



**Evaluierung der HydroVAS - Messung und
Implementierung als Standard - Messsystem im
Elektrostahlwerk der Böhler Edelstahl GmbH**

Diplomarbeit

eingereicht von

Karl – Michael Zettl

am Lehrstuhl für Metallurgie
der Montanuniversität Leoben

Leoben, Mai 2007

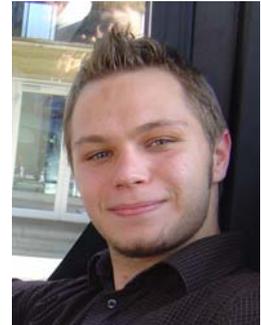




Evaluierung der HydroVAS - Messung und Implementierung als Standard - Messsystem im Elektrostahlwerk der Böhler Edelstahl GmbH

Diplomarbeit
eingereicht von

Karl-Michael Zettl



Kurzfassung

Im theoretischen Teil der Arbeit werden zunächst thermodynamische Grundlagen wie das Sieverts'sche Gesetz, Wasserstofflöslichkeit im Stahl, usw. aufgearbeitet. Im Anschluss daran sind die Herkunftsmöglichkeiten sowie die Auswirkungen dieses Elementes auf das Endprodukt erläutert.

Durch Versuche konnte bezüglich des HydroVAS-Systems festgestellt werden, dass es eine bessere Reproduzierbarkeit aufweist als die bestehende Messkette. Vergleichbare Ergebnisse zwischen den beiden Methoden ergeben sich im Bereich zwischen 1,3ppm und 4,0ppm Wasserstoffgehalt. Unter diesem Bereich zeigen sich Differenzen, die bei HydroVAS auf eine Abweichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors zurückzuführen sind. Inkorrekte Messungen können auch durch eine signifikante Abweichung der Schmelztemperatur von 1535°C entstehen.

Unstetigkeiten im Messbereich ergeben sich aufgrund der Verwendung von verschiedenen Kalibrierfaktoren für unterschiedliche Messintervalle. Das HydroVAS-System zeichnet sich besonders durch die Möglichkeit Fehlmessungen zu identifizieren, die schnelle und einfache Methodik, und dem sofort verfügbaren Messergebnis aus.

Bezüglich der bestehenden Messkette konnte festgestellt werden, dass die Analyse im Labor genau arbeitet, aber ein hoher Fehlereinfluss aus der Probenahmekette resultiert.

Eine Kompensation der Messabweichungen zwischen den HydroVAS-Werten und jenen der bestehenden Messkette durch eine Anpassungsformel scheint zweckmäßig.





Evaluation of the HydroVAS-measurement and implementation as standard measurement system in the electric steel plant from Böhler Edelstahl GmbH

Diploma thesis

Author:

Karl-Michael Zettl



Summary

The theoretical part of this diploma thesis shows the thermodynamically basics about hydrogen, like sieverts's law, the solubility of hydrogen in steel and so on. Further more different topics such as the source of hydrogen in steel and the effects of this element to the final product are discussed.

The better reproducibility of the HydroVAS-System was shown by comparison with the existing measurement chain with the help of practical experiments. There are comparable results of the two methods in the range from 1,3ppm up to 4,0ppm hydrogen content. Differences below this area are caused by a malfunction of the internal thermal conductivity detector. Incorrect measurements are produced, if the melting temperature deviates significantly from 1535°C.

A discontinuity in the measurement area is created by the using of different calibration factors for different ranges of hydrogen contents. The features of the HydroVAS-System are the possibility to identify mismeasurements, the quick and simple method, and the immediately available measurement result.

It was possible to show that the existing measurement chain works relatively accurate in matter to the analysis in the laboratory. The main influence on the result is the sampling chain itself.

A compensation of the measurement deviation between the HydroVAS-System and the existing measurement chain through an adjustment by a formula seems to be appropriate.





Diplomarbeit 643

Herrn **Karl-Michael Zettl** wird vom Lehrstuhl für Metallurgie folgendes Diplomarbeitsthema gestellt:

„Evaluierung der HydroVAS-Messung und Implementierung als Standard-Messsystem im Elektrostahlwerk der Böhler Edelstahl GmbH“

Ziel der Diplomarbeit ist die Evaluierung des HydroVAS-Systems zur Messung von Wasserstoff in Stahlschmelzen.

Aufgabenstellung:

Dieses Verfahren soll in Zukunft die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes der Schmelze vor Ort im Elektrostahlwerk ermöglichen und dadurch die chemischen Labors entlasten. Dabei soll zum einen die HydroVAS-Messung überwacht und zum anderen die bisherige chemische Analyse von der Probenahme, Proben transport und Erprobung dokumentiert werden. Zukünftig soll von den chemischen Labors nur noch eine stichprobenartige Bestimmung des Wasserstoffgehaltes zur Kontrolle der HydroVAS-Messergebnisse durchgeführt werden.

Im Literaturstudium sollen die Wasserstoffbestimmung und im speziellen Wechselwirkungsparameter der Legierungselemente mit Wasserstoff in Stahlschmelzen aufgearbeitet werden, da die Auswertung der HydroVAS-Sonde darauf beruht.

Das Untersuchungsprogramm umfasst:

- Überwachung von Messungen und deren Auswertungen
- Dokumentation unterschiedlicher Charakteristika der Messkurven/Zuordnung zu verschiedenen systematischen Fehlern
- Erarbeitung von Richtlinien/Arbeitsanweisungen für die richtige Durchführung der HydroVAS-Messung
- Vergleich der Messergebnisse von HydroVAS mit denen vom chemischen Labor
- Einfluss der unterschiedlichen Legierungen auf die HydroVAS – Messung
- Messmittelanalyse

Partnerfirma:



Leoben, im Mai 2007

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger



Danksagung

Für die Genehmigung zur Durchführung und für die Beurteilung dieser Arbeit bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Wilfried Krieger.

Für die Betreuung der vorliegenden Arbeit und vor allem für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche möchte ich mich besonders bedanken bei Herrn Dipl.-Ing. Ronald Hasenhündl und Herrn Dipl.-Ing. Robert Tanzer.

Für die wertvollen Anregungen, Diskussionen und Hinweise bei der Erstellung dieser Arbeit Danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont Wolfgang Schützenhöfer, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Bärnthaler und Herrn Dipl.-Ing. Karl Prattes.

Für die Bereitstellung der notwendigen Mittel und die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit bedanke ich mich bei der Böhler Edelstahl GmbH.

Ein außerordentlicher Dank gebührt meinen Eltern, Karl und Elisabeth Zettl, durch deren Förderung und Unterstützung meine Ausbildung ermöglicht worden ist.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegeben Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1	Thermodynamische Grundlagen	3
2.1.1	Wasserstofflöslichkeit	3
2.1.1.1	Einfluss von Legierungselementen auf die Wasserstofflöslichkeit	5
2.1.2	Wasserstoffdiffusion	8
2.1.3	Wasserstoffeffusion	10
2.2	Einflüsse auf den Wasserstoffgehalt im Stahl	14
2.2.1	Verteilung des Wasserstoffs zwischen Schlacke und Stahl	14
2.2.2	Der Wasserstoffgehalt bei der Erschmelzung von Elektrostählen.....	16
2.2.3	Einfluss der Kalkfeuchtigkeit	17
2.2.4	Einfluss der Temperatur	18
2.2.5	Einfluss der Luftfeuchtigkeit bzw. Jahreszeit.....	19
2.2.6	Einfluss der Entkohlungsgeschwindigkeit	21
2.2.7	Einfluss des Sauerstoffgehalts der Schmelze	22
2.2.8	Einfluss des Abstichs	23
2.3	Auswirkungen des Wasserstoffs auf den Stahl	24
2.3.1	Schädigungsmodelle	24
2.3.1.1	Wasserstoffinduzierte Hohlraumbildung (Drucktheorie)	25
2.3.1.2	Dekohäsionsmodell	26
2.3.1.3	HELP (hydrogen enhanced local plasticity) - Mechanismus	27
2.3.2	Mechanisches Werkstoffverhalten unter Wasserstoffeinfluss	28
2.3.3	Wasserstoffinduzierte Bruchformen	30
2.3.3.1	Interkristalliner Bruch.....	30
2.3.3.2	Transkristalliner Bruch.....	31
2.4	Sicherung der Gebrauchseigenschaften des Werkstoffes	33
2.4.1	Grenzwerte für den Wasserstoff.....	33
2.4.2	Wasserstoffentfernung aus dem Werkstoff	35
2.4.2.1	Vakuumbehandlung.....	35
2.4.2.2	Effusionsbehandlung.....	39
2.4.2.3	Wärmebehandlung	40

2.4.2.4	Verzögerte Abkühlung	41
3	PRAKTISCHER TEIL.....	42
3.1	Stofffluss bei Böhler Edelstahl GmbH	42
3.2	Messmittelbeschreibung.....	43
3.2.1	Beschreibung des Messsystems HydroVAS	43
3.2.1.1	Aufbau des Messgerätes.....	43
3.2.1.2	Messprinzip	45
3.2.1.3	Praktischer Messablauf	46
3.2.2	Beschreibung der Laborauswertung	48
3.2.2.1	Messprinzip	48
3.2.2.2	Praktischer Messablauf	49
3.3	Durchgeführte Untersuchungen	50
4	ERGEBNISSE.....	52
4.1	Verifizierung des HydroVAS-Rechenalgorithmus.....	52
4.1.1	Kontrolle der Wirkparameter und Aktivitätskoeffizienten	52
4.1.2	Kontrolle der Gleichgewichtskonstanten	54
4.1.3	Kontrolle des Quotienten K_h/f_h	55
4.1.4	Einfluss der Prozesstemperatur auf die Messung	56
4.2	Auswertung der aufgezeichneten HydroVAS-Messungen	59
4.2.1	D-, V,- und M- Marken	60
4.2.2	W- und T- Marken	62
4.2.3	K- Marken.....	63
4.2.4	N - Marken.....	64
4.2.5	P - Marken.....	65
4.2.6	Zusammenstellung aller untersuchten Marken	66
4.3	Überprüfung der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle mittels Prüfgasen	67
4.4	Reproduzierbarkeitsversuche.....	72
4.4.1	Reproduzierbarkeit von HydroVAS	72
4.4.1.1	Versuch 1	72
4.4.1.2	Versuch 2	74
4.4.2	Reproduzierbarkeit der Laborauswertung	76

4.4.2.1	Hohe Wasserstoffgehalte	77
4.4.2.2	Niedrige Wasserstoffgehalte	81
4.5	Vergleichsversuch Labor - HydroVAS	84
4.6	Validierung der Kupferkokillenprobenahme	91
4.7	Fehlereinflussanalyse.....	93
4.7.1	Labormethode	93
4.7.2	HydroVAS.....	96
4.7.2.1	Langzeitversuch	96
4.7.2.2	Messkurvenanalyse.....	99
4.7.2.3	Einfluss der Kalibrierfaktoren.....	103
5	DISKUSSION	109
6	ZUSAMMENFASSUNG	113
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	114
8	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	118

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Erzeugung von Edel- und Sonderstählen tritt Wasserstoff oft als unerwünschtes Begleitelement auf, welches die Eigenschaften des Endproduktes negativ beeinflussen kann. Aufgrund dieser Tatsache ist es besonders wichtig schon während des Produktionsprozesses, innerhalb kürzester Zeit, den Wasserstoffgehalt des Stahlbades genau bestimmen zu können und mittels der jeweilig vorhandenen Messergebnisse die nachfolgende Vorgangsweise abzustimmen, um Nachbehandlungen wie z.B. dem Glühen vorzubeugen.

Eine besondere Problematik stellt sich hierbei bei der Firma Böhler Edelstahl GmbH durch die Vielzahl der verschiedenen Werksmarken ein, da die jeweilige Legierungszusammensetzung und Temperaturführung laut dem Sieverts'schen Gesetz erheblichen Einfluss auf die Wasserstoffmessung ausübt. Aus diesem Grund soll ein neues Messsystem namens HydroVAS₂TM (Hydrogen Vacuum Analysis System) in die bestehende Prozesskette implementiert werden. Diese Methode zeichnet sich durch die Berücksichtigung dieser Faktoren und durch ein nach kurzer Zeit verfügbares Messergebnis aus.

Angepeiltes Ziel ist es, die HydroVAS-Messung soweit abzusichern, dass in weiterer Folge die einzelnen Schmelzen nur noch stichprobenartig im Labor auf deren Wasserstoffgehalt untersucht werden müssen und somit eine Entlastung des Labors erfolgt.

Die vorliegende Diplomarbeit behandelt im theoretischen Teil, nach Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen, einerseits die Abklärung der durch den Wasserstoff induzierten Auswirkungen auf das Endprodukt, als auch die Herkunftsmöglichkeiten des Wasserstoffes im Stahlbad. Des Weiteren sollen im Literaturstudium die Wechselwirkungsparameter der Legierungsbestandteile mit dem Wasserstoff abgeklärt werden, da die Auswertung der HydroVAS-Messergebnisse darauf beruht. Ebenso werden Möglichkeiten wie Vakuum- und Wärmebehandlung erläutert um den vorhandenen Gehalt an Wasserstoff im Stahl zu senken.

Im nachfolgenden praktischen Teil erfolgt zuerst eine Beschreibung der Wirkungsweise und des Messablaufes beim HydroVAS-Verfahren im Vergleich zur konventionellen Labor-Methode. Eine Fehlereinflussanalyse beider Verfahren soll Aufschluss über mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes bringen. Mit Hilfe von vorgefertigten Prüfgasen mit bekanntem Wasserstoffgehalt soll eine erste Überprüfung der Genauigkeit des HydroVAS-Systems erfolgen.

Der Einfluss von Parametern wie Eintauchtiefe und Eintauchwinkel der HydroVAS-Sonde in das Stahlbad soll untersucht und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachgewiesen werden.

Da es den Rahmen der Diplomarbeit sprengen würde alle Werksmarken zu untersuchen, werden diese zu fünf Untergruppen zusammengefasst und die Messergebnisse mit jenen des

Labors verglichen. Etwaige Abweichungen sollen ermittelt und in weiterer Folge deren Ursache (z.B. Legierungszusammensetzung - Wechselwirkungsparameter) offen gelegt werden.

Die Ergebnisse sind mit einer Messkurve verknüpft, die nach gewisser Zeit ein Plateau erreicht, welches dem ausgegebenen Messwert entspricht. Bei etwaigen Fehlmessungen oder Fehlfunktionen des Gerätes weichen die Kurven charakteristisch vom „Soll“ ab. Diese Fälle werden ausgearbeitet und deren Hintergründe angeführt, um in weiterer Folge Richtlinien für die richtige Nutzung des Verfahrens aufzulisten.

Die Arbeit schließt mit einer Beurteilung und abschließenden Diskussion des HydroVAS-Systems im Vergleich zu der bisherigen Labormethode.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamische Grundlagen

2.1.1 Wasserstofflöslichkeit

Wasserstoff geht in Eisenschmelzen endotherm, entsprechend **Gleichung (2.1)** in Lösung, wobei die Gleichgewichtsverteilung zwischen flüssigem Eisen und der Gasphase sehr rasch vor sich geht. [1]



Sieverts führte umfangreiche Arbeiten [2], [3] über die Löslichkeit von Gasen in Metallen durch. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ergab sich das Sieverts'sche Quadratwurzelgesetz [4] laut **Gleichung (2.2)**, welches das thermodynamische Gleichgewicht für die obige Reaktion beschreibt.

$$a_{[H]} = [\%H] \cdot f_H = K_H \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (2.2)$$

- $a_{[H]}$ Wasserstoffaktivität nach Henry
- $f_{[H]}$ Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffs
- K_H temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der Reaktion
- p_{H_2} Wasserstoffpartialdruck

Zusätzlich zur Druckabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit geht die Temperaturabhängigkeit über die Gleichgewichtskonstante K_H nach **Gleichung (2.3)** [5] in das Sieverts'sche Quadratwurzelgesetz ein.

$$\ln(K_H) = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.3)$$

- ΔG^0 freie Standardreaktionsenthalpie
- R Gaskonstante
- T absolute Temperatur

Aufgrund dieser Beziehungen ergibt sich die in **Abbildung 2–1** aufgeführte Darstellung für die Wasserstofflöslichkeit in reinem Eisen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur und steigendem Druck die Löslichkeit steigt.

