

5  
2007

# **GASWÄRME**

## **International**

**Gasanwendung in Industrie und Gewerbe**

<http://www.gaswaerme-online.de>

**Schwerpunkt**  
**Messen/Steuern/Regeln/Automatisieren**

## **Praxisnahe C-Pegelüberprüfung der Ofenatmosphäre mittels Eisenfolien**

**C-level checking of furnace atmospheres using iron foils**

Dipl.-Ing. Max Roggatz, Dipl.-Ing. Norbert Engler, MESA Industrie Elektronik GmbH, Marl

erschienen in

**GASWÄRME International 5/2007**

Vulkan-Verlag GmbH, Essen

Ansprechpartner: Stephan Schalm, Telefon 0201/82002-12, E-Mail: [s.schalm@vulkan-verlag.de](mailto:s.schalm@vulkan-verlag.de)

# Praxisnahe C-Pegelüberprüfung der Ofenatmosphäre mittels Eisenfolien

## C-level checking of furnace atmospheres using iron foils

Wärmebehandlungsanlagen unter Gasatmosphären müssen überwacht und geprüft werden. Eine bekannte Möglichkeit ist die Überprüfung mittels Eisenfolie. Richtig durchgeführt und ausgewertet, kann durch die Folienprobe indirekt der C-Pegel bestimmt werden. Sie dient der Einmessung und Kontrolle der Mess- und Regeleinrichtungen. Der Artikel beschreibt die Vor- und Nachteile sowie die Probleme der richtigen Analyse des Verfahrens.

Heat-treatment systems operating under gas atmospheres require monitoring and checking. One well-known method is the use of iron foils for this purpose. Given correct performance and evaluation, the foil specimen can be used indirectly to determine C-level. It is used for calibration and monitoring of control and instrumentation equipment. This article examines the advantages and disadvantages of this method, and the problems involved in correct analysis of the process.

Die Folienprobe ist nach wie vor eines der sichersten Instrumente zur Bestimmung der Kohlenstoffatmosphäre in Wärmebehandlungsanlagen. Das seit Jahrzehnten angewendete Verfahren hat sich jedoch hinsichtlich der Dokumentation und Datenanalyse nicht wesentlich geändert. Die steigenden Anforderungen an die Produkt- und Produktionsqualität erfordern den Einsatz moderner Mess- und Datenanalyse-Systeme. Neueste Systeme auf dem Markt stellen genau diese Mittel zur Verfügung. Aus ökonomischer Sicht bekommt die schnellere Datenanalyse und dadurch bedingte schnellere Fehlererkennung einen immer höheren Stellenwert.

Da das Verfahren im Kontext möglicher Anwendungsfehler beurteilt werden muss, ist eine grundsätzliche Betrachtung von Interesse.

### Berechnung des C-Pegels

Der C-Pegel ist der Kohlenstoffanteil in der Ofenatmosphäre. Der C-Gehalt ist der Kohlenstoffanteil im Material (Stahl).

Die benötigten Parameter für die C-Pegel-Berechnung sind:

- Ofentemperatur
- CO-Konzentration
- Restsauerstoffkonzentration (mV-Signal der Sauerstoffsonde) oder Taupunkt und H<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre

oder CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre

Die Ofentemperatur wird durch ein Thermoelement aufgenommen und an den C-Pegel-Messumformer übergeben.

Die CO-Konzentration wird im Wesentlichen durch die Begasungstechnologie bestimmt. Bei Endogas wird die CO-Konzentration oft als Festwert in der Berechnungseinheit hinterlegt oder es wird wie bei anderen Begasungsarten über einen entsprechenden Gasanalysator der CO-Wert in Vol. % gemessen.

Aufgrund der Dynamik werden heute meist Sauerstoff-Sonden eingesetzt. Bei der Sauerstoffsonde wird das mV-Signal durch einen C-Pegel-Messumformer ausgewertet. Es handelt sich um eine Insitu-Messung, die direkt im Prozess abläuft und somit gut zur Regelung des Prozesses geeignet ist. Die Übertragung des elektrischen Signals erfolgt praktisch ohne Verzögerung.

