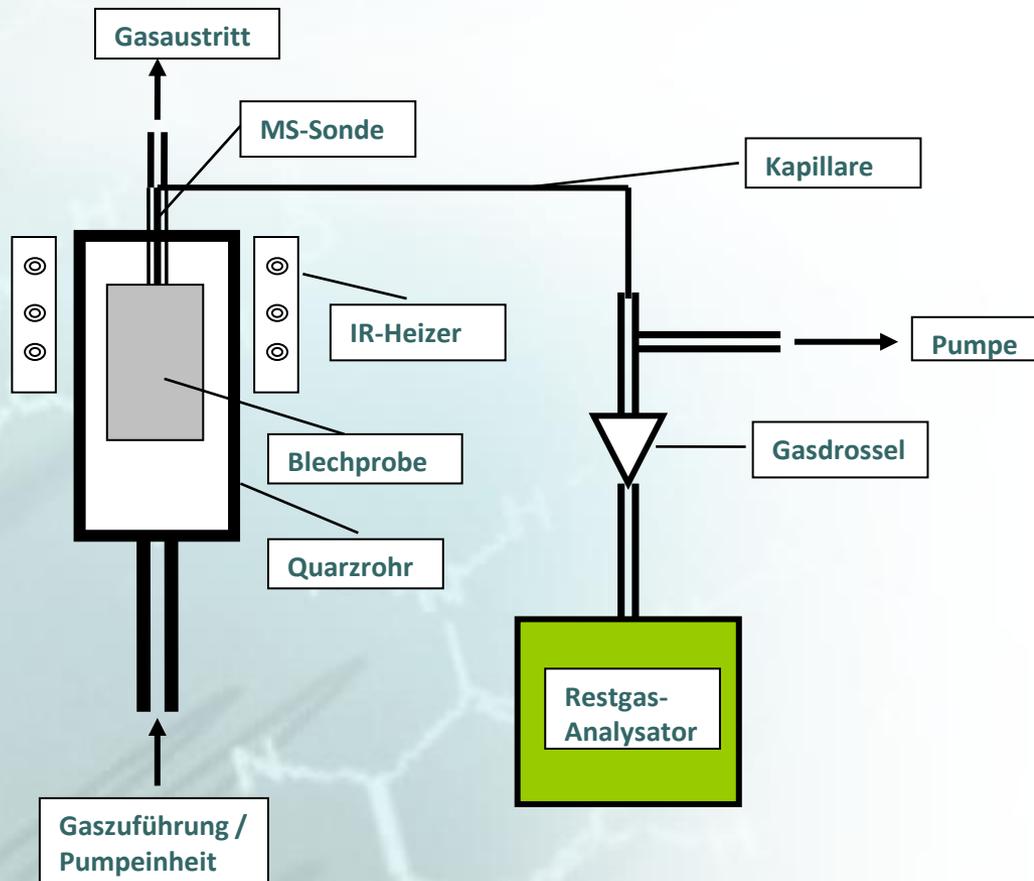
## Aufgabenstellung

- 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.

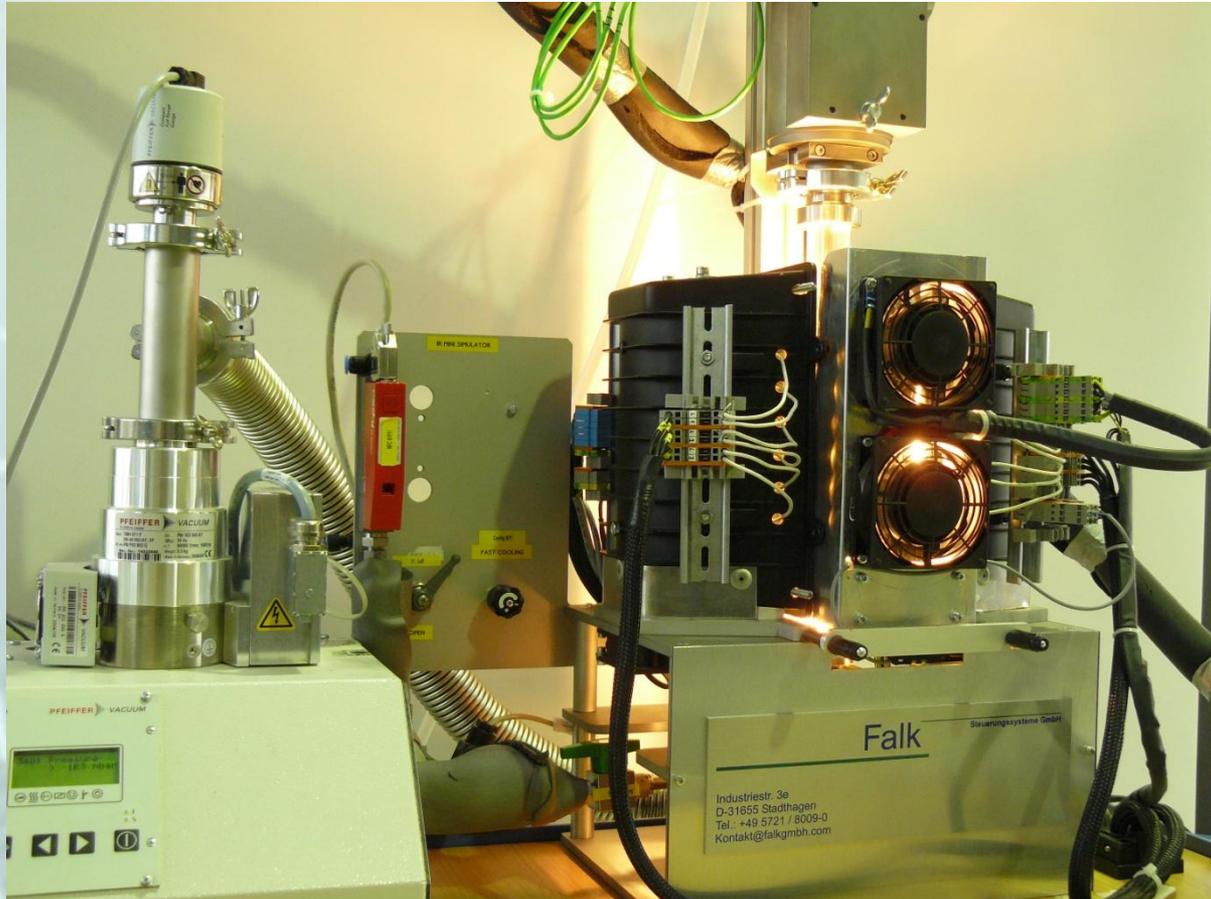
[1] B.Schuhmacher, T. Heller, M.Steinhorst, W. Warnecke; GALVATEC 07, pp. 397 – 402(2007)