Eine Vergleich des dargestellten Löslichkeitsverlaufes mit den Literaturwerten wurde von Schenck [6] laut **Abbildung 2–2** vorgenommen und zusätzlich durch seine eigenen Messungen

bestätigt. Eventuelle Abweichungen in den experimentell ermittelten Werten sind auf folgende Ursachen zurückzuführen: [6]

- Wasserstoffverluste durch Diffusion durch Reaktionsraumwände
- Wasserstoffverluste durch Adsorption an verdampften und an Reaktionsraumwänden niedergeschlagenem Metall
- Wasserstoffverlust durch Reaktion mit Verunreinigungen im Einsatz, besonders mit Sauerstoff
- Ungenügende Gleichgewichtseinstellung bei tiefen Temperaturen
- Ungenaue Temperaturmessung

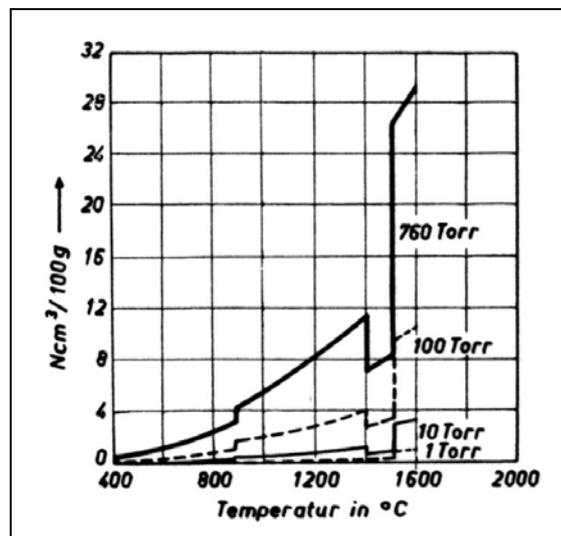


Abbildung 2-1: Wasserstofflöslichkeit in Eisen [7]

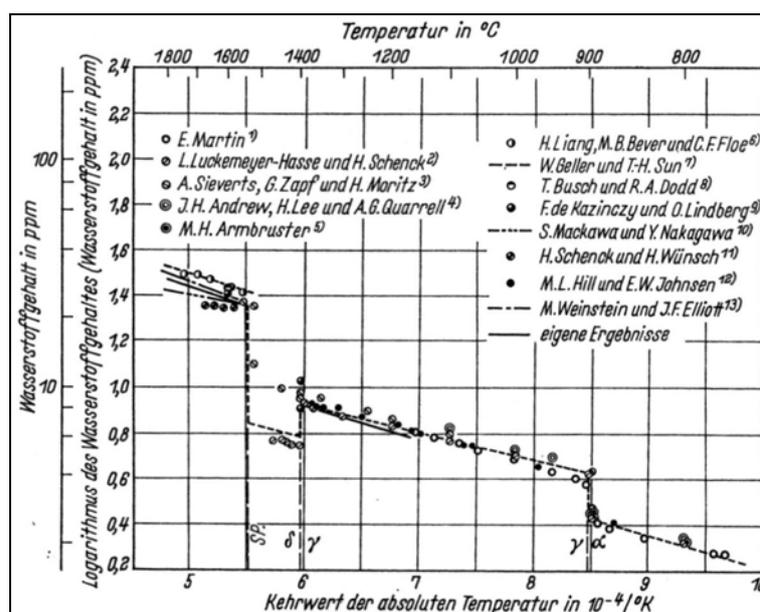


Abbildung 2-2: Wasserstofflöslichkeit in Eisen – Literaturvergleich [6]

Die sprunghaften Veränderungen der Löslichkeit mit der Temperatur sind auf die Phasenumwandlungen zurückzuführen. Im α -Eisen und δ -Eisen liegt ein kubischraumzentriertes Gitter vor, im γ -Eisen ein kubischflächenzentriertes Gitter. Je nach vorliegender Gitterstruktur kann sich mehr bzw. weniger Wasserstoff im Gitter lösen. [8] **Abbildung 2–3** zeigt die unterschiedlichen Modifikationen des Eisens. Im kubischflächenzentrierten Gitter liegt eine höhere Löslichkeit für den Wasserstoff vor, als im kubischraumzentrierten Gitter.

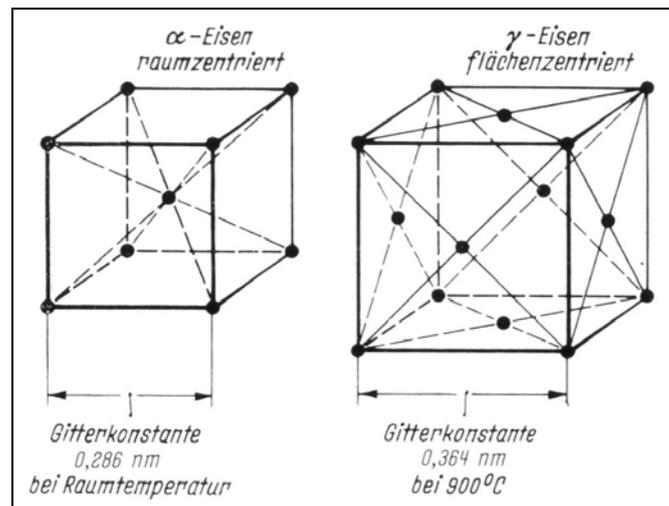


Abbildung 2–3: Raumgittermodifikationen des Eisens [9]

2.1.1.1 Einfluss von Legierungselementen auf die Wasserstofflöslichkeit

Die Anwesenheit von Drittelementen beeinflusst die Löslichkeit des Wasserstoffes im Eisen durch ihre Auswirkung auf den Aktivitätskoeffizienten laut **Gleichung (2.4)**. [10]

$$\log(f_H) = e_H^{(2)} \cdot (\%2) + e_H^{(3)} \cdot (\%3) + \dots + e_H^{(m)} \cdot (\%m) \quad (2.4)$$

$e_H^{(2)}$ Wechselwirkungsparameter von Wasserstoff mit dem Stoff 2

$e_H^{(3)}$ Wechselwirkungsparameter von Wasserstoff mit dem Stoff 3

$e_H^{(m)}$ Wechselwirkungsparameter von Wasserstoff mit dem Stoff m

(%2) Gewichtsprozent des Stoffes 2

(%3) Gewichtsprozent des Stoffes 3

(%m) Gewichtsprozent des Stoffes m

wobei:

$$e_H^{(2)} = \left(\frac{\partial \log f_H}{\partial (\%2)} \right)_{(\%1) \rightarrow 100\%} \quad (2.5)$$

$$e_H^{(3)} = \left(\frac{\partial \log f_H}{\partial (\%3)} \right)_{(\%1) \rightarrow 100\%}$$

Bei Kenntnis des Wechselwirkungsparameters e lässt sich der Wirkparameter 1. Ordnung ε nach **Gleichung (2.6)** berechnen.

$$\varepsilon_H^m = 230 \cdot \frac{M_m}{M_1} \cdot e_H^m + \frac{M_1 - M_m}{M_1} \quad (2.6)$$

- ε_H^m Wirkparameter 1. Ordnung
 M_1 Atommasse des Lösungsmittels 1
 M_m Atommasse des gelösten Zusatzstoffes

Der Wirkparameter 1. Ordnung entspricht der Steigung der Geraden in **Abbildung 2–4**. Aufgetragen ist hier der Aktivitätskoeffizient über dem Molenbruch des Legierungselementes. Es ist deutlich ersichtlich, wie sich der Aktivitätskoeffizient mit steigendem Legierungsanteil ändert. Der Wirkparameter 2. Ordnung ist in der Darstellung als p aufgeführt. Er berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Legierungselementen, ist aber bei niedrigen Konzentrationen vernachlässigbar.

Nähere und umfangreichere Ausführungen hierzu finden sich in der Literatur. [10] - [16]

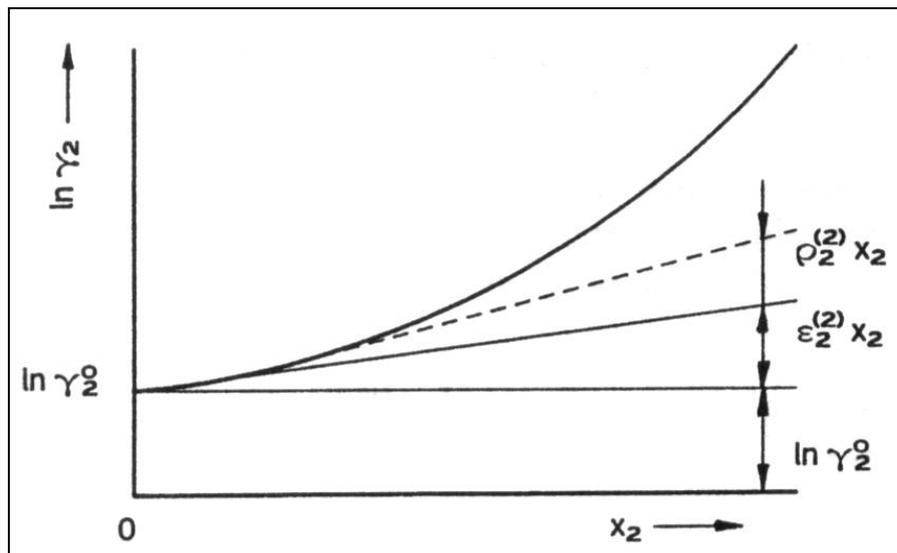


Abbildung 2–4: Veranschaulichung der Wirkparameter [10]

Abbildung 2–5 stellt den Einfluss von verschiedenen Legierungselementen auf den Aktivitätskoeffizienten von Wasserstoff als Funktion ihres Molenbruches graphisch dar. Es zeigt sich, dass Elemente wie Kohlenstoff, Silizium und Phosphor den Aktivitätskoeffizienten relativ stark erhöhen und z.B. Titan, Niob und Chrom zu einer Erniedrigung führen. Eine Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten bedeutet eine Erniedrigung der Wasserstofflöslichkeit und umgekehrt, wie aus **Abbildung 2–5** und **Abbildung 2–6** ersichtlich.

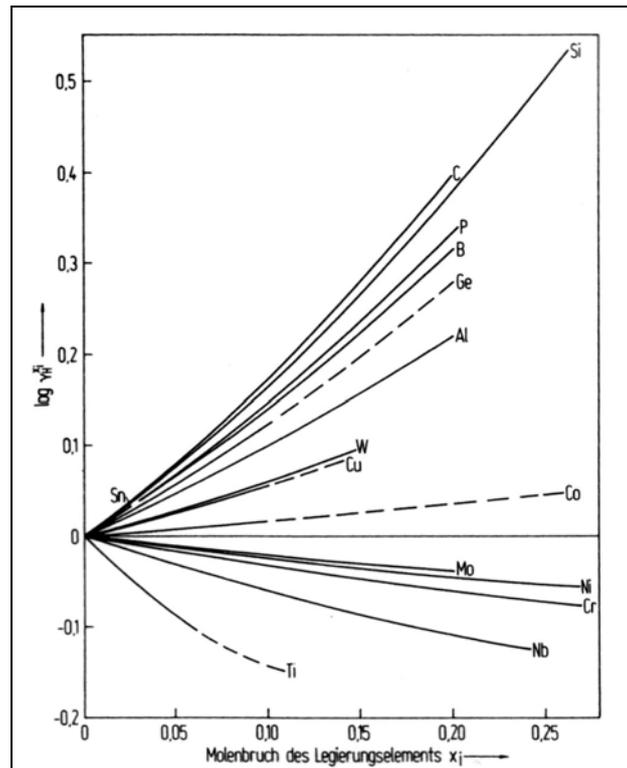


Abbildung 2-5: Einfluss von Drittelementen auf den Wasserstoffaktivitätskoeffizient [14]

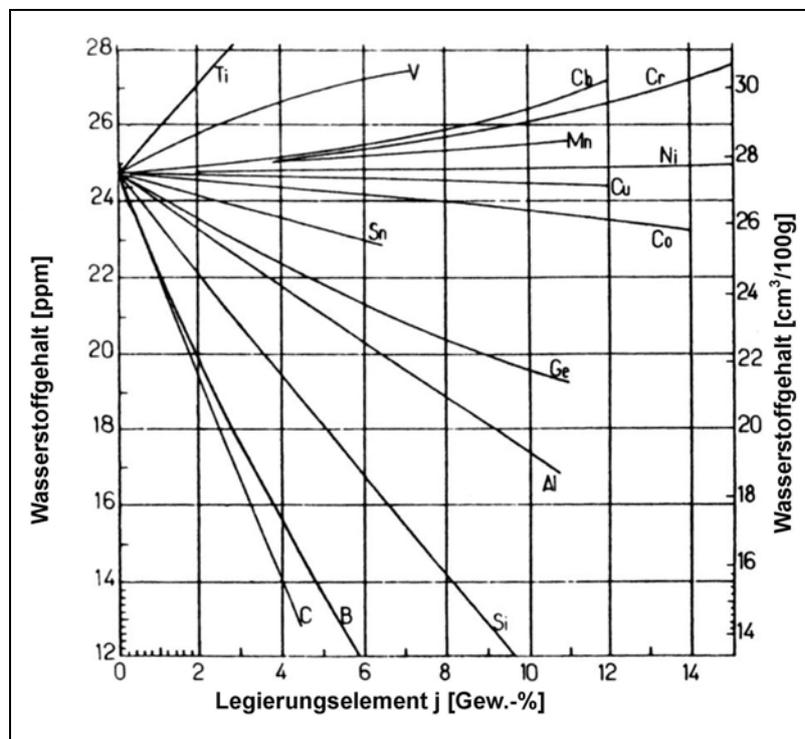


Abbildung 2-6: Einfluss von Drittelementen auf die Wasserstofflöslichkeit [17]

2.1.2 Wasserstoffdiffusion

Der für die Wasserstoffdiffusion bedeutsame Platzwechselmechanismus im Eisengitter ist in **Abbildung 2–7** dargestellt. Der Wasserstoff kann aufgrund seiner kleinen Ausdehnung relativ leicht über den Zwischengittermechanismus diffundieren. Dieser Vorgang läuft bei kleinen Atomradien einfacher und damit schneller ab, als bei großen Atomradien.

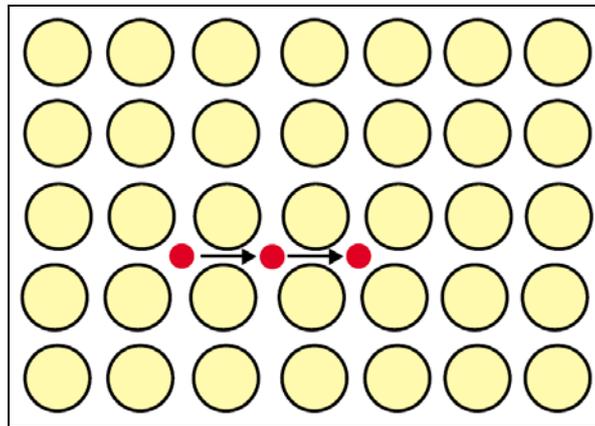


Abbildung 2–7: Der Zwischengittermechanismus [18]

Zur Beschreibung der Diffusion bedient man sich des 2. Fick'schen Gesetzes [19], welches in **Gleichung (2.7)** aufgeführt ist.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2.7)$$

c Konzentration

t Zeit

D Diffusionskoeffizient

x, y, z Ortskoordinaten

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten geht nach **Gleichung (2.8)** [19] in die Berechnung ein.

$$D = D_0 \left(\frac{Q_D}{R \cdot T} \right) \quad (2.8)$$

D_0 werkstoffbedingte Konstante

Q_D Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges

R Gaskonstante

T absolute Temperatur

Eine experimentell ermittelte Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gibt **Abbildung 2–8** wieder. Die in der Literatur aufgeführten Werte weichen stark voneinander ab, wobei zu beobachten ist, dass die Ergebnisse über rund 400 °C noch einigermaßen übereinstimmen, sich darunter aber immer größere Streuungen ergeben.