Neben der Sauerstoffmessung kommen auch CO<sub>2</sub>-Gasanalysatoren oder Taupunktsensoren zum Einsatz die jedoch sehr träge, wartungsintensiv und störanfällig sind.

Bei den Varianten mit Gasanalysatoren oder Taupunktsensoren handelt es sich um externe Messungen. Das Gas wird aus dem Ofen abgesaugt, aufbereitet und analysiert. Durch die langen Gaswege ergeben

sich Verzögerungszeiten, die sich nachteilig auf die Regelung auswirken können.

In vielen Anlagen sind beide Varianten eingebaut, die Sauerstoffsonde zur Regelung und der Gasanalysator zur Kontrolle (s. Gaswärme Int. Ausgabe 4/2006 S. 289 „Qualitätssicherung durch permanente C-Pegel-Überwachung“). Treten Abweichungen zwischen den Systemen auf, benötigt man einen „zuverlässigen Schiedsrichter“ – die Folienprobe.

### Folienprobe

Die Grundlagen für die Folienprobe sind denkbar einfach. Diese Methode zur Bestimmung des C-Pegels besteht darin, den Kohlenstoffgehalt von Eisenfolien, die im Gleichgewicht mit der Ofenatmosphäre Kohlenstoff aufnehmen oder abgeben, zu messen. Da diese Methode nur diskontinuierlich anwendbar ist, wird sie ausschließlich zur Kontrolle herangezogen.

### Folien

Handelsübliche Eisenfolien sind ohne weiteres zu beschaffen. Die Hersteller liefern auf Wunsch auch ein Analysenzertifikat mit, aus dem der C-Gehalt der Folie ersichtlich ist. Im Rahmen der Qualitätssicherung sei darauf hingewiesen, dass nach DIN EN ISO 9000:2000 zertifizierte Lieferanten die Methode zur Kohlenstoffbestimmung qualitätstechnisch dokumentieren und die Apparatur regelmäßig rückführbar auf nationale bzw. internationale Normale kalibrieren.

### Folientnahmearmaturen

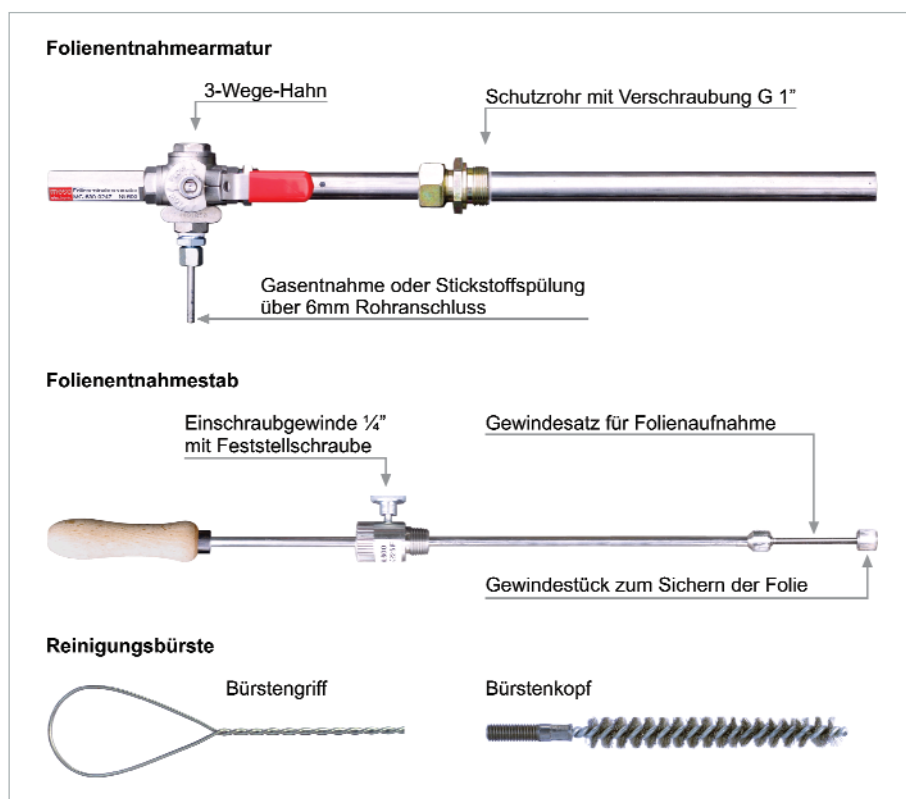
Folientnahmearmaturen werden von verschiedenen Herstellern angeboten. Diese sind oftmals bereits in die Öfen eingebaut. Sie bestehen in der Regel aus einem Stab mit Folienhalterung und einer Armatur. Der zur Armatur gehörende Kugelhahn