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

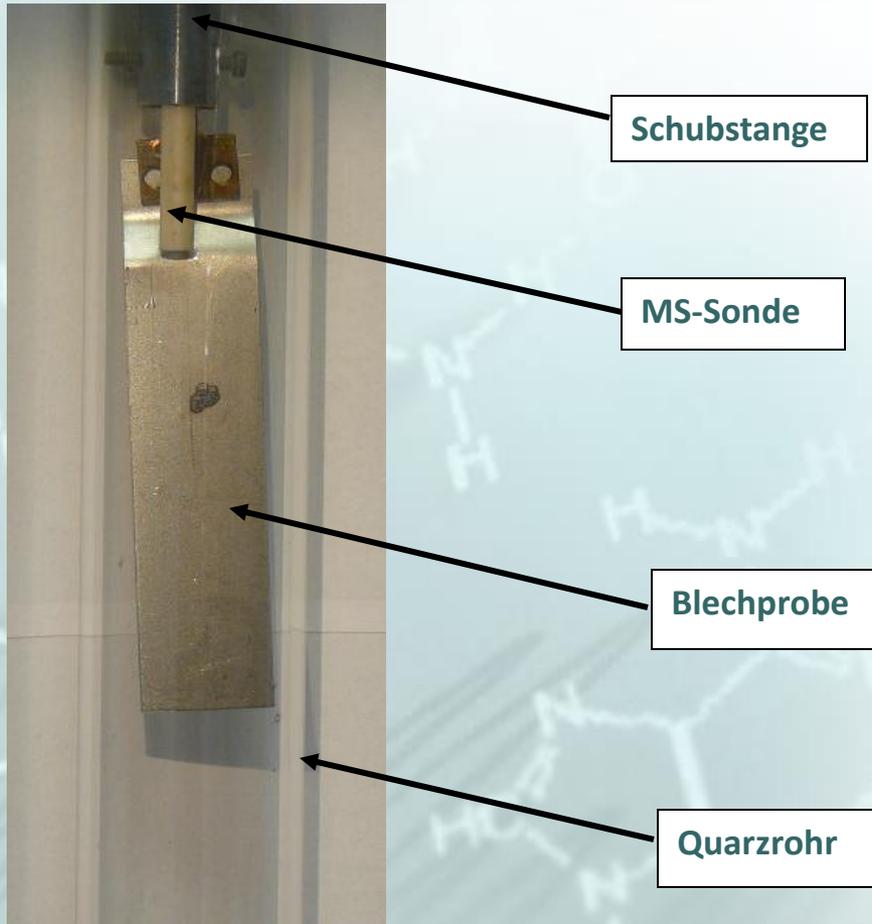
# Schema des Versuchsreaktors



# Versuchsreaktor ohne Gasmischstation und kalibriertem Befeuchter



## Reaktorrohr mit Stahlprobe und MS-Sonde



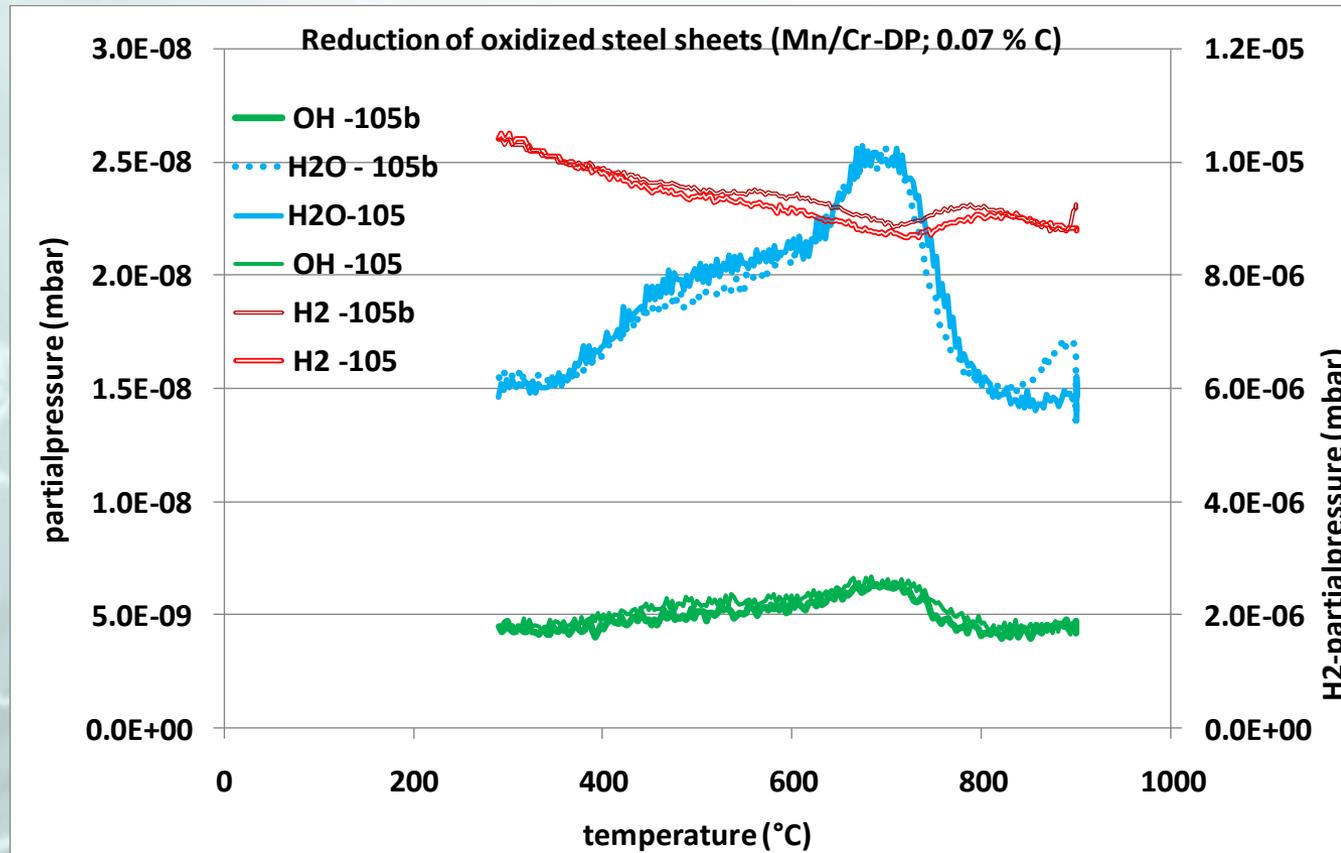
## Verwendete Stahlproben

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