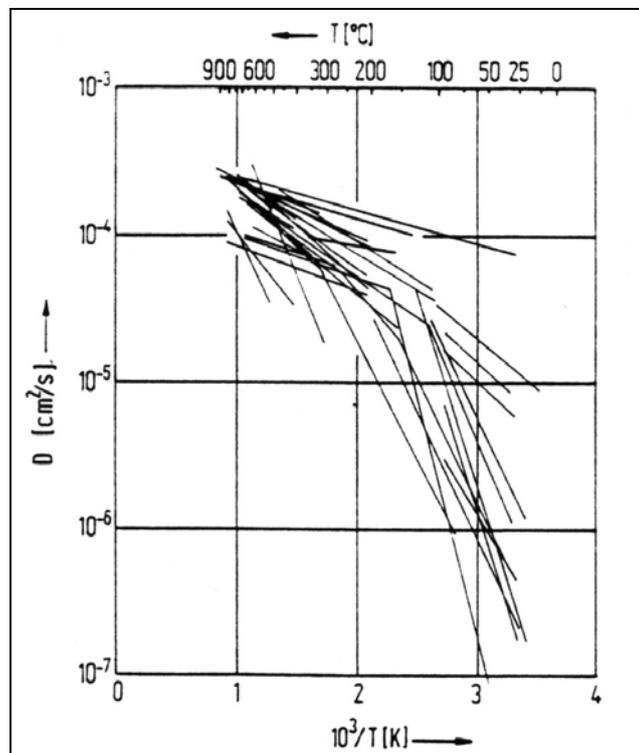


Abbildung 2–8: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten [20],[21]

Vibrans [22] gibt eine Literaturübersicht über die Diffusionskonstante des Wasserstoffs und beachtet besonders den Einfluss von Poren und Hohlräumen auf den Diffusionskoeffizienten. Dieser Beeinflussung wird durch die Einführung des effizienten Diffusionskoeffizienten nach **Gleichung (2.9)** Beachtung geschenkt.

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \frac{\delta c_m}{\delta c_a}} \quad (2.9)$$

c_m Konzentration des molekular in Fehlstellen gelösten Wasserstoffs

c_a Konzentration des atomar auf Zwischengitterplätzen gelösten Wasserstoffs

Aufgrund der sehr geringen Masse und Größe des Wasserstoffatoms ergibt sich eine sehr hohe Beweglichkeit dieses Elementes im Kristallgitter des Eisens. In **Tabelle 2-1** sind als Maß dafür Angaben über den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff im Vergleich mit jenen von anderen Elementen aufgeführt.

Element	Atomradius [nm]	Diffusionskoeffizient in reinem	
		α -Eisen bei 800°C [cm ² /s]	γ -Eisen bei 1100°C [cm ² /s]
Wasserstoff	0,046	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff	0,060	-	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Stickstoff	0,071	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Kohlenstoff	0,077	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
Eisen (krz)	0,128	$3,0 \cdot 10^{-12}$	-
Eisen (kfz)	0,126	-	$9,0 \cdot 10^{-12}$

Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in unlegierten Stählen bei 25°C $\approx 10^{-6}$
 Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in legierten Stählen bei 25°C $\approx 10^{-7}$
 Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in austenitischen Stählen bei 25°C $\approx 10^{-12}$

Tabelle 2-1: Vergleich: Diffusionskoeffizient von Wasserstoff mit anderen Elementen [18]

Aus den Zahlen ist abzuleiten, dass der Wasserstoff in etwa die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit im krz-Eisengitter bei Raumtemperatur hat, wie der Kohlenstoff bei einer Temperatur von 1100°C. Aufgrund dieses Vergleiches lässt sich sagen, dass der atomare Wasserstoff eine relativ große Beweglichkeit im Eisengitter hat.

2.1.3 Wasserstoffeffusion

Während sich über den Austritt von überschüssigem Wasserstoff aus flüssigem Eisen oder Stahl sichere Angaben machen lassen, sind Vorausberechnungen für die Wasserstoffeffusion aus festem Stahl nur mit Vorbehalt möglich, da außer der Temperatur noch viele Einflussgrößen die Wasserstoffabgabe beeinflussen. Legierungselemente und Verunreinigungen des Eisens, die sich in der Schmelze kaum auf die Wasserstoffdiffusion auswirken, können in fester Lösung die Wasserstoffdurchlässigkeit des Mischkristalls beeinträchtigen. Sie können in Form von ungünstig verteilten Ausscheidungen die Diffusion behindern, aber auch mittelbar durch ihren Einfluss auf die Gitterart und die Gefügeausbildung für die Wasserstoffeffusion bestimmend werden. Beispielweise begünstigt das kubischraumzentrierte Kristallgitter die Diffusion des Wasserstoffs mehr als das kubischflächenzentrierte Gitter. Steigende Gehalte an Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Chrom, Nickel, Wolfram, Molybdän, und besonders Vanadium, Zirkon und Titan als Hydridbildner behindern besonders mit abnehmender Temperatur die Diffusion des Wasserstoffs in Eisen. Schwefelseigerungen und Oxidschichten wirken als Hindernis für den Wasserstoffdurchgang und verspannte Gefüge wie Martensit oder geschichtete Gefüge wie lamellarer Perlit bremsen die Wasserstoffdiffusion. [23]

Ferner wirkt sich auch die Porigkeit des Stahls erheblich auf den Entgasungsverlauf aus. Aus völlig porenfreiem Stahl diffundiert der Wasserstoff beim Lagern heraus, um nach einiger Zeit auf den sehr geringen Gleichgewichtswert abzusinken. Dagegen diffundiert der atomar gelöste

Wasserstoff in porigem Stahl ebenso in die Hohlräume, rekombiniert dort und bleibt in dieser Form lange im Stahl enthalten. Nach mehr als 100 Tagen können die Wasserstoffgehalte in den Poren noch immer groß genug für die Entstehung von Fischaugen sein. [23]

Abbildung 2–9 gibt die Abhängigkeit der Wasserstoffeffusion vom Porenvolumen und der Auslagerungsdauer bei einer Temperatur von $20 \pm 1^\circ\text{C}$ wieder.

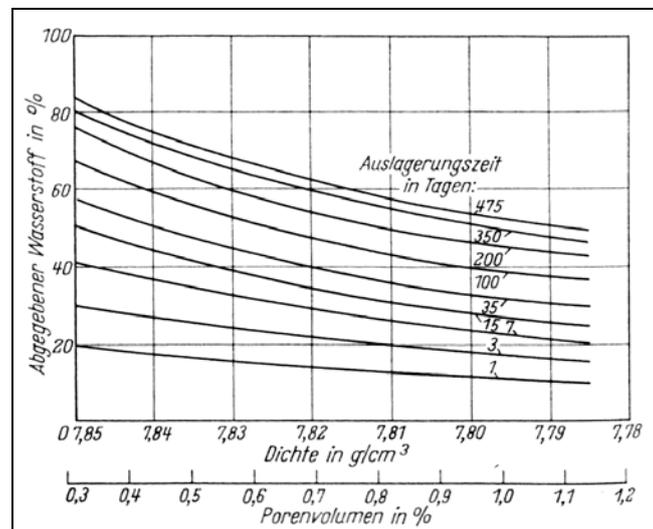


Abbildung 2–9: Wasserstoffabgabe in Abhängigkeit vom Porenvolumen [24]

Abbildung 2–10 zeigt einen Vergleich zwischen theoretisch berechneten und gemessenen Kurven durch die Auftragung der Restgasmenge über einer logarithmischen Zeitachse, mit der Dichte als Parameter und Maß für die Porigkeit. Es zeigt sich, dass sich die Kurve für die Wasserstoffabgabe bei verhältnismäßig hoher Dichte ($7,87\text{g/cm}^3$) einer Lösung der Fickschen Gleichung nähert. Die zugehörige Diffusionskonstante beträgt etwa $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Mit wachsender Porosität weichen die gemessenen Ergebnisse stärker von den berechneten ab, was bedeutet, dass das Ficksche Gesetz nicht mehr angewandt werden kann. [24]

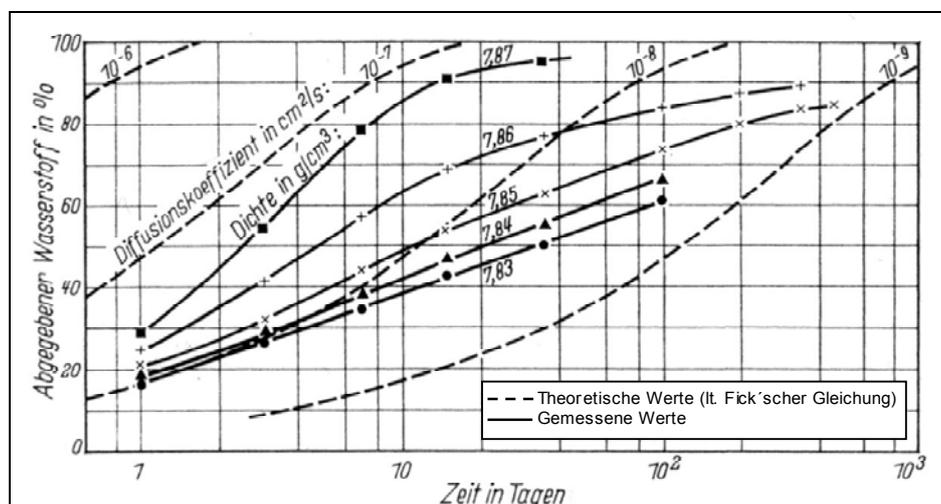


Abbildung 2–10: Wasserstoffabgabe poröser Proben – Vergleich mit Fickschen Gesetz [24]

Der beträchtliche Einfluss der Poren auf den Effusionsverlauf lässt sich auf Grund des erheblich verminderten Wasserstoffgehaltes im Gitter erklären. Ein porenfreier Werkstoff enthielte auch bei Raumtemperatur die gesamte aufgenommene Wasserstoffmenge im Gitter gelöst. Bereits eine geringe Porosität erniedrigt jedoch den Gehalt an gelöstem Wasserstoff entscheidend. Er sinkt auf einen Wert, der dem Gasdruck in den Poren entspricht. Mit wachsender Porosität verringert sich der Gehalt entsprechend weiter. Damit ist aber auch das Konzentrationsgefälle des im Augenblick diffusiblen Wasserstoffs zur Umgebung, d.h. die treibende Kraft für die Effusion, auf den entsprechenden Bruchteil verringert. [24]

Schließlich ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Eisen vom Kaltverformungsgrad abhängig. Mit wachsender Kaltverformung steigt die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff an und fällt nach Durchschreiten eines Höchstwertes wieder ab, wie in **Abbildung 2-11** aufgeführt. Die Ausbildung eines Höchstwertes beruht auf der Überlagerung zweier Einflüsse. Kleine Kaltverformungsgrade hinterlassen neben unaufgelösten Versetzungen ein elastisch aufgeweitetes Gitter, das für den Wasserstoff gut durchlässig ist. Während bei kleinen Verformungsgraden der Einfluss der elastischen Gitteraufweitung überwiegt, dürften für die Abnahme der Wasserstoffdurchlässigkeit oberhalb eines Kaltverformungsgrades von etwa 15% die Auswirkungen der gebunden, unaufgelösten Versetzungen überwiegen, deren Menge mit zunehmender Kaltverformung wächst und an denen sich Wasserstoff ansammelt, was einer Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit gleichkommt. [23]

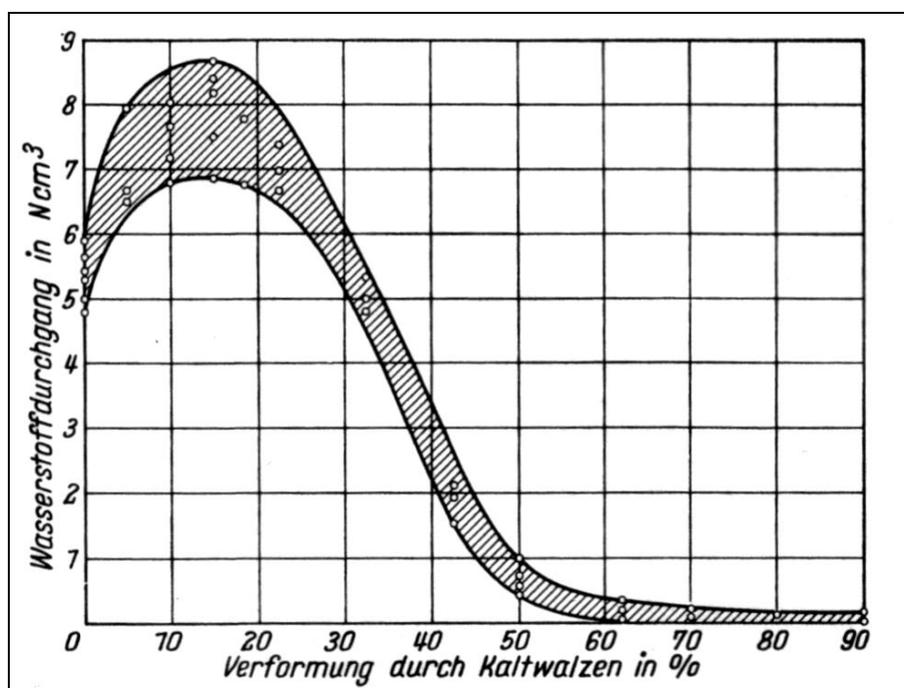


Abbildung 2-11: Wasserstoffdurchgang in Abhängigkeit vom Kaltwalzgrad [25]

Zur Untersuchung der Wasserstoffdurchlässigkeit von kaltgewalzten und danach angelassenen Blechen mit einer Verformung von 90% führte Schumann [25] mehrere Versuche durch. **Abbildung 2–12** zeigt, dass die Durchlässigkeit bis zu Anlasstemperaturen von 400°C gleich bleibt und ab etwa 450°C stetig ansteigt.