**Dipl.-Ing. Max Roggatz**  
MESA Industrie Elektronik GmbH, Marl

Tel. 0 28 23/2 90 05  
E-Mail: mr@mesa-gmbh.de

**Dipl.-Ing. Norbert Engler**  
MESA Industrie Elektronik GmbH, Marl

Tel. 0 23 65/91 52 20  
E-Mail: mr@mesa-gmbh.de



**Bild 1:** Folienentnahmematur, Folienentnahmestab und Reinigungszubehör  
**Fig. 1:** Foil-removal valve, foil-removal bar and cleaning accessories

erlaubt es Gas zu entnehmen oder einzugeben. Weitere Anschlüsse dienen der Einführung des Folienentnahmestabes und Reinigungswerkzeugen (**Bild 1**).

## Verfahren

Die Auswertung der Folie kann über zwei grundlegende Verfahren durchgeführt werden. Durch definierte Verbrennung oder gravimetrische Analyse.

Bei der Verbrennung wird die Folie analytisch verbrannt (oxidiert). Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass nur Veränderungen durch kohlenstoffhaltige Gase berücksichtigt werden, da nur die Veränderung durch den Kohlenstoff gemessen wird.

Eine Analyse durch Verbrennung benötigt allerdings einige Zeit, so dass eine Reaktion des Betreibers während des Prozesses schwierig ist. Auch die Anschaffungskosten, die laufenden Kosten (Wartung, Verbrauchsgüter wie Spülgas bzw. Katalysatoren) und umfangreiche Kenntnisse der analytischen Chemie sowie Dokumentationspflichten in den QM-Systemen stehen dem Einsatz dieser Systeme entgegen.

Diese Methode eignet sich zur C-Pegel-Bestimmung bei den Wärmebehandlungsverfahren Aufkohlen, Vergüten, Carbonitrieren etc.

Beim Carbonitrieren, durch Zugabe von  $\text{NH}_3$  (Ammoniak), werden neben Kohlenstoffatomen auch Stickstoffatome in die

Werkstücke eingelagert, die das Ergebnis der gravimetrischen Analyse verfälschen.

Bei der gravimetrischen Analyse wird nur die Gewichtsänderung der Folie vor und nach der Beprobung erfasst. Wodurch die Gewichtsunterschiede hervorgerufen werden, wird nicht analysiert. Somit ist es bei diesem Verfahren sehr wichtig, mögliche Fehlerquellen, auszuschließen. Da die Gewichtsänderung bei diesem Verfahren sehr klein ist, können schon kleinste Verunreinigungen die Messergebnisse erheblich beeinflussen.

Der Grund-C-Gehalt (Kohlenstoffkonzentration in der Folie) als auch das Gewicht der Folie müssen bekannt sein. Im Anschluss an die Folienprobe wird über die Gewichtszunahme der C-Gehalt der Folie ermittelt. Diese Methode erscheint simpel in der Handhabung, sie bietet aber viele Fehlerquellen die zur Verfälschung der Ergebnisse führen können.