## 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



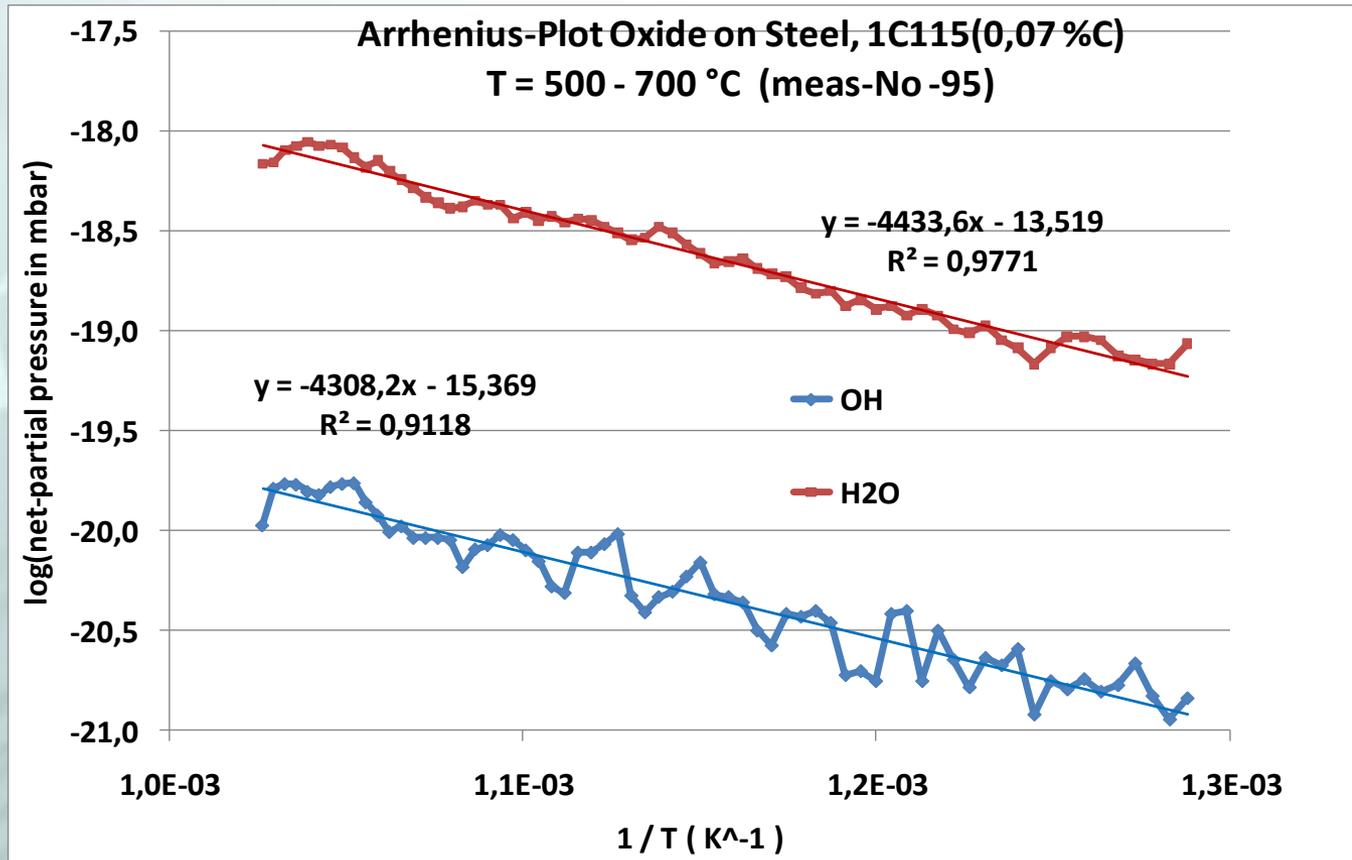
Partialdrücke von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and OH aus 2 Messungen(105 and 105b). Oxidiertes Stahlblech in Reduktionsgas (95% N<sub>2</sub> and 5% H<sub>2</sub>), Temperatur: Ramp Rate: 1 K/s von 300 bis 900°C.