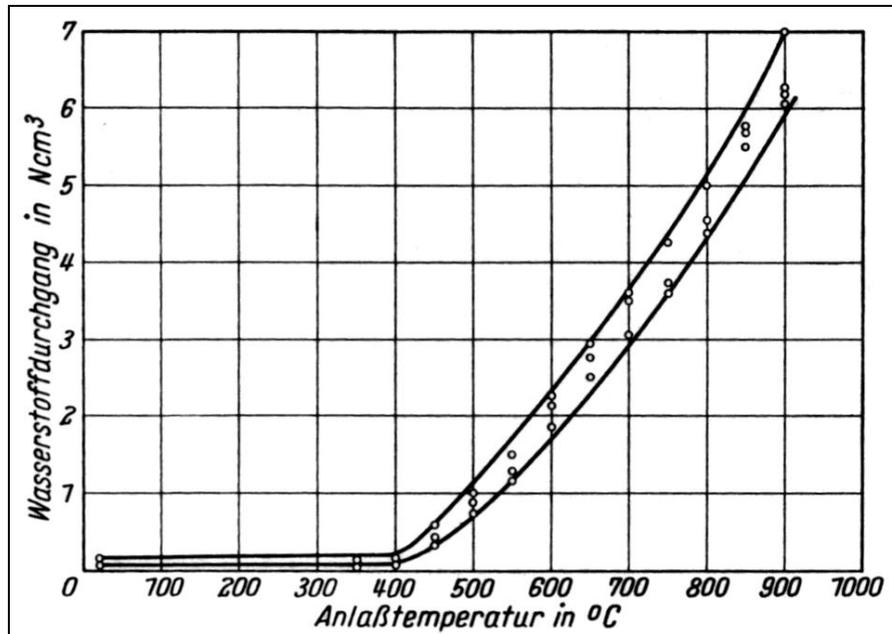


Abbildung 2–12: Wasserstoffdurchgang angelassener Bleche mit 90% Kaltverformung [25]

Der Verlauf der Härte in Abhängigkeit der Anlasstemperatur ist in **Abbildung 2–13** wiedergegeben. Der durch die Rekristallisation hervorgerufene Steilabfall liegt bei 600°C. Aus der Darstellung kann geschlossen werden, dass die erste Zunahme der Wasserstoffdurchlässigkeit schon bei 400°C durch Kristallerholung eintritt. [25]

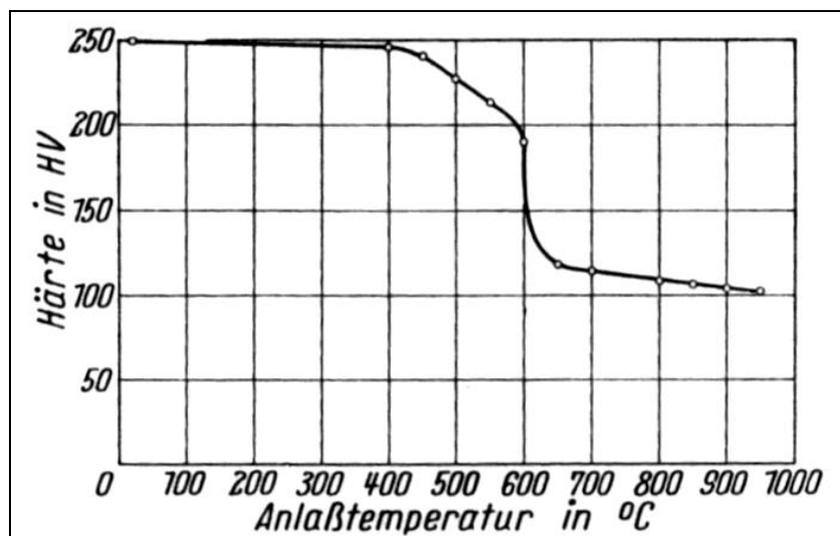


Abbildung 2–13: Anhängigkeit der Härte von kaltgewalzten Blechen von der Anlasstemperatur [25]

2.2 Einflüsse auf den Wasserstoffgehalt im Stahl

Der Wasserstoff kann bei den unterschiedlichsten Vorgängen in den Stahl gelangen: [26]

- beim Erschmelzen
- beim Schweißen
- beim Galvanisieren
- beim Beizen
- beim Kontakt mit Druckwasserstoff
- sowie mit wasserstoffhaltigen (Schutz-) Gasen oder Flüssigkeiten
- oder als kathodische Teilreaktion von Korrosionsprozessen, wenn der dort erzeugte Wasserstoff durch Rekombinationsgifte am Übergang in den molekularen Zustand gehindert wird.

Bei den nachfolgenden Betrachtungen wird, bezüglich der Herkunft bzw. Einflüsse auf den Wasserstoffgehalt im Stahl, lediglich auf die beim Erschmelzen entstehenden Möglichkeiten eingegangen.

Der im Stahl gelöste Wasserstoff wird während seiner Erzeugung nicht nur von der Feuchtigkeit der Zuschlagstoffe, des Frischmittels und der Ofenatmosphäre sowie dem jeweiligen Sauerstoffgehalt der Schmelze beeinflusst, sondern auch von der Temperatur, der Schlackenzusammensetzung und der Spülwirkung der während des Frischens entweichenden Gase. Chemische und physikalische Vorgänge bestimmen die Höhe des Wasserstoffgehalts im Stahl während seiner Erschmelzung. Während des Frischens ist infolge des fast immer eingebrachten Wasserstoffs mit einer ständigen Wechselwirkung zwischen Wasserstoffaufnahme und Wasserstoffabgabe der Schmelze zu rechnen. [27]

2.2.1 Verteilung des Wasserstoffs zwischen Schlacke und Stahl

Mit der Entwicklung der Analyseverfahren zur Wasserstoffbestimmung in metallurgischen Schlacken und mit der gewonnenen Kenntnis von deren hohem Wasserstoffgehalt, trat die Schlacke als Wasserstoffübermittler zwischen Gas und Stahl immer mehr in den Mittelpunkt metallurgischer Untersuchungen. Die chemische Bindungsform des Wasserstoffs in Schlacken ist das Hydroxylion (OH⁻). [28]

Die Reaktion zwischen Gasatmosphäre und Schlacke erfolgt nach **Gleichung (2.10)** und **Gleichung (2.11)**. [28]



In weiterer Folge kommt für den Wasserstoffübergang zwischen Schlacke und Stahl **Gleichung (2.12)** in Betracht. [28]



Um die Wasserstoffverteilung zwischen Metall und Schlacke zu eruieren führte Ende [28] Versuche in einem Tammannofen durch. Für die im Kalktiegel durchgeführten Experimente konnte ein Wasserstoffverteilungskoeffizient $(\text{H})/[\text{H}]$ von etwa 6,0 errechnet werden. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 2–14** aufgeführt.

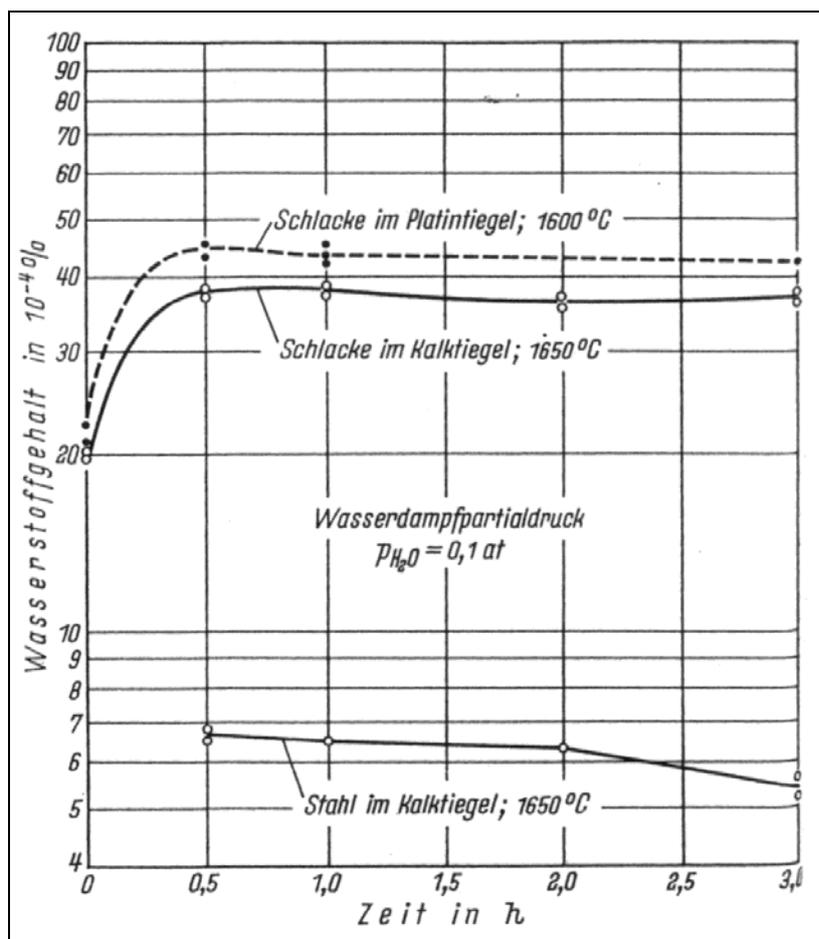


Abbildung 2–14: Sättigung von Schlacke und Stahl mit Wasserstoff [28]

2.2.2 Der Wasserstoffgehalt bei der Erschmelzung von Elektrostählen

Wahlster [29] zeigt in seinen Untersuchungen, laut **Abbildung 2–15**, wie sich der Wasserstoffgehalt in einem 100t Elektrolichtbogenofen während der Erschmelzung in Metall und Schlacke ändert. Nach dem Abziehen der Schlacke und der neuerlichen Aufgabe von Kalk, Flussmitteln sowie FeSi und CaSi steigen die Wasserstoffgehalte in Schlacke und Metall stark an. Gegen Ende der Feinungszeit und beim Abstich wird ein Maximum erreicht, welches aber nach Ende des Abstiches bis hin zum Gießbeginn wieder abfällt.

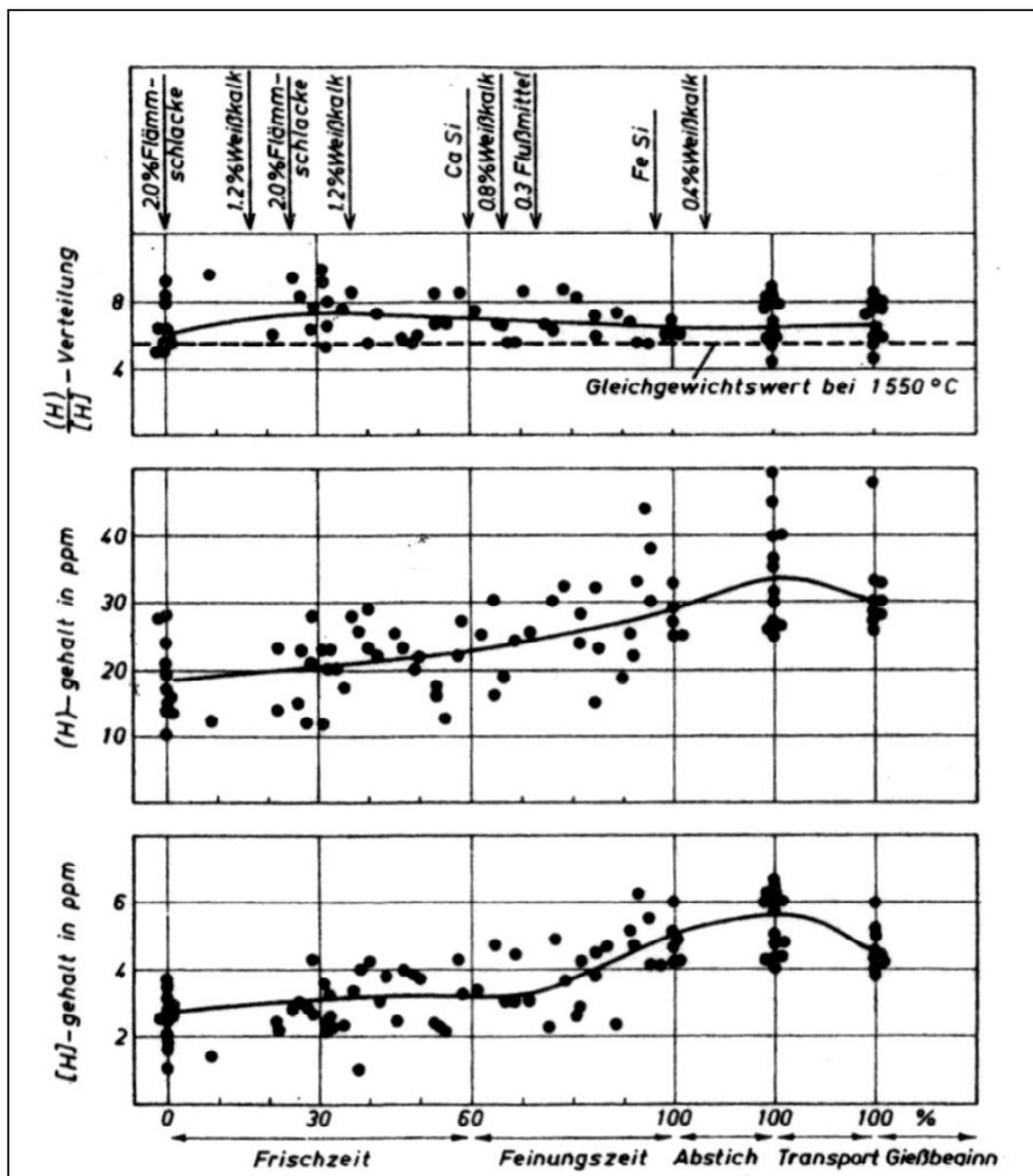


Abbildung 2–15: Wasserstoffgehalt in Bad und Schlacke im Lichtbogen [29]

2.2.3 Einfluss der Kalkfeuchtigkeit

Speith [27] zeigt in seinen Untersuchungen, laut **Abbildung 2–16**, wie sich der Wasserstoffgehalt während des Erschmelzens im Elektrolichtbogenofen ändert und geht besonders auf den Einfluss der Kalkfeuchtigkeit ein. Zum Zeitpunkt des Flüssigwerdens der Schmelze wurden Gehalte zwischen 3 und 4 Ncm³/100gStahl gefunden. Durch das Frischen mit Erz wird der Wasserstoff etwas abgebaut, so dass am Ende der Frischezeit die Gehalte zwischen etwa 2,5 und 3,5 Ncm³/100gStahl liegen. Nach Aufgabe des Kalkes für die Feinungsschlacke wird der Wasserstoffgehalt sprunghaft auf 3,9 bis 5,4 Ncm³/100gStahl erhöht, und zwar vorwiegend noch vor Beginn der eigentlichen Feinungsarbeit. Während der anschließenden Desoxydation ist die Wasserstoffaufnahme nur noch gering.