Mathematisch gesehen, stellt sich die Aufgabe wie folgt dar:

Das Gewicht  $g_1$  der Folie vor der Messung setzt sich aus dem Grundgewicht  $g_0$  und dem Gewicht des Kohlenstoffanteils  $g_{C1}$  zusammen:

$$g_1 = g_0 + g_{C1} \quad (1)$$

Durch den C-Gehalt  $c_1$  wird der Gewichtsanteil des Kohlenstoffes in der Folie defi-

niert. Somit ist das Gewicht des Kohlenstoffanteils  $g_{C1}$  wie folgt definiert:

$$g_{C1} = g_0 \cdot c_1 \quad (2)$$

Nach der Beprobung im Ofen gelten folgende Zusammenhänge:

$$g_2 = g_0 + g_{C2} \quad (3)$$

$$g_{C2} = g_0 \cdot c_2 \quad (4)$$

Mit  $g_2$  – Foliengewicht nach der Beprobung und  $c_2$  – C-Gehalt der Folie nach der Beprobung. Nach einigen Umformungen erhält man folgende Lösung:

$$c_2 = \frac{g_1}{g_2} \cdot (c_1 - 1) + 1 \quad (5)$$

Es muss also nur das Gewicht der Folie vor und nach der Beprobung ermittelt werden und der ursprüngliche C-Gehalt der Folie muss bekannt sein.

Es können unterschiedliche Folien zur Prüfung eingesetzt werden:

1. Reineisenfolien (sehr kostenintensiv)
2. Eisenfolien mit einem Grund-C-Gehalt (preiswerte Alternative)

In der Regel wird eine Eisenfolie mit einem Grund-C-Gehalt genutzt. Diese Folien werden in unterschiedlichen Stärken und Grund-C-Gehalten geliefert.

Für die Standardanwendung werden häufig folgende Folien eingesetzt:

1. Folien mit einem Grund-C-Gehalt von 0,1 Gew. %C und einer Stärke von 0,05 mm
2. Folien mit einem Grund-C-Gehalt von 1,0 Gew. %C und einer Stärke von 0,05 mm

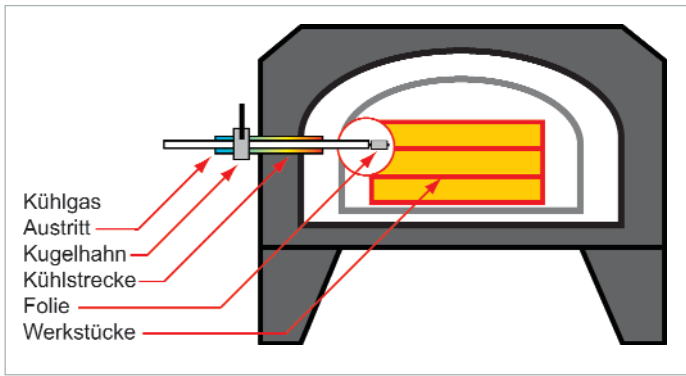
Eine Folie mit einem Grund-C-Gehalt von 1,0 Gew. %C würde bei einem zu prüfenden C– Pegel von 0,8 %C abgekühlt.

Erfahrungsgemäß ist die Analyse einer abgekühlten Folie ungenauer als die einer aufgekühlten Folie. Aus diesem Grund wird die Folie mit einem Grund-C-Gehalt von  $\leq 0,1$  Gew. %C empfohlen.

## Das Messergebnis wird durch die Sorgfalt der Handhabung geprägt

Voraussetzung für Kontrollmessungen ist ein ausgeglichener Zustand der Ofenatmosphäre, wenn der C-Pegel auf seinem Sollwert ausgeregt ist und sich nicht in einer ansteigenden oder abfallenden Phase befindet.

Zur Vorbereitung der Folie wird diese zunächst auf die richtigen Abmessungen geschnitten und für die Montage an der Folienarmatur in Form gebracht. Hierbei wird die Folie in der Regel schon mit den Fetten der Haut kontaminiert und muss gereinigt werden. Die Reinigung sollte in einer mög-



**Bild 2:** Entnahmemarmatur in einem Ofen

**Fig. 2:** Removal valve in a furnace

lichst sauberen Atmosphäre (Labor) mit geeigneten Alkoholen erfolgen. Um erneute Verunreinigungen zu vermeiden, sollte mit einer antistatischen, nicht magnetischen Pinzette gearbeitet werden.