## 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

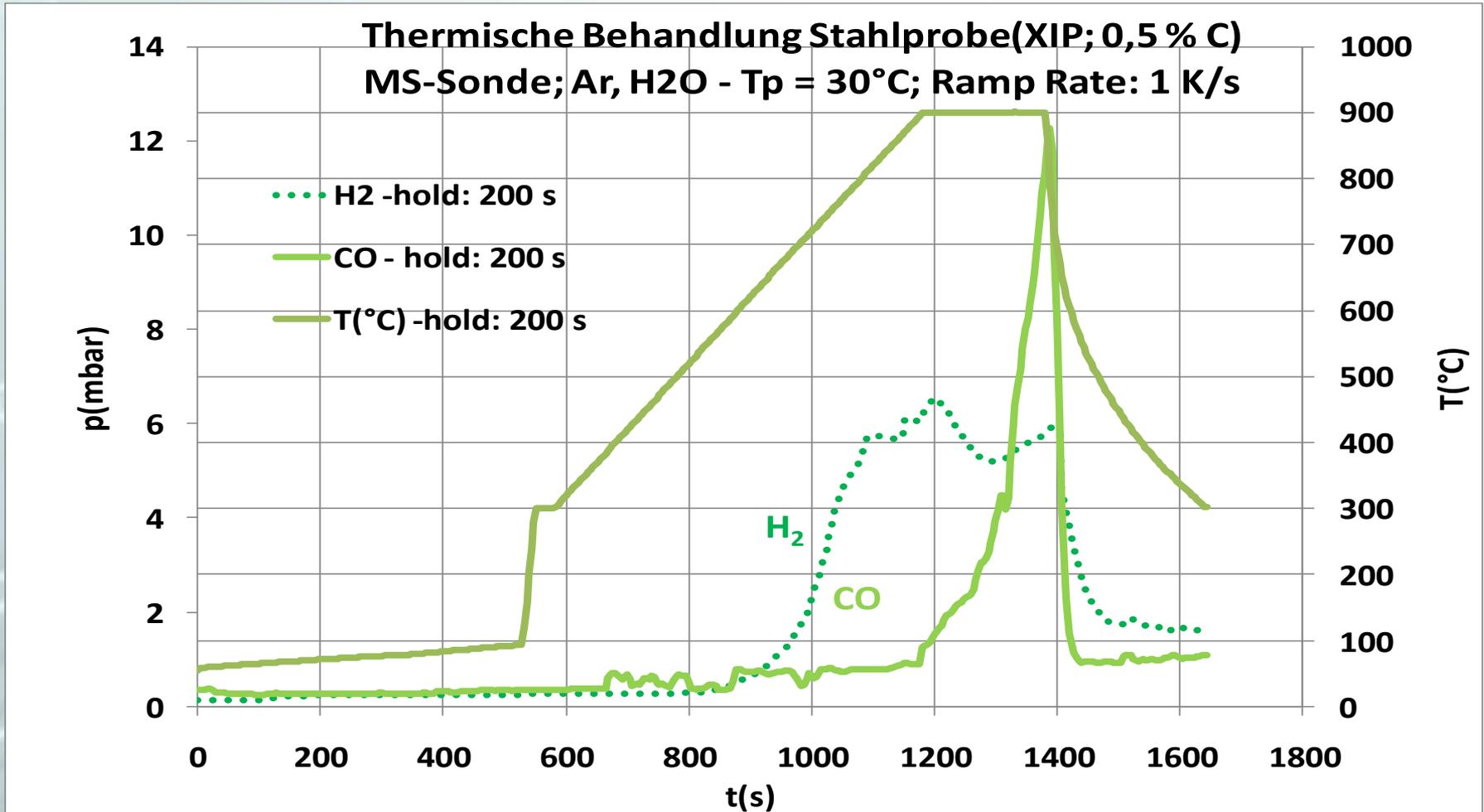
Oxydierte Stahlprobe in Reduktionsgas(N<sub>2</sub> mit 5 % H<sub>2</sub>), Ramp Rate: 1K/s,  
ermittelte Aktivierungsenergie: 37 kJ/mol