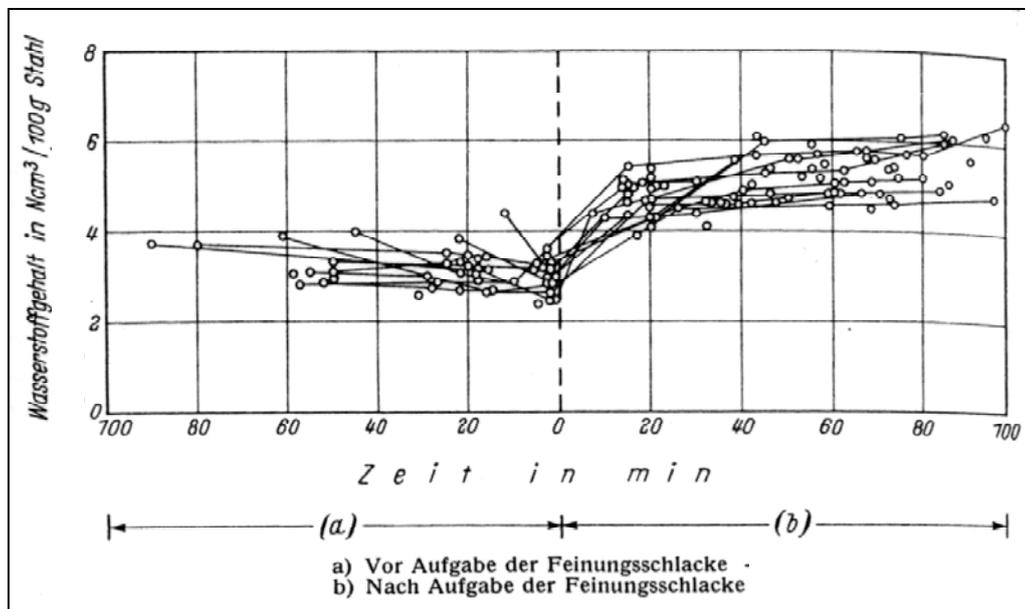


Abbildung 2–16: Wasserstoffgehalt von Elektrostählen während der Erschmelzung [27]

Von dem zur Bildung der Feinungsschlacke verwendeten Kalk wurde bei einer Reihe von Schmelzen der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Wie **Abbildung 2–17** erkennen lässt, wird mit zunehmender Kalkfeuchtigkeit der Wasserstoffgehalt im Stahl erhöht. Hierdurch wird der in **Abbildung 2–16** gezeigte, sprunghafte Anstieg der Wasserstoffgehalte bei Aufgabe des Kalkes für die Schlacke erklärt. Wasserstoffaufnahmen sind ebenfalls zu erwarten, wenn während der Feinungszeit größere Mengen an feuchter oder wasserstoffhaltiger Legierungsmittel eingebracht werden. Der Forderung nach trockenen Zuschlags-, und Legierungsmitteln besteht also zu Recht. [27]

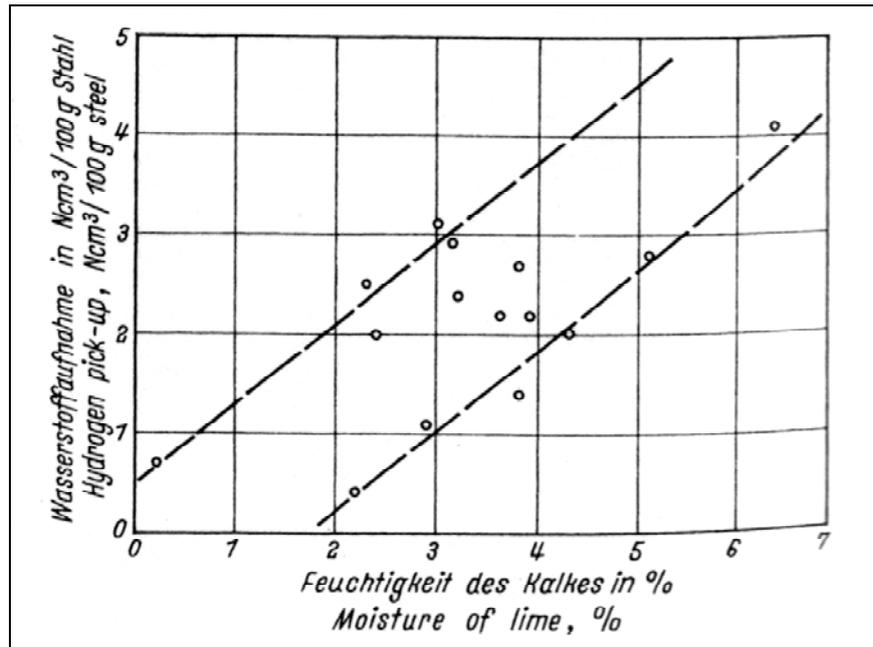


Abbildung 2-17: Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit der Kalkfeuchtigkeit [27]

2.2.4 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur des Stahles auf den Wasserstoffgehalt zeigt sich deutlich in **Abbildung 2-18**. Bei einer Temperaturerhöhung von 1620°C auf 1710°C ergibt sich, bei unverändertem Wasserstoffpartialdruck der Luft, im Mittel eine Wasserstoffzunahme um $1\text{Ncm}^3/100\text{g Stahl}$. [27]

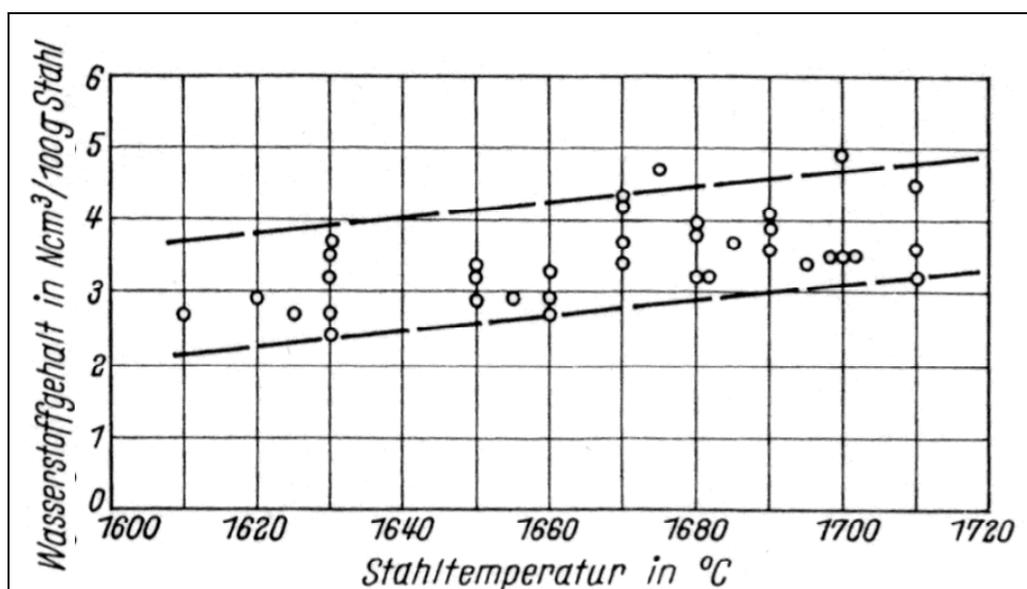


Abbildung 2-18: Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Temperatur [27]

2.2.5 Einfluss der Luftfeuchtigkeit bzw. Jahreszeit

In der Ofenatmosphäre stellt die Luftfeuchtigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Schmelze dar. Die Beeinflussung des Wasserstoffgehalts im Stahlbad durch die absolute Luftfeuchtigkeit untersuchte Schöberl [7] für basischen Siemens-Martin-Stahl. In **Abbildung 2–19** ist für unlegierte Stähle im Kohlenstoffbereich von 0,3% bis 0,5% der jahreszeitliche Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Wasserstoffeinschmelz- und -Abstichwerte zusammengestellt.

In den Wintermonaten mit absoluten Luftfeuchtigkeiten unter 9g/m^3 schwankt der Einschmelzwasserstoffgehalt des Stahles zwischen $3,5$ und $4,5\text{Ncm}^3/100\text{g}$ und steigt in den feuchten Sommermonaten, bei absoluten Luftfeuchtigkeiten von über 20g/m^3 , auf etwa $5\text{Ncm}^3/100\text{g}$ an. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Wasserstoffgehalt beim Abstich. Die aufgeführten Daten zeigen Mittelwerte aus den Jahren 1959-1963. [7]

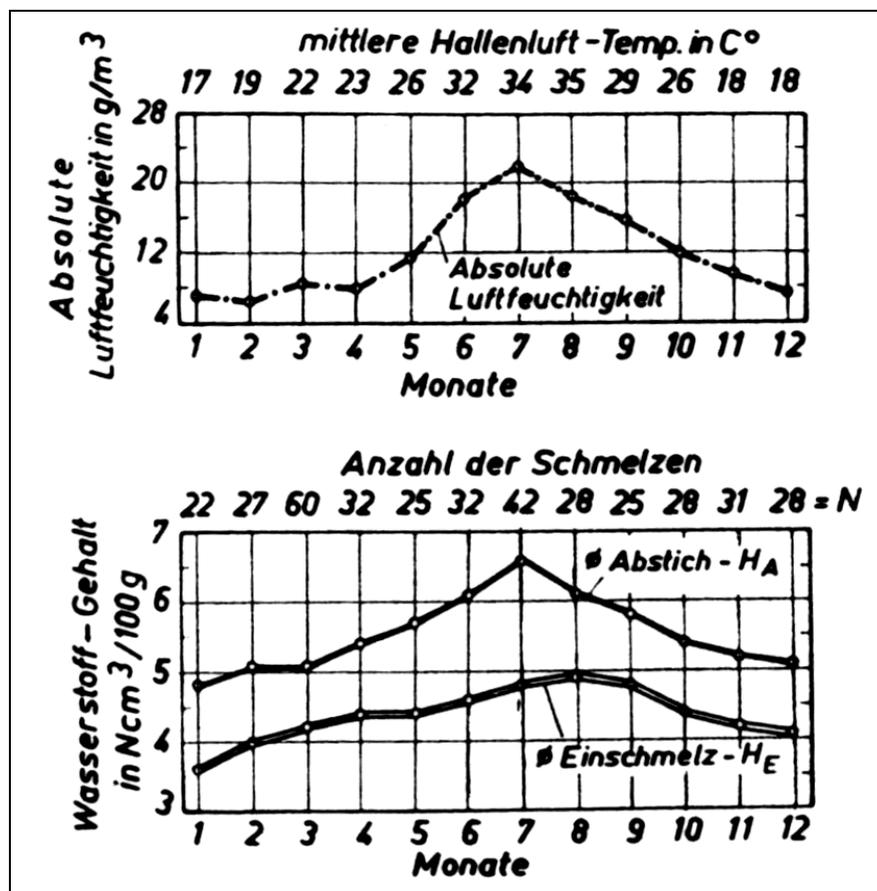


Abbildung 2–19: Jahreszeitlicher Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Wasserstoff [7]

Auch Wahlster [29] untersuchte den Einfluss der Jahreszeit auf den Wasserstoffgehalt der Schmelze und erzielte ähnliche Ergebnisse wie Schöberl, nur hierbei für einen 100t Elektrolichtbogenofen. Ein Vergleich der Wasserstoffabstichgehalte in den Jahren 1963 und

1965, laut **Abbildung 2–20**, zeigt zusätzlich, dass die Verwendung von Kalksteinsplitt im Gegensatz zu Kalk zu einer Absenkung der Absolutgehalte und zu einer Einengung des Streubandes der Abstichwerte führt.

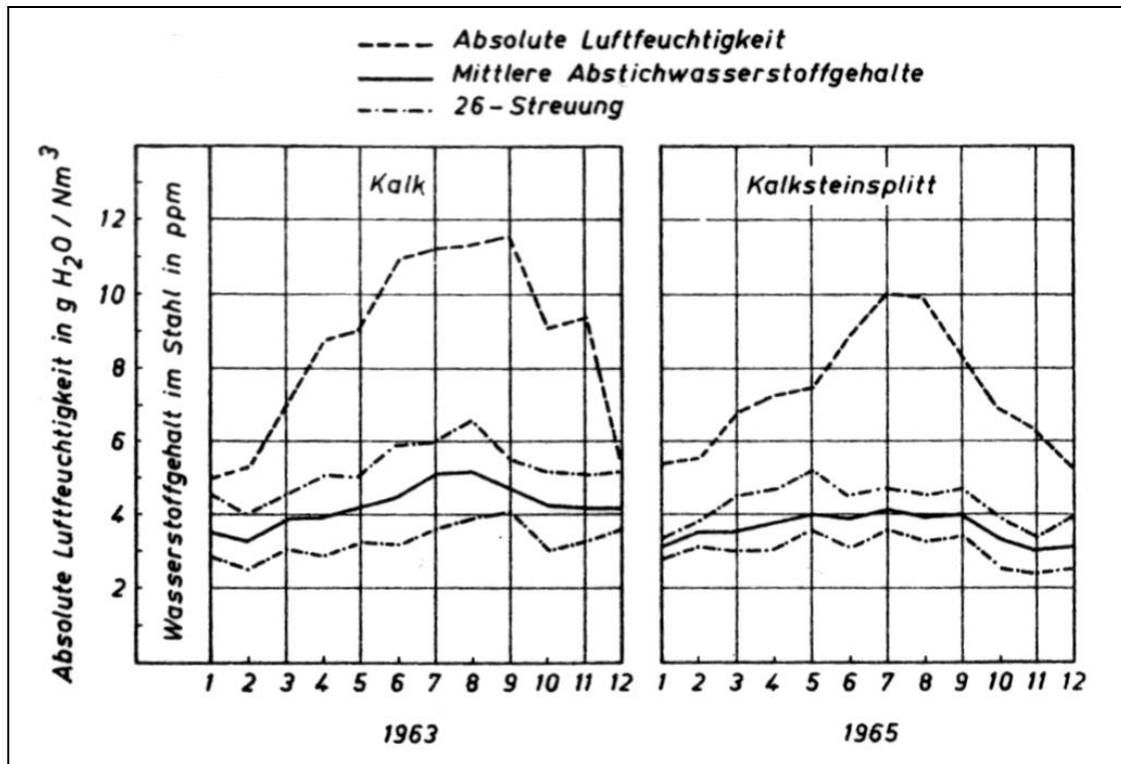


Abbildung 2–20: Jahreszeitlicher Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Wasserstoff [29]

2.2.6 Einfluss der Entkohlgeschwindigkeit

Je schärfer gefrischt wird, umso größer wird die Wasserstoffabnahme bzw. umso kleiner wird die Wasserstoffaufnahme durch die Feuchtigkeit der Ofenatmosphäre. In den nachfolgenden Erläuterungen sind die Stähle in zwei Gruppen, je nach dem ob die Ofenatmosphäre bei der Erschmelzung größer oder kleiner als 38mmHg war, eingeteilt. Die Wasserstoffaufnahme des Stahles ist bei gleich bleibender Entkohlgeschwindigkeit unter einem Wasserdampfpartialdruck der Ofenatmosphäre von mehr als 38mmHg größer als unter einem Wasserdampfpartialdruck von weniger als 38mmHg, wie in **Abbildung 2–21** gezeigt. Erst bei Entkohlgeschwindigkeiten von mehr als 0,009%C/min wird für Schmelzen mit einem Wasserdampfpartialdruck der Ofenatmosphäre $< 38\text{mmHg}$, im Mittel gesehen, eine Abnahme des Wasserstoffs im Stahl erzielt. Für Schmelzen mit noch geringerem Wasserdampfanteil in der Gasphase setzt eine Abnahme des Wasserstoffs bereits bei niedrigerer Entkohlgeschwindigkeit ein. [27]

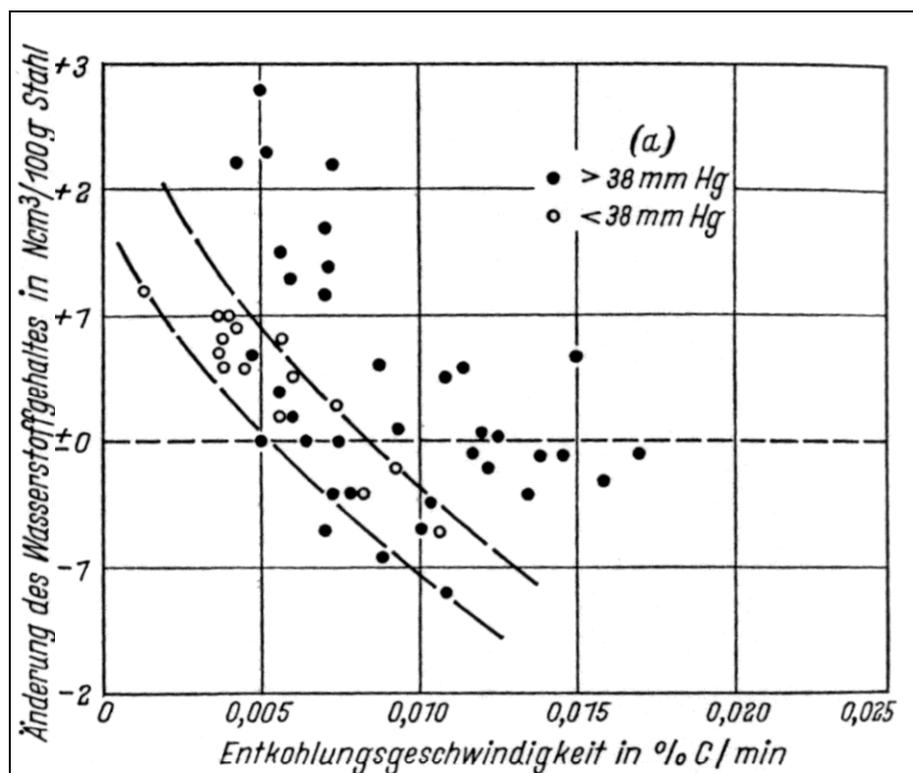


Abbildung 2–21: Einfluss der Entkohlgeschwindigkeit auf den Wasserstoffgehalt [27]