Nun stellt man mit einer Präzisionswaage das Gewicht  $g_1$  (vergleiche Formel 1) der unbehandelten Folie fest.

Anschließend wird die Folie an der Entnahmemöglichkeit befestigt und in die gereinigte Armatur eingeführt. Die Eintauchtiefe von Folienstab und Armatur sollte so gewählt sein, dass sich die Folie möglichst nah an den zu behandelnden Werkstücken befindet und ungehindert mit Gas umspült wird (**Bild 2**).

Je nach Dicke der Folie und Temperatur des Ofens ergibt sich eine unterschiedlich Verweildauer. Die Folie muss mit der Gasatmosphäre einen nahezu stabilen „Kohlenstoffausgleich“ erreichen, das heißt es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Kohlenstoffgehalt der Folie und dem C-Pegel. Erst wenn dieser erreicht ist, kann mithilfe der Folie eine Aussage über die Atmosphäre (C-Pegel) und somit auch über den C-Gehalt der Werkstücke an der Oberfläche gemacht werden. Die in der **Tabelle 1** angegebenen Zeiten sind nur Richtwerte und müssen unter Umständen durch Versuche selbst ermittelt werden:

Nach Ablauf der Verweildauer wird der Entnahmestab mit der Folie in einem Zug in den kalten Teil des Entnahmerohres gezogen. Die Spitze des Entnahmestabes mit der Folie wird bis unmittelbar vor den Kugelhahn gezogen.

Bei Öfen mit Überdruck wird die Folie mit dem austretenden Gas (aus der Heizkammer) gekühlt und geschützt. Bei Öfen mit

Unterdruck könnte Luft durch die offene Armatur in den Ofenraum hineingesaugt werden. Diese Luft kann die Folie umströmen und somit das Messergebnis verfälschen. Um dies zu verhindern muss in diesem Fall während einer Folienprobe über den Gasanschluss der Armatur eine Stickstoffspülung aktiviert werden.

Durch dieses Verfahren wird die Folie auf eine Temperatur gebracht, bei der sie mit den Gasen der Luft nicht mehr reagieren kann und somit keine Verfälschungen bei der Entnahme entstehen. Nach ca. 5–10 min. wird der Entnahmestab ganz zurückgezogen, dadurch kann der Kugelhahn ganz schließen und die Schutzgaskühlung wird gestoppt. Bei Öfen mit Unterdruck kann jetzt auch die Stickstoffspülung eingestellt werden. In dieser Position verbleibt die Folie noch ca. 2–4 Min. Das „Ziehen“ der Folie ist gelungen, wenn die Folie, nach dem Entfernen aus der Vorrichtung, einwandfrei blank und sauber ist.

Im Idealfall sollte jetzt eine Folie ohne Ablagerungen vorliegen. Die Wägung (Gewicht  $g_2$ ) kann im Anschluss nach bewährtem Verfahren stattfinden. Sollten sich Ablagerungen (Schmutz oder Russ) an der Folie zeigen, so muss sie erneut in Alkohol gewaschen und anschließend getrocknet werden. Zeigt sich eine Blaufärbung der Folie nach der Prozedur, so wurde die heiße Folie dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Es haben sich somit „falsche“ Gasmoleküle eingelagert. Die Probe ist oxidiert und unbrauchbar. Beim Transport der Probe vom Ofen zum Analysenort ist darauf zu achten, dass sich keine Verunreinigungen auf der Folie absetzen können. Um eine Gewichtsveränderung durch Kondensat zu vermeiden, sollte die Folie wärmer als die Umgebungsluft sein. Es ist äußerste Sorgfalt und Sauberkeit beim Umgang mit der Folie geboten!