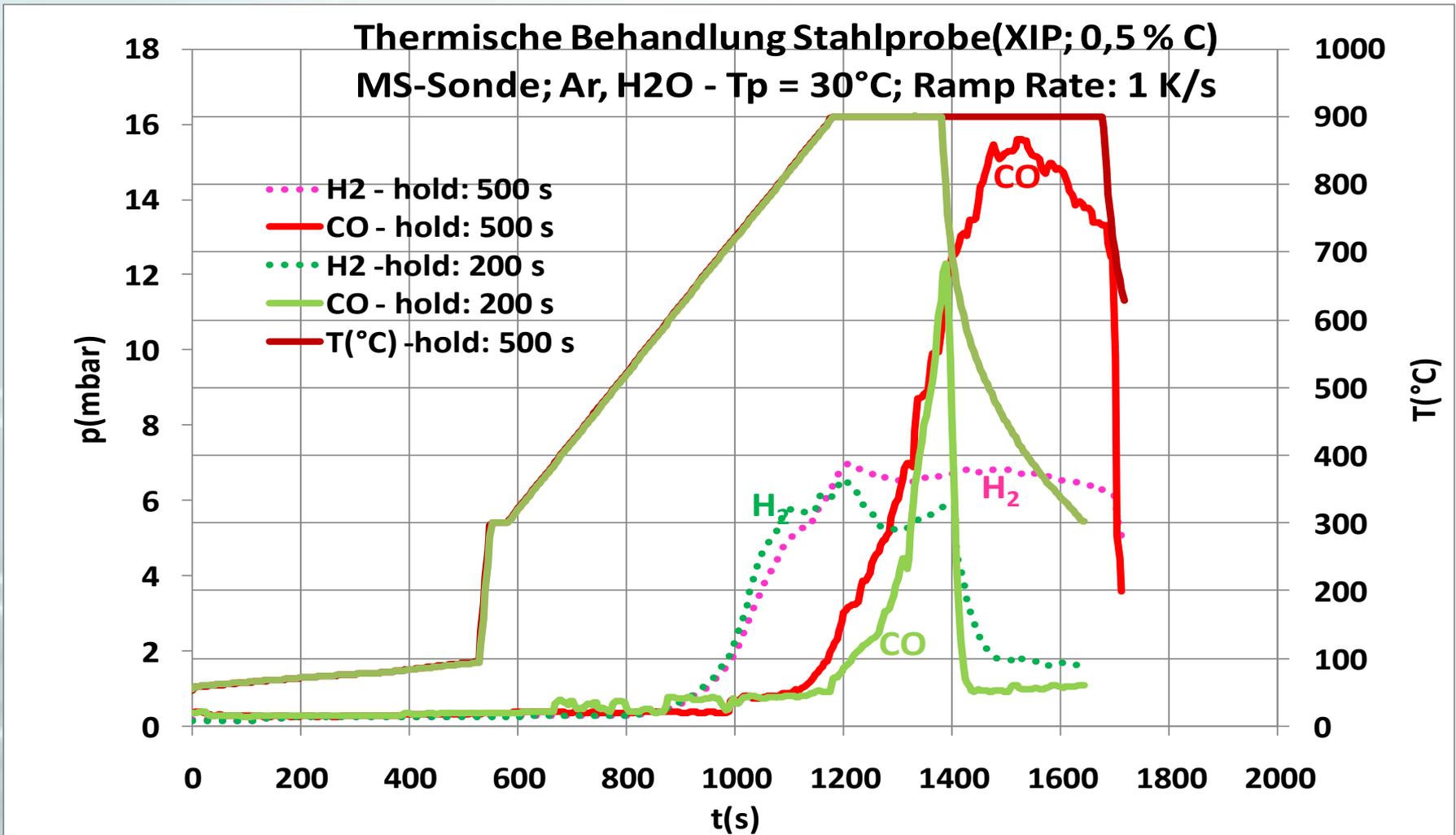
## Reaktionen bei der Wärmebehandlung von Stahl