2.2.7 Einfluss des Sauerstoffgehalts der Schmelze

Wie aus **Abbildung 2–22** hervorgeht, nimmt die Löslichkeit des Wasserstoffs im flüssigen Eisen mit steigenden Gehalten an Wasserdampf bzw. Wasserstoff zu. Aus einer Wasserdampf-atmosphäre wird mehr Wasserstoff gelöst als aus einer entsprechenden Wasserstoff-atmosphäre. Ferner wird gezeigt, dass bei gleich bleibendem Wasserdampfgehalt in der Gasphase mit geringer werdendem Sauerstoffgehalt der Schmelze der Wasserstoffgehalt im Stahl ebenfalls erhöht wird. Es kann also durch den Abbau des Sauerstoffs in der Schmelze, beispielsweise während der Desoxidation, zu einer Wasserstoffaufnahme kommen, die in vielen Fällen auch bei Betriebsschmelzen beobachtet wird. [27]

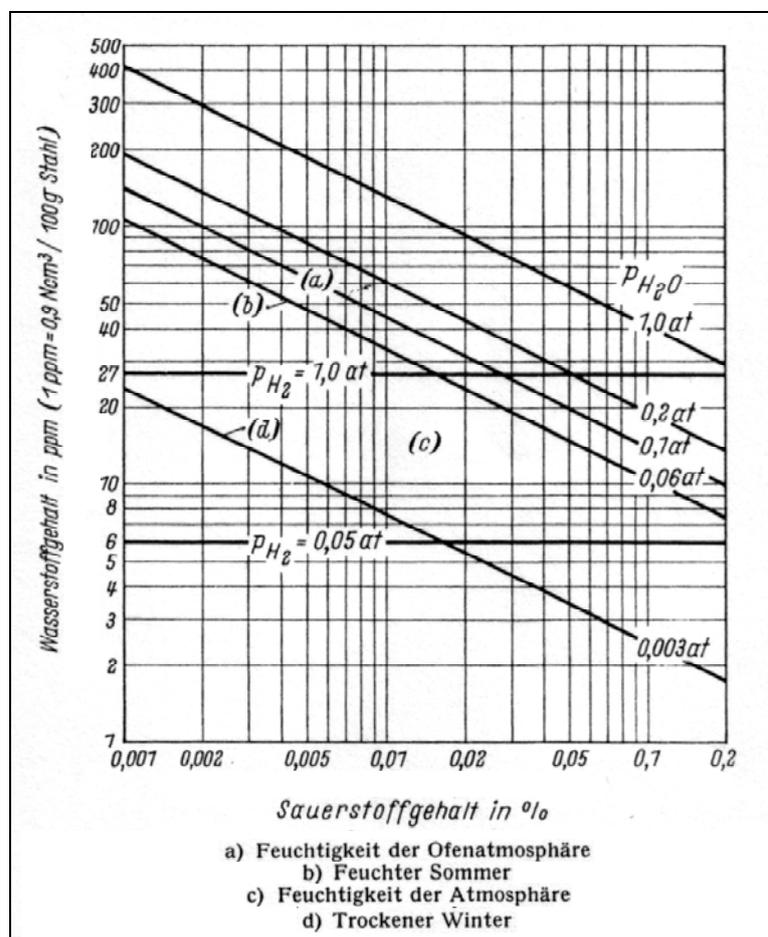


Abbildung 2–22: Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Sauerstoff [27]

2.2.8 Einfluss des Abstichs

Abschließend wird auf die Wasserstoffbewegung während des Abstichs eingegangen. So zeigt **Abbildung 2–23** die Wasserstoffgehalte von Proben kurz vor dem Abstich im Vergleich zu den entsprechenden Proben aus der gefüllten Pfanne von Schmelzen aus dem Siemens-Martin- und Lichtbogenofen. Die Lichtbogenschmelzen wurden entsprechend dem Erschmelzungsverfahren gekennzeichnet. Während die Wasserstoffgehalte der unter weißer Schlacke im Lichtbogenofen erzeugten Schmelzen um die 45°-Linie gleichmäßig streuen, also im ganzen keine Wasserstoffaufnahme erfahren, nimmt die Mehrzahl der Schmelzen aus dem Lichtbogenofen unter schwarzer Schlacke und aus dem Siemens-Martin-Ofen während des Abstichs Wasserstoff auf. Im Mittel beträgt diese Aufnahme etwa $0,5 \text{ Ncm}^3/100 \text{ g Stahl}$. Hier wirkt sich die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme bei der Desoxidation aus, da sowohl Siemens-Martin-Schmelzen als auch die unter schwarzer Schlacke erzeugten Schmelzen aus dem Lichtbogenofen in der Pfanne beruhigt worden sind. Die Schmelzen unter weißer Schlacke kommen demgegenüber bereits vollständig beruhigt zum Abstich. [27]

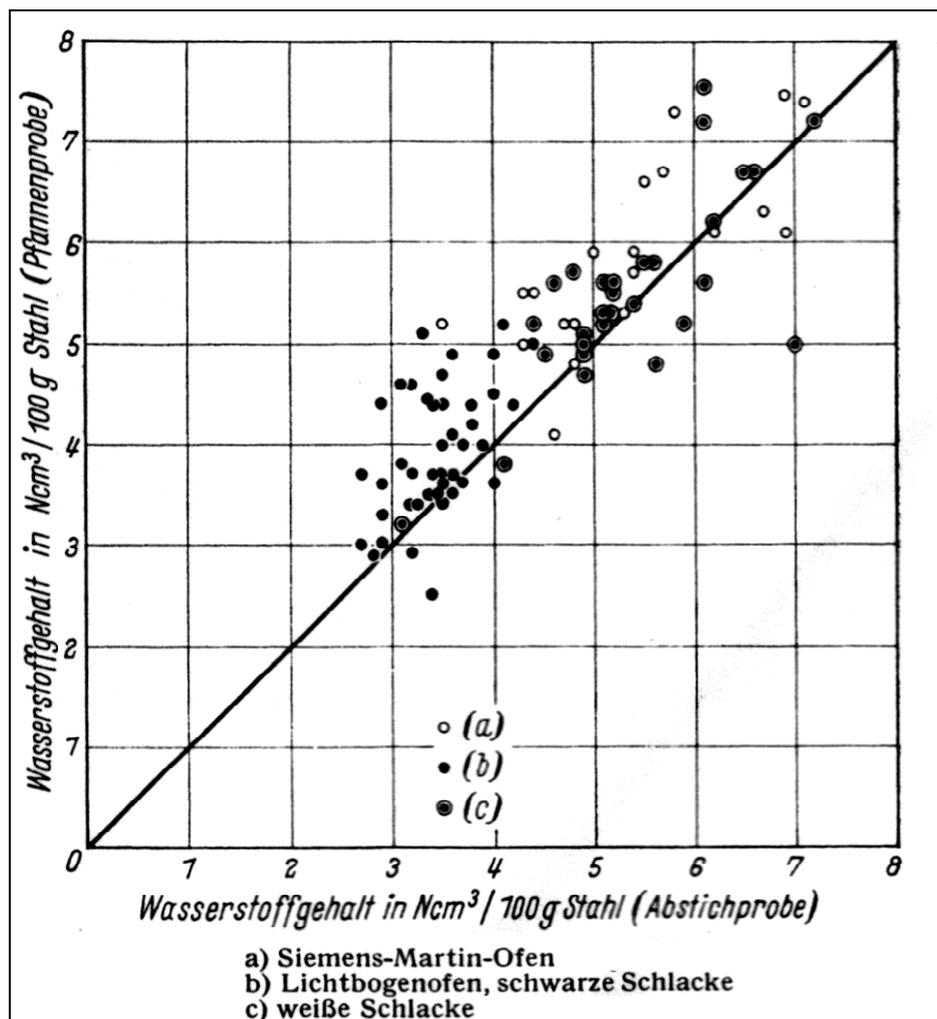


Abbildung 2–23: Änderung des Wasserstoffgehalts beim Abstich [27]

2.3 Auswirkungen des Wasserstoffs auf den Stahl

Wasserstoff kann im Stahl bekanntlich eine Reihe von Schäden verursachen. Die wichtigsten Formen sind: [30]

- allgemeine Versprödung durch aufgenommenen Wasserstoff
- Versprödung durch Rissbildung bei plastischer Verformung unter äußerem Druckwasserstoff
- beim Abkühlen von Gussstücken spontan auftretende, begrenzte innere Sprödbrüche, so genannte Flocken
- Risse beim Abkühlen von Schweißnähten in der wärmebeeinflussten Zone
- Bildung von Beizblasen
- Methanbildung und Randentkohlung unter Einwirkung von Druckwasserstoff bei höheren Temperaturen
- Verschiedene Korrosionsformen

Wasserstoff allein erzeugt bei Konzentrationen unter 10mg/kg noch keine Risse. Erst wenn weitere Einflüsse dazukommen, kann es zum Bruch kommen. Solche Einflüsse sind:

- eine äußere, langsam wirkende statische Last (keine Schlagbeanspruchung)
- steigender Wasserstoffgehalt und damit steigende Eigenspannungen durch Sprengwirkung rekombinierten Wasserstoffs in Hohlräumen bei hohen Wasserstoffgehalten
- Schrumpf- und Umwandlungsspannungen
- Kaltverformung
- steigende Härte (Gitterverzerrung durch Kohlenstoff) und
- tiefe Temperaturen

Gewissermaßen addieren sich die schädlichen versprödenden Einflüsse, die das Gitter verzerren. [31]

2.3.1 Schädigungsmodelle

Einmal in den Werkstoff eingedrungen, besitzt der Wasserstoff eine hohe Beweglichkeit und kann zu einer dramatischen Veränderung der mechanischen Eigenschaften insbesondere der Zähigkeit führen. Neben der Diffusion des atomaren Wasserstoffs über Zwischengitterplätze im Metallgitter ist ein wichtiger Gesichtspunkt, dass sich atomarer Wasserstoff stets in Zugspannungsbereichen des Metalls anreichert. [32]

In den letzten Jahren haben sich im Verständnis der Wirkung des Wasserstoffs vier verschiedenen Mechanismen der wasserstoffinduzierten Werkstofftrennungen durchgesetzt. Diese sind: [32]

- das Hohlraummodell (früher Drucktheorie),
- das Dekohäsionsmodell,
- der HELP (hydrogen enhanced local plasticity) - Mechanismus.

Aufgrund der Bedeutung für das entstehende Schadensbild sollen diese Mechanismen nun näher erläutert werden.

2.3.1.1 Wasserstoffinduzierte Hohlraumbildung (Drucktheorie)

Das Hohlraummodell ist ein Modell zur Vorstellung der Eigenschaftsänderung durch Wasserstoff. Nach diesem Modell ist davon auszugehen, dass sich der atomare Wasserstoff im Stahl in den bereits vorhandenen Hohlräumen wie Poren, Lunker und Leerstellenanhäufungen ansammelt, wie in **Abbildung 2–24** dargestellt.

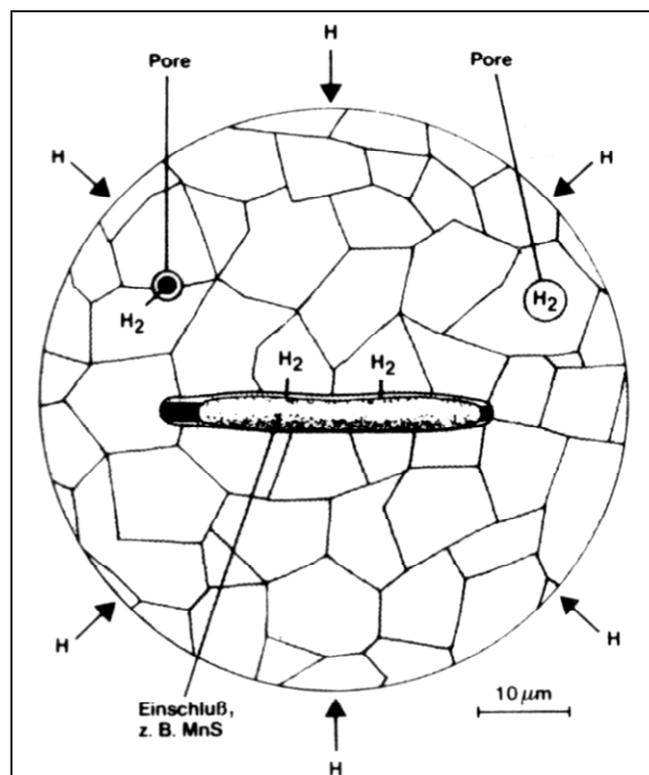


Abbildung 2–24: Schematische Darstellung der Ansammlung von Wasserstoff im Stahl [31]

Durch die Annäherung zweier Wasserstoffatome kommt es zur Molekülbildung und somit zum Aufbau eines inneren Gasdruckes. Dieser kann außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes beträchtlich über dem Umgebungsdruck liegen. Dies wird umso deutlicher, wenn man sich vergegenwärtigt, dass das Molekülvolumen im Idealfall ca. das 26fache des atomaren Gasvolumens beträgt. Dieser hohe innere Wasserstoffdruck überlagert sich mit den im Werkstoff vorhandenen Eigenspannungen und den von außen aufgebrachtene Spannungen. Diese Spannungsüberlagerung kann bei bereits geringen äußeren Belastungen zu einer vorzeitigen Rissentstehung bzw. zu einem Risswachstum führen. Die aus dieser Modellvorstellung resultierenden Schadensbilder werden häufig als Flocken oder Fischaugen bezeichnet. Es werden beispielsweise auf einer Bruchfläche metallisch glänzende, rundliche Bereiche in einer ansonsten relativ matten Oberfläche beobachtet. Diese Bereiche sind Sprödbuchbereiche (Quasispaltbrüche), die durch einen erhöhten Wasserstoffinnendruck initiiert wurden. [32]

Man unterscheidet zwischen: [33]

- Wasserstoffdrucktheorie: Entstehen von Drücken durch die Ausscheidung von molekularem Wasserstoff beim Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze.
- Methandrucktheorie: Hohe Gasdrücke aufgrund von bei kohlenstoffhaltigen Legierungen möglicher Methanbildung infolge einer Reaktion von Wasserstoff mit Carbiden.