**Dokumentation und Analyse**

Bei neuen Systemen werden Analysenwaagen eingesetzt, die eine Auflösung von 0,01 mg bzw. 0,001 mg besitzen. Der Gesamtfehler dieser Waagen beträgt inklusive Linearität und Nullpunktfehler 0,03 mg

bzw. 0,003 mg (zum Vergleich: die Tinte einer Unterschrift wiegt etwa 0,05 mg). Diese Analysewaagen können mit einem PC verbunden werden, der mit einer zur Waage gehörenden Software den Kohlenstoffgehalt berechnet. Der Benutzer wird mittels Menüanweisungen durch die Wägung geführt, so dass ein reproduzierbarer Prozess entsteht. Die Software bietet weiterhin die Möglichkeiten die Werte auf dem PC zu speichern. So kann, bei einem entsprechenden Datenbestand, eine Analyse über die gesamte Ofen-Atmosphären-Regelung durchgeführt werden. Aus diesen Analysen können dann Rückschlüsse auf den Zustand der Sauerstoff-Sonden bzw. der Gasanalysatoren gezogen werden. Die Interpretation des Datenbestandes sollte jedoch immer vor dem Hintergrund der beschriebenen möglichen Fehlmessungen geschehen. Deshalb ist es ratsam mehrere Proben während einer Charge zu ziehen und zu prüfen. Das macht natürlich nur dann Sinn, wenn eine schnelle Analyse mittels Waage möglich ist.

Weiterhin kann über den PC eine sehr einfache Dokumentation der Produktion durchgeführt werden. Neben der Angabe der Produkte und Produktionsdaten (Auftrag, Charge, Material, Bauteil) können Randbedingungen wie Reglereinstellungen, C-Pegel, Gaskonzentrationen als Ergebnisse der Gasanalysatoren mit eingepflegt werden. Besteht zudem die Möglichkeit der Folienverbrennung, so können diese Werte ebenfalls mit archiviert werden. Eine Beurteilung der Folienprobe ist somit ebenfalls möglich.

Die Wägung kann aus Mehrfachmessungen mit Mittelwertbildung bestehen, so dass der Einfluss des Menschen auf die Messergebnisse weitgehend ausgeschlossen werden kann (**Bild 3**). Durch einen definierten Ablauf von Tarierung, Messung und Überprüfung des Systems mittels Kalibriergewichten können Fehlerquellen wie Nullpunkt drift, Fehlmessungen durch Erschütterungen usw. weitgehend ausge-