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

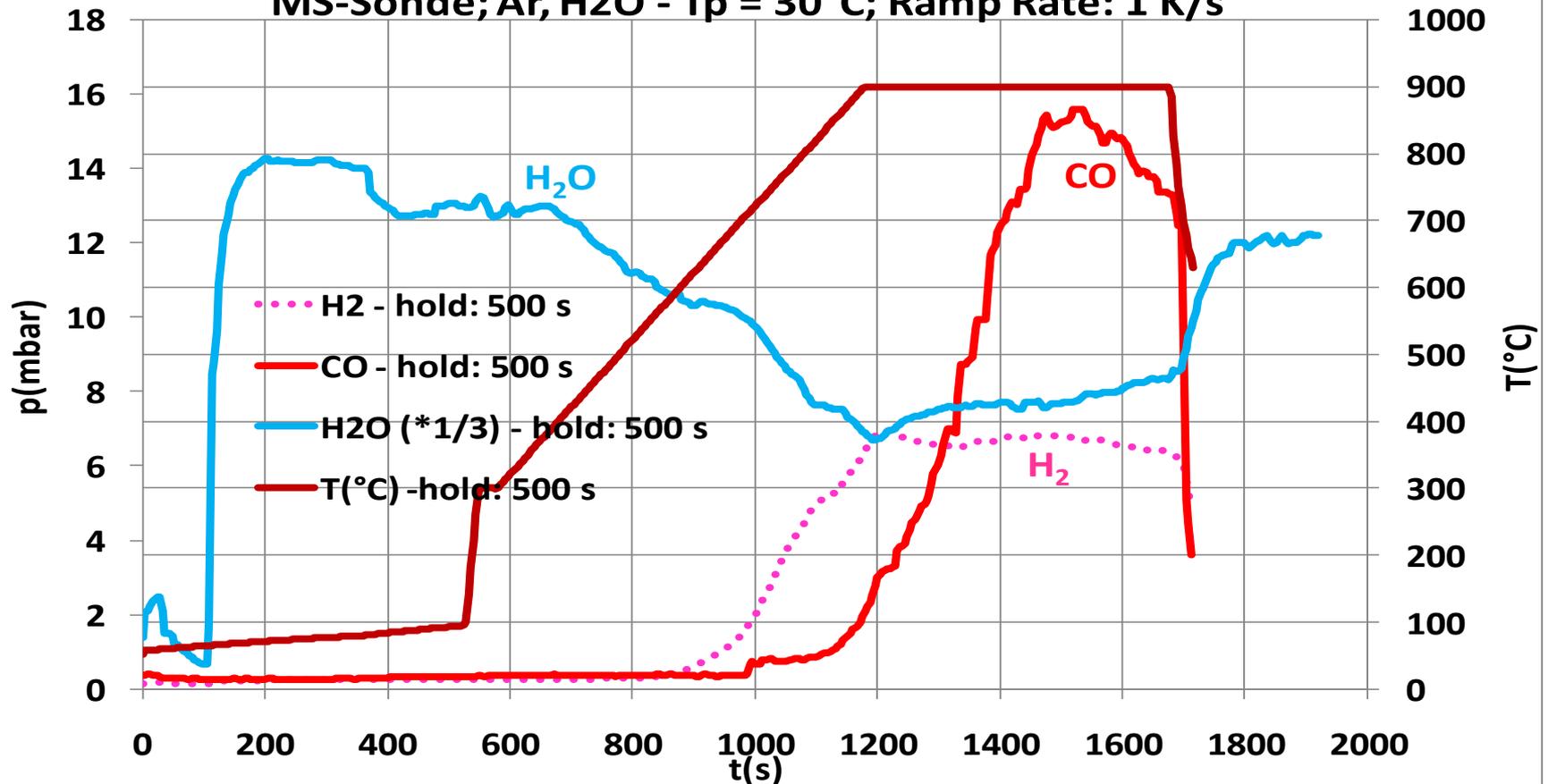


## Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Zeit- und Temperaturabhängigkeiten



## Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Prozessgrößen

Thermische Behandlung Stahlprobe(XIP; 0,5 % C)  
MS-Sonde; Ar, H<sub>2</sub>O - T<sub>p</sub> = 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.  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Reaktionsprodukte werden gemessen.

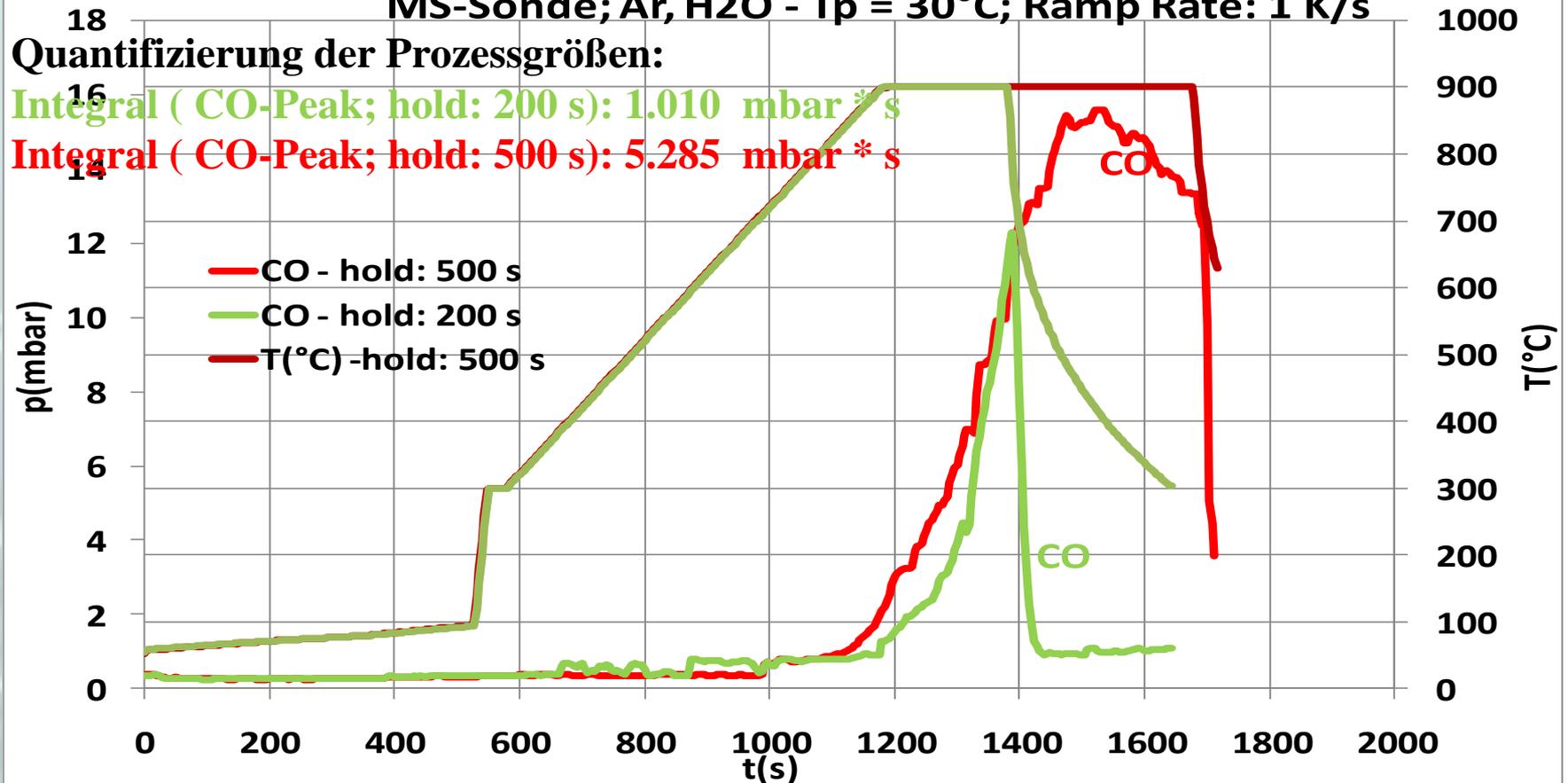
## Anwendungsbeispiel 2: Oxidation einer Stahlprobe mit Wasserdampf Prozessgrößen