2.3.1.2 Dekohäsionsmodell

Das Dekohäsionsmodell ist eines der ältesten Modelle zur Vorstellung der Eigenschaftsänderung durch atomaren Wasserstoff. Es beruht auf der erhöhten Löslichkeit des Wasserstoffs in einem Zugspannungsfeld, zum Beispiel an einer Risspitze oder in Zugeigenspannungsgebieten bzw. im Spannungsfeld einer Stufenversetzung. Durch die erhöhte Löslichkeit des Wasserstoffs in diesen Spannungsfeldern kommt es zur Herabsetzung der atomaren Bindungskräfte des Metallgitters. Unter Belastung kommt es durch die Herabsetzung der Bindungskräfte zu einem vorzeitigen spröden Werkstoffversagen entlang von Korngrenzen (interkristalliner Spaltbruch) oder Netzebenen (transkristalliner Spaltbruch). Die Art des auftretenden Spaltbruches hängt bei unlegierten und niedriglegierten Stählen von deren Zugfestigkeiten ab. So werden transkristalline Spannungsrisse durch Wasserstoff bei Zugfestigkeiten $< 900\text{N/mm}^2$ und interkristalline Spannungsrisse bei Zugfestigkeiten $> 900\text{N/mm}^2$ beobachtet. [32]

2.3.1.3 Help (hydrogen enhanced local plasticity) - Mechanismus

Das mit Abstand jüngste Modell ist der sogenannte Help-Mechanismus. Voraussetzung beim Help-Mechanismus ist, wie auch beim Dekohäsionsmodell, die Ansammlung von Wasserstoff in Zugspannungsbereichen, zum Beispiel in Rissspitzenumgebungen oder in den Spannungsfeldern von Versetzungen. Bei der Initiierung einer Versetzungsbewegung durch Anlegen einer äußeren Spannung erleichtert der vorhandene atomare Wasserstoff die Versetzungsbewegung wesentlich durch die Abschirmung der Spannungsfelder der Versetzungen untereinander, sowie zu anderen Gitterdefekten, siehe **Abbildung 2–25**. Es wird daher eine lokale Versetzungsbewegung bereits bei niedrigeren Schubspannungen erfolgen, was durch die lokale Herabsetzung der Fließspannung aufgrund des Wasserstoffs verursacht wird. Es kommt zu einer Gleitlokalisierung, die durch Mikroporenbildung und Scherung zu einem Mikroriss führt. Sobald der Riss das Gebiet der lokal herabgesetzten Fließspannung verlässt, kommt er zum Stillstand. Die Gleitlokalisierungen und Mikroporenbildungen bis hin zu Mikrorissen, zeigen sich nahezu auf allen wasserstoff-induzierten Spröbruchflächen als kurze Mikroverformungslinien, die zumeist in Mikroporen-nähe zum Beispiel auf interkristallinen Spaltflächen verlaufen. Sie wurden in der Vergangenheit häufig als „Krähenfüße“ bezeichnet und sind wohl das markanteste Zeichen für wasserstoffinduzierten Spröbruch. [34]

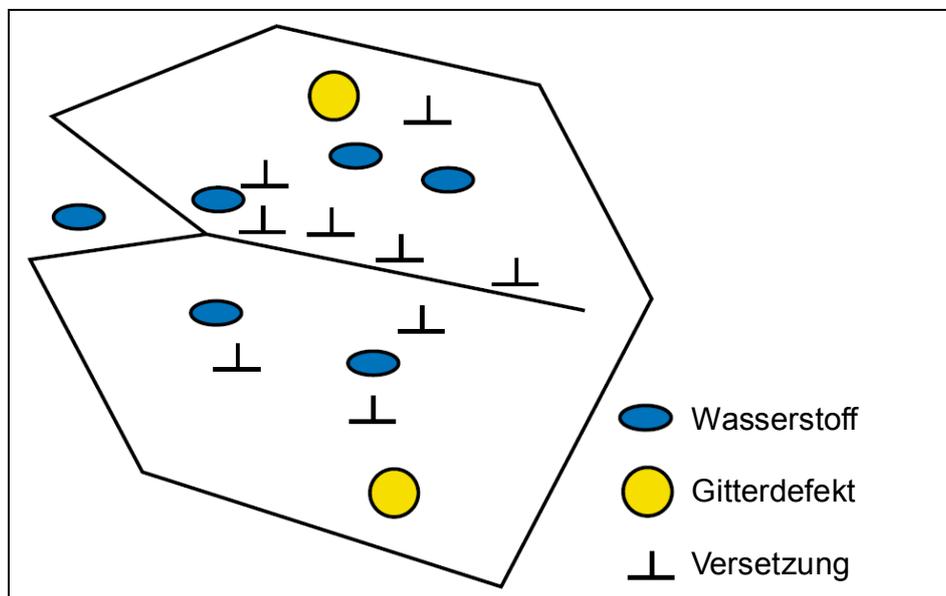


Abbildung 2–25: Schematische Darstellung des Help-Mechanismus [34]

2.3.2 Mechanisches Werkstoffverhalten unter Wasserstoffeinfluss

Der Einfluss von Wasserstoff tritt am stärksten im Bereich der plastischen Deformation in Erscheinung. Bei statischer Beanspruchung ist der Rückgang der Duktilität markant, während bei zyklischer Beanspruchung eine drastische Zunahme der Rissausbreitungsgeschwindigkeit bzw. Abnahme der Bruchzähigkeit auftritt. Diese Duktilitätsverminderung durch den Wasserstoff, die auch zeitverzögernd eintreten kann, ist zumeist ein charakteristisches Merkmal für die Wasserstoffempfindlichkeit eines Werkstoffzustands. Die vorliegende Gitterstruktur eines Werkstoffs und sein Wärmebehandlungszustand bestimmen dabei nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeit für atomaren Wasserstoff, sondern auch dessen maximale Löslichkeit. Je niedriger die maximale Wasserstofflöslichkeit in einem Werkstoff ist, desto geringer ist auch die Wasserstoffmenge die zur Eigenschaftsbeeinflussung erforderlich ist. Bei welchem kritischen Wasserstoffgehalt eine signifikante Eigenschaftsbeeinträchtigung bis hin zum Spröbruch erfolgt, ist jedoch nicht nur davon abhängig ob z.B. ein ferritisch-perlitischer, martensitischer oder austenitischer Stahl vorliegt, sondern auch von der Belastungsart und -höhe, dem dieser Stahl bzw. Werkstoff ausgesetzt ist. Tritt zusätzlich zu einem hohen Wasserstoffangebot durch ein Umgebungsmedium noch eine zügige oder zyklische Werkstoffbeanspruchung auf, so zeigt sich eine weitaus schnellere Duktilitätsabnahme durch die bereits beschriebene Wasserstoffanreicherung in Zugspannungsgebieten. Dies wird sehr deutlich an einem austenitischen Werkstoff erkennbar, der gegenüber einem ferritischen Werkstoff eine wesentlich bessere plastische Verformbarkeit aufweist. In **Abbildung 2–26** sind Spannungs-Dehnungs-Kurven von Zugproben nach unterschiedlich starker Wasserstoffaufnahme dem wasserstofffreien Zustand gegenübergestellt. Die Dehnungswerte fallen auf ein Zehntel des ursprünglichen Werts zurück. [34]

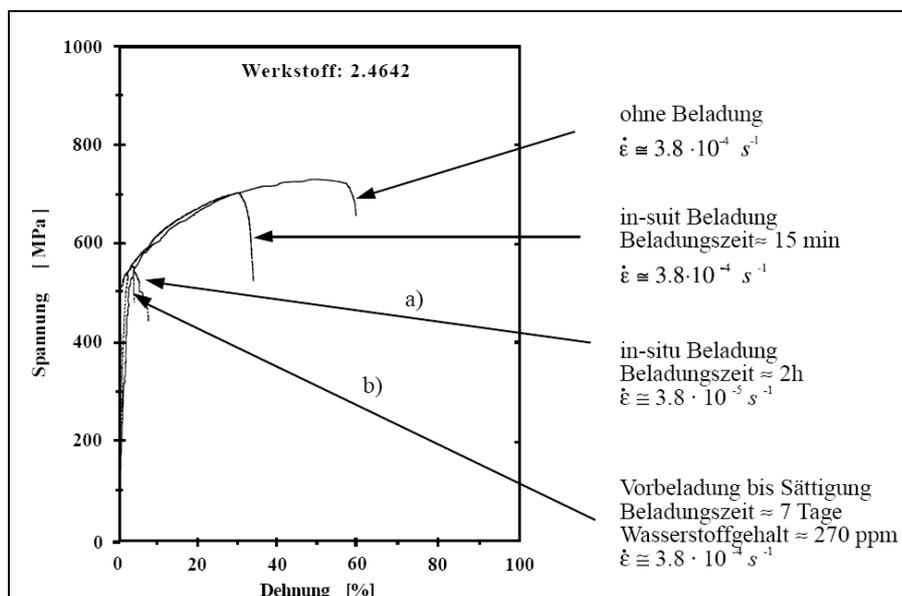


Abbildung 2–26: Spannungs-Dehnungs-Kurven mit und ohne Wasserstoffbeladung [34]

Es ist daher bei der Beurteilung der Versprödungsempfindlichkeit von Werkstoffen unter oder nach Wasserstoffeinwirkung stets das Zusammenwirken des Werkstoffzustands (Kristallstruktur, Härte), der Wasserstoffbeladung und der Beanspruchung (Spannungsamplitude, Belastungsart) zu bewerten. In **Abbildung 2–27** werden diese drei Einflussfaktoren grafisch dargestellt. Der kritische Bereich ist farblich als Schnittmenge aller drei Einflussfaktoren gekennzeichnet. Unter diesen Bedingungen ist ein wasserstoffinduzierter Sprödbruch sehr wahrscheinlich. [34]

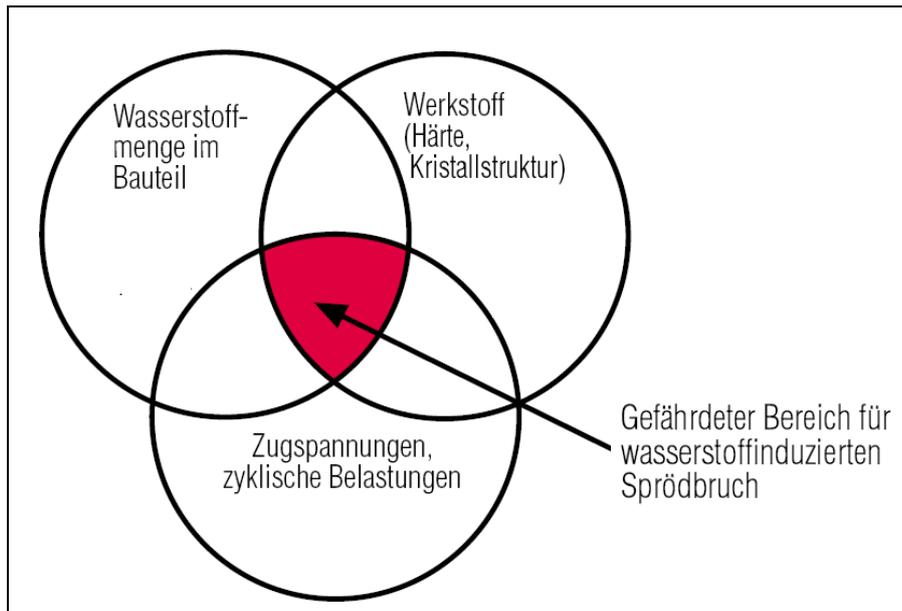


Abbildung 2–27: Einflussfaktoren für die Wasserstoffempfindlichkeit eines Werkstoffs [34]

2.3.3 Wasserstoffinduzierte Bruchformen

Es gibt nur zwei kennzeichnende, grundlegende Brucharten: den interkristallinen Bruch und den transkristallinen Bruch.

2.3.3.1 Interkristalliner Bruch

Zu interkristallinem Bruch können unterschiedliche Ursachen führen. **Abbildung 2–28** zeigt eine schematische Auswahl von drei Fällen die leicht verwechselbar sind

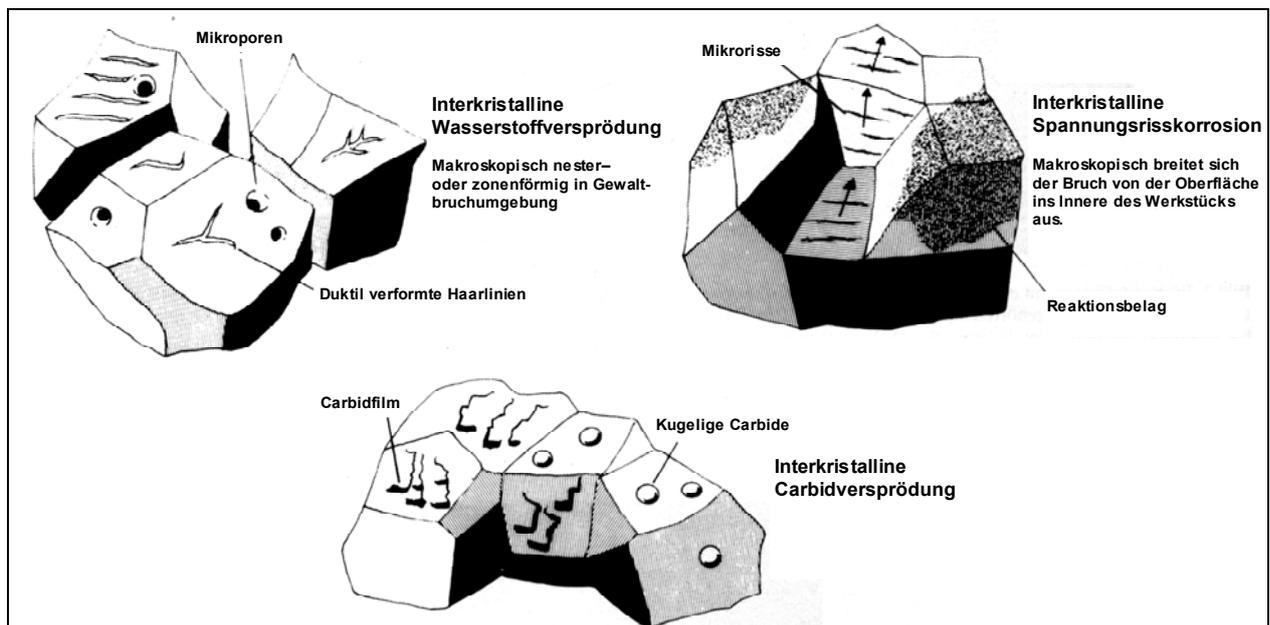


Abbildung 2–28: Schema des Aussehens interkristalliner spröder Gewaltbrüche [31]

Die interkristalline Wasserstoffversprödung zeigt in der Bruchfläche als Kennzeichen interkristalline Nebenrisse, duktile Haarlinien und Mikroporen auf den Korngrenzen.