**Tabelle 1:** Stabilisierungszeiten bei verschiedenen-Foliendicken

**Table 1:** Stabilization times for various foil thicknesses

Foliendicke [mm]	Verweizeit [min]
0,025	15–20
0,05	25–30



**Bild 3:** Moderne Folienwaage mit µg-Auflösung

**Fig. 3:** Modern foil scale, with µg resolution

**Tabelle 2:** Übersicht über mögliche Fehler mit Lösungsansätzen

**Table 2:** Overview of possible errors, also showing potential solutions

Mögliche Fehler	Lösungsansatz
Ablagerung von Material auf der Folie beim Einbringen in den Ofen	Reinigung der Folienentnahmematur
Reaktionen außerhalb des Ofens in der Entnahmematur	Spülen mit Ofenatmosphäre oder mit Inertgas (Stickstoff) je nach Ofen-Innendruck
Ablagerung von Fremdstoffen bei der Probenvorbereitung	Waschen der Folie mit Aceton und anschließende Trocknung. Berühren der Folie nur mit einer antistatischen, antimagnetischen Pinzette
Verfälschungen durch Reaktionen an der heißen Oberfläche der Folie mit Gasen der Luft	Abkühlen der Folie unter Inertgas oder Gas der Ofenatmosphäre in der Entnahmematur
Verfälschung der Messungen durch andere atmosphärisch bedingte Gase	Einsatz der gravimetrischen Methode nur bei reinen Kohlenstoff-Atmosphären. Keine Einsatzmöglichkeit beim Nitrieren, Carbonitrieren sowie Nitrocarbonieren
Systematischer Fehler der Instrumentierung	Genauere Waagen einsetzen
Verunreinigung der Folie beim Transport vom Wägeort zum Probenort durch Partikel oder Feuchtigkeit	Vor der Beprobung spielt Feuchtigkeit keine Rolle, da diese im Ofen verdunstet. Als Schutz gegen Verschmutzung kann die Folienprobe mit einem Folienschutz versehen werden
Verunreinigung der Folie beim Transport vom Probenort zum Wägeort durch Partikel oder Feuchtigkeit	Nach der Beprobung kann die Feuchtigkeit eine Rolle spielen. Als Schutz gegen Verschmutzung und Feuchtigkeit kann die Folienprobe mit einem Folienschutz versehen werden
Fehlmessungen durch Erschütterungen an der Waage, unruhiger Aufstellungsort	Durchführung von Mehrfachmessungen mit Mittelwertbildung; statistische Methoden
Veränderung des C-Grundgehaltes der Folie (Analysergebnis der Hersteller) durch falsche Lagerung	Lagerbedingungen berücksichtigen; Folien nach Möglichkeit in evakuierten Folienbeuteln trocken lagern

geschlossen werden, so dass die nominellen Angaben der Analysenwaagen verwendet werden können. Fehlmessungen durch Feuchtigkeitsniederschlag können leicht durch Vorversuche (anhauchen der Folie und Bestimmung der Gewichtszunahme) abgeschätzt werden. So kann ein Fehler durch Feuchtigkeit und Verschmutzung jeweils in der Regel mit 0,1 mg angenommen werden.

Fehler der Waage vor Beprobung:

0,003 mg

Fehler der Waage nach Beprobung:

0,003 mg

Fehler durch Feuchtigkeit:

0,1 mg

Fehler durch Verunreinigungen:

0,1 mg

Gesamtfehler

0,206 mg

Für die weitere Betrachtung wird ein C-Grundgehalt der Folie von 0,1 % C festgelegt. Bezogen auf ein Foliengewicht von 100 mg beträgt der Fehler bei der Gewichtsbestimmung 0,206 %. Bei Einsetzung in die Formel 5 erkennt man allerdings schnell, dass diese Fehlmessung einen Fehler in der C-Pegelberechnung von fast 2,0 % des Messwertes ausmachen kann. Bei einer dickeren Folie von 200 mg liegt der Fehler analog zur obigen Rechnung nur bei ca. 1,0 % des Messwertes. Man erkennt durch dieses Rechenbeispiel schnell den Einfluss der angesprochenen systematischen Fehler. Die Genauigkeit der Waage spielt in der gesamten Fehlerbetrachtung nur eine untergeordnete Rolle.

Gravierender als diese Fehler stellen sich aber falsche Angaben beim C-Grundgehalt dar (**Tabelle 2**).

Liegt hier ein Fehler von 2,0 % vor, so liegt der Fehler im Ergebnis bei ca. 16,0 % vom Messwert. Die Lagerung der Folien ist somit ein ganz entscheidender Faktor bei der Folienprobe. Diese Angabe ist vom angewendeten Analyseverfahren weitgehend unabhängig. Bei der Folienverbrennung besteht nur die Möglichkeit eine neue Folie zu verbrennen und so den C-Grundgehalt separat zu bestimmen.

### Fazit

Die Folienprobe ist ein sehr diffiziler Prozess, der, wenn richtig durchgeführt, viele Fragen zur Atmosphärenregelung beantworten kann. Werden bei der Folienprobe Fehler gemacht, können schnell falsche Schlüsse gezogen werden und so Produktionsergebnisse verschlechtert werden. ■



**MESA Industrie-Elektronik GmbH**

Elbestr. 10 , D-45768 Marl / Postfach 1546, 45745 Marl

Telefon: 02365/9152-20 / Telefax: 02365/9152-25

info@mesa-gmbh.de / [www.mesa-gmbh.de](http://www.mesa-gmbh.de)