Thermische Behandlung Stahlprobe(XIP; 0,5 % C)  
MS-Sonde; Ar, H<sub>2</sub>O - T<sub>p</sub> = 30°C; Ramp Rate: 1 K/s

Quantifizierung der Prozessgrößen:

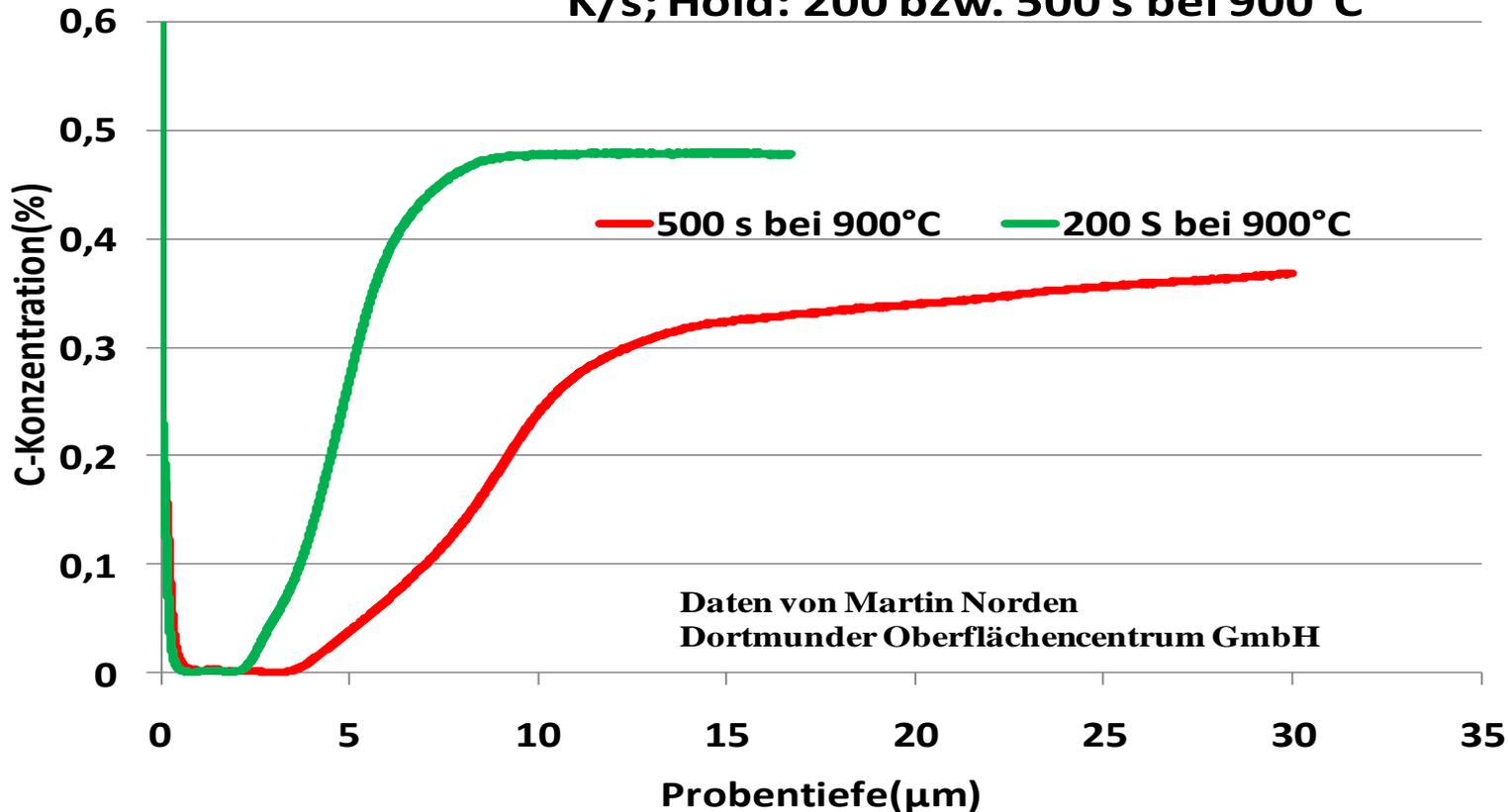
Integral ( CO-Peak; hold: 200 s): 1.010 mbar \* s

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



## Referenz zur MS-Gasphasenmessung: GDOES-Tiefenprofile

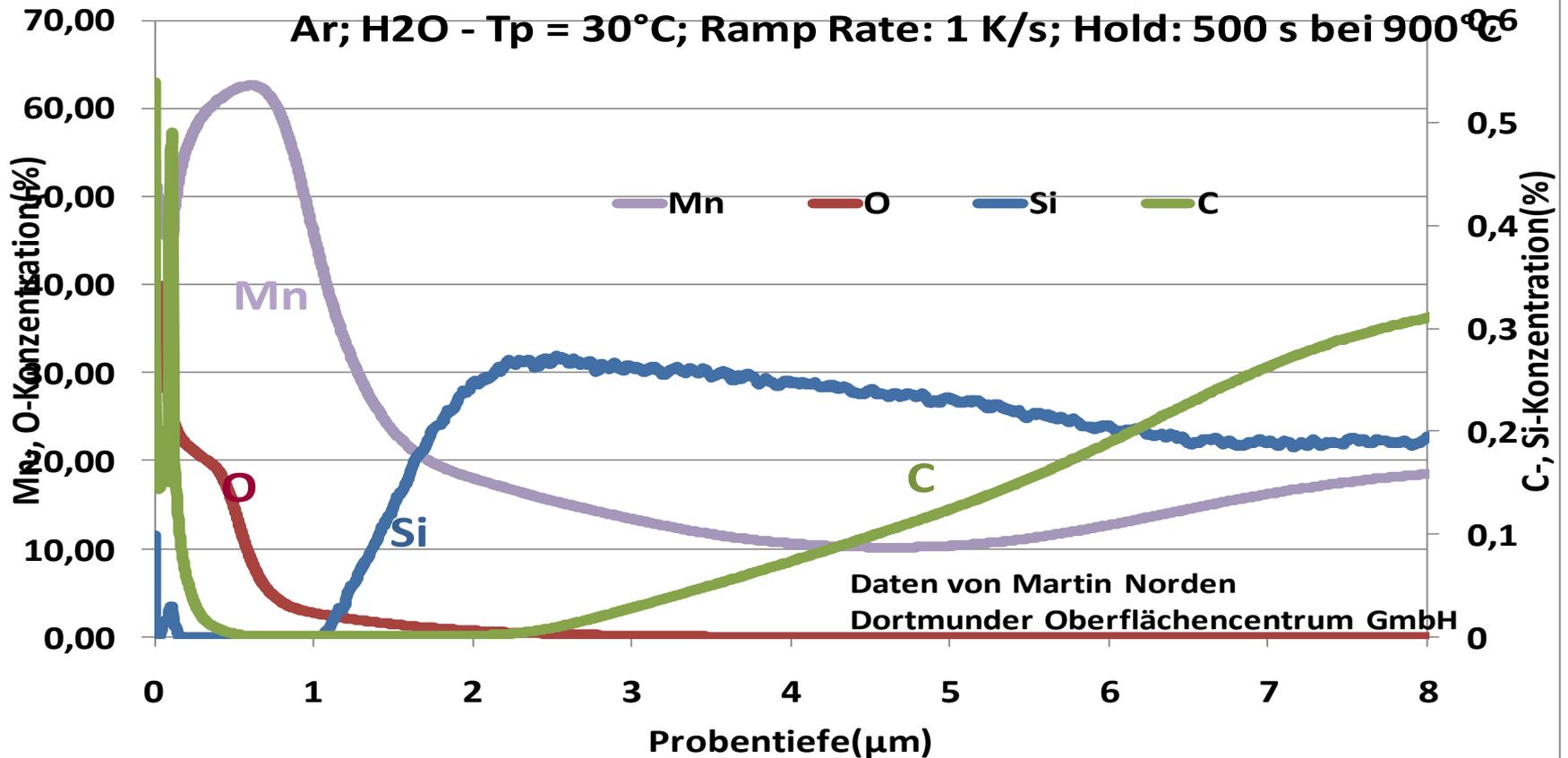
**C-Tiefenprofile(GDOES) Stahlprobe(XIP; 0,5 % C) nach  
thermischer Behandlung Ar; H<sub>2</sub>O - T<sub>p</sub> = 30°C; Ramp Rate: 1  
K/s; Hold: 200 bzw. 500 s bei 900°C**



Referenz zur MS-Gasphasenmessung: GDOES-Tiefenprofile

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

Ar; H<sub>2</sub>O - T<sub>p</sub> = 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.**