Abbildung 2–29 a zeigt ein Beispiel für einen interkristallinen, spröden Gewaltbruch. Die duktilen Haarlinien in der **Abbildung 2–29 b** wurden bei der Trennung gratartig hochgezogen und stellen plastisch verformte Reste im überwiegend verformungsarmen Korngrenzenbruch dar. Diese Haarlinien sind oft krähenfüßig verzweigt. [31]

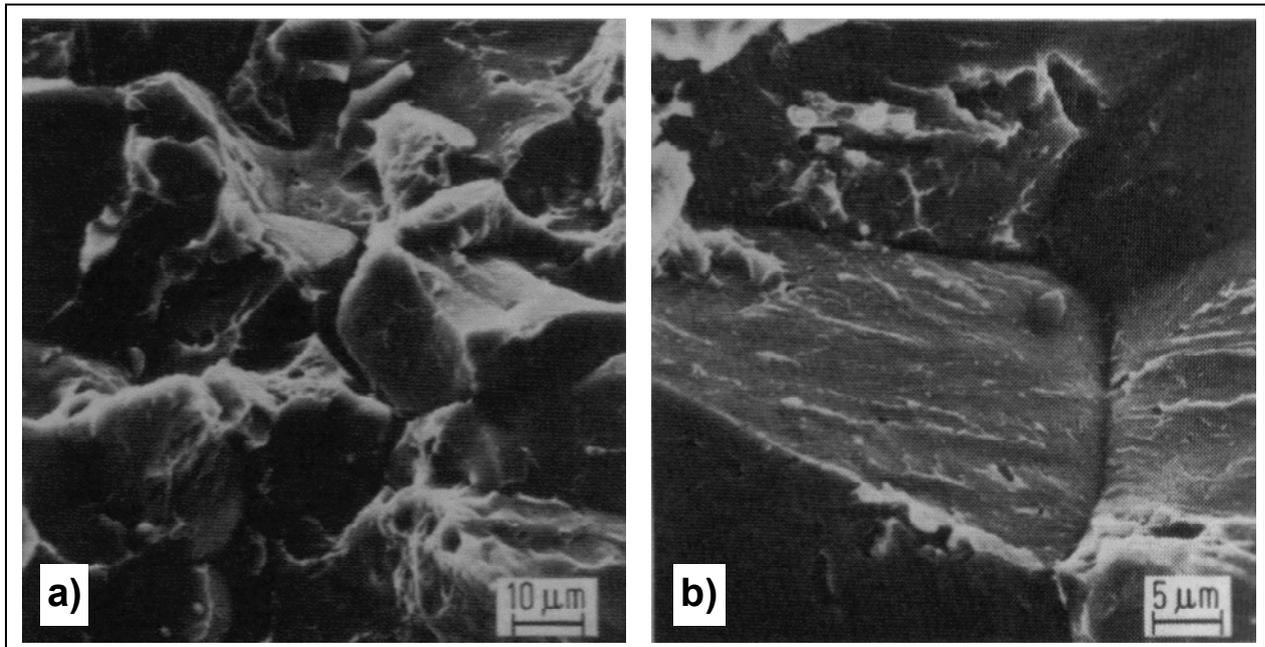


Abbildung 2–29: Interkristalliner spröder Gewaltbruch [31]

2.3.3.2 Transkristalliner Bruch

Die transkristalline Wasserstoffversprödung hinterlässt ebenfalls eindeutig Merkmale in Form des Mikroquasispaltbruchs. Dessen feine Facetten im μm -Bereich sind nicht mit den normalen Quasispaltbruch in vergüteten Stählen zu verwechseln. Besonders die botanisch aussenden, verwölbten Blattformen sind typisch für wasserstoffinduzierten Bruch. Dazu kommen auch hier die Mikroporen. Die bekanntesten Arten von transkristallinem Wasserstoffbruch sind Flocken und Fischaugen. [31]

- **Flocken**

Abbildung 2–30 a und **Abbildung 2–30 b** zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer Flocke im Stahlguss. Flockenrisse entstehen in Gusstücken nach der Erstarrung durch Wasserstoffübersättigung. Man findet sie häufig in der Umgebung nichtmetallischer Verunreinigungen. Der Riss breitet sich, ausgehend von einem Zentrum, transkristallin nach allen Seiten radial aus. Dies ist dem Verlauf der Nebenrisse zu entnehmen. Haarlinien mit duktilen Gratformen markieren eine schrittweise Ausbreitung, wobei sie teilweise in Bahnen angeordnet sind. Der Hauptteil der Bruchfläche besteht aus einem sehr fein aufgeteilten Mikroquasispaltbruch. Mittelteil der Flocke ist ein Einschluss und die kennzeichnenden Merkmale sind blättrig gewölbte Mikroquasispaltflächen, Haarlinien und Mikroporen. [31]

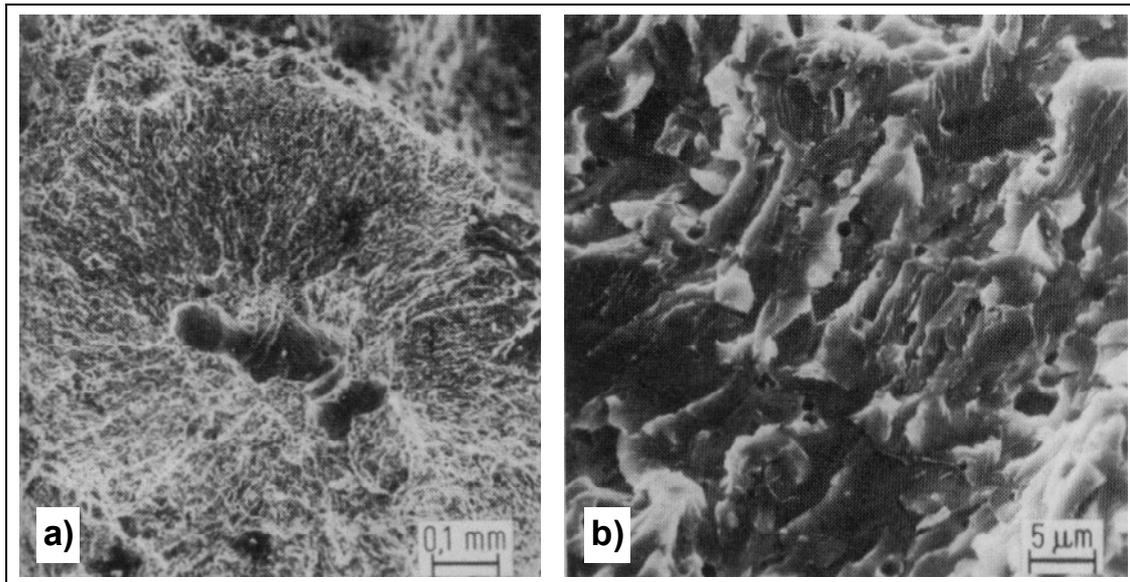


Abbildung 2–30: Flocke im Stahlguss [31]

- **Fischaugen**

Abbildung 2–31 a und **Abbildung 2–31 b** zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines Fischauges in einer Schweißnaht. Fischaugen entstehen nach dem gleichem Mechanismus wie Flocken. Demnach erscheinen auch ähnliche Merkmale im Bruch. Hier ist das Zentrum der inneren Trennung meist ein nichtmetallischer Einschluss, um den der Bruch kreisförmig angeordnet ist. Die für das bloße Auge glitzernde Fläche des Fischauges ist gegen die duktile Umgebung scharf abgegrenzt, wie in **Abbildung 2–31 a** ersichtlich. **Abbildung 2–31 b** zeigt die kennzeichnenden Merkmale des durch Wasserstoff ausgelösten Sprödbruches: blättrig gewölbte Mikroquasispaltflächen und Mikroporen. [31]

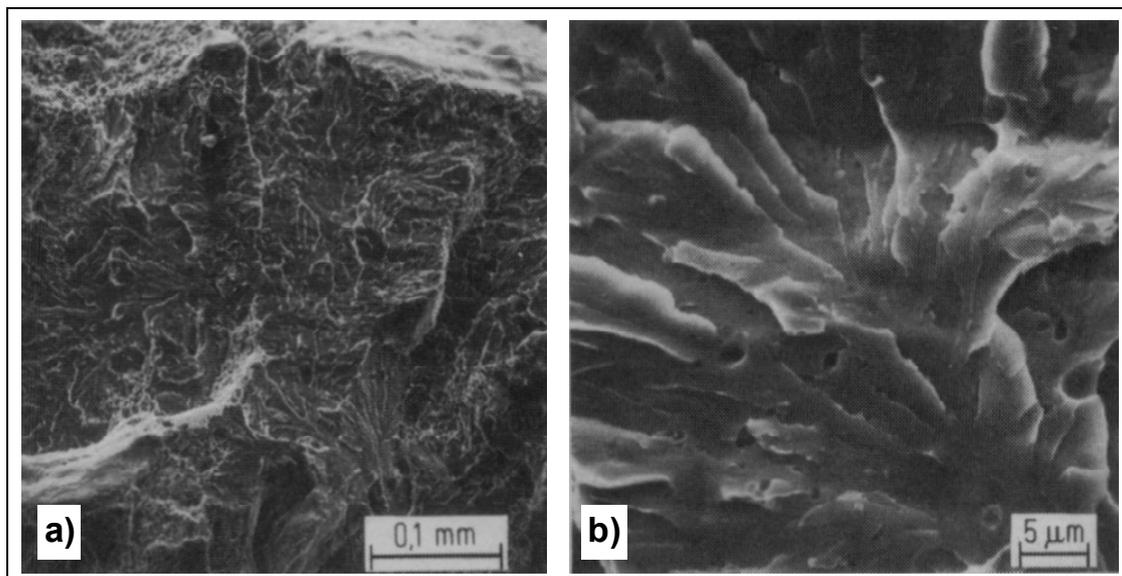


Abbildung 2–31: Fischauge in einer Schweißnaht [31]

2.4 Sicherung der Gebrauchseigenschaften des Werkstoffes

2.4.1 Grenzwerte für den Wasserstoff

Über Flockenbildung im Stahl und Erfahrungen zu ihrer Vermeidung liegen langzeitige Erkenntnisse vor. Für den Wasserstoff wurden Grenzwerte ermittelt die eine sichere Weiterverarbeitung gestatten. Dabei sind die Stahlsorte, die Produktabmessung und der Erzeugungsweg nach Abschluss der Warmumformung durch Walzen oder Schmieden von Einfluss.

Abbildung 2–32 zeigt hierzu ein Beispiel für Schmiedehalbzeug aus zwei Gruppen von Stahlsorten unterschiedlicher Empfindlichkeit. Die Abhängigkeit von der Abmessung hat zwei Gründe: [35]

- mit zunehmender Dicke werden die Diffusionswege länger und
- mit zunehmender Dicke werden die Eigenspannungen größer.

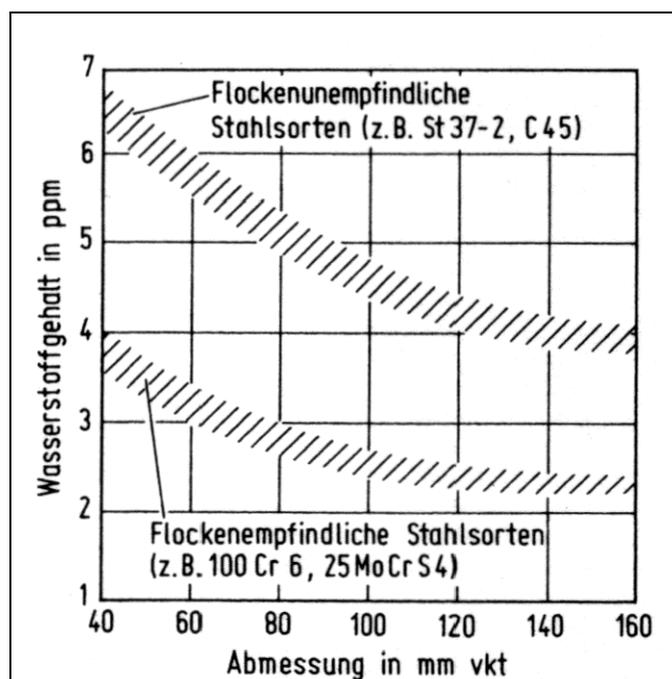


Abbildung 2–32: Wasserstoffgrenzwerte in Abhängigkeit der Dicke bei Schmiedestücken [35]

Eine Abhängigkeit der betrieblichen Schädigungsgrenze von der Stahlsorte besteht auch bei Grobblech, wie **Abbildung 2–33** für Luftabkühlung aufzeigt. Der hier erkennbare Einfluss der Festigkeit besteht ebenso bei Schienenstählen. Die kritischen Wasserstoffgehalte fallen von über 5 auf 2,5ppm bei Stahlsorten mit Mindestzugfestigkeit von 700 bis 1100N/mm². [35]

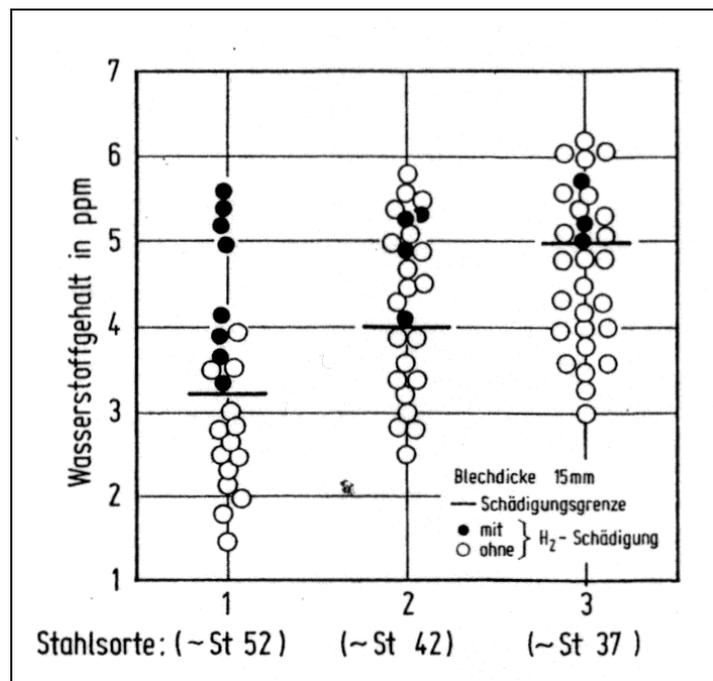


Abbildung 2-33: Wasserstoffgrenzwerte für Grobblech bei Luftabkühlung [35]

Abbildung 2-34 zeigt, dass bei Stählen gleicher Festigkeit zusätzlich der Mangangehalt einen Einfluss auf die Flockenbeständigkeit des Werkstoffs hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Mangan und Kohlenstoff sich in Seigerungen anreichern, die Umwandlung verzögern und die Bildung von Härtinggefüge begünstigen. [35]

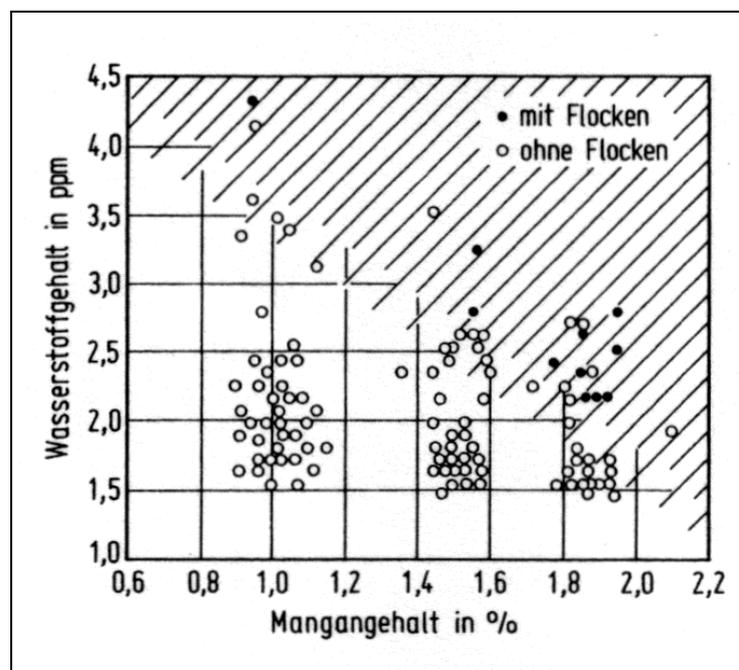


Abbildung 2-34: Wasserstoffgrenzwerte in Abhängigkeit des Mangangehalts [35]

Ebenso wirkt sich Schwefel stark auf die Flockenbildung aus. Während der Erstarrung des Stahls reagiert dieser mit Mangan und bildet MnS-Einschlüsse. Bei den Arbeitstemperaturen der mechanischen Behandlung sind diese Mangansulfide plastisch verformbar und bilden flache, längliche Einschlüsse, so genannte „stringers“, die in weiterer Folge Ausgangspunkt für wasserstoffinduzierte Rissbildung sein können.

Sulfide spielen aber bei der Flockenbildung eine komplexere Rolle, da sie als Wasserstofffallen bzw. Wasserstoffflaschen unter 300°C wirken. Dies bedeutet, dass sich bei einer signifikanten Reduzierung der Sulfide mehr Wasserstoff an den vorhandenen Sulfiden ansetzt und dies wiederum eine Flockenbildung bei niedrigerem Gesamtwasserstoffgehalt begünstigt.

Abbildung 2–35 zeigt diesen Zusammenhang grafisch. [36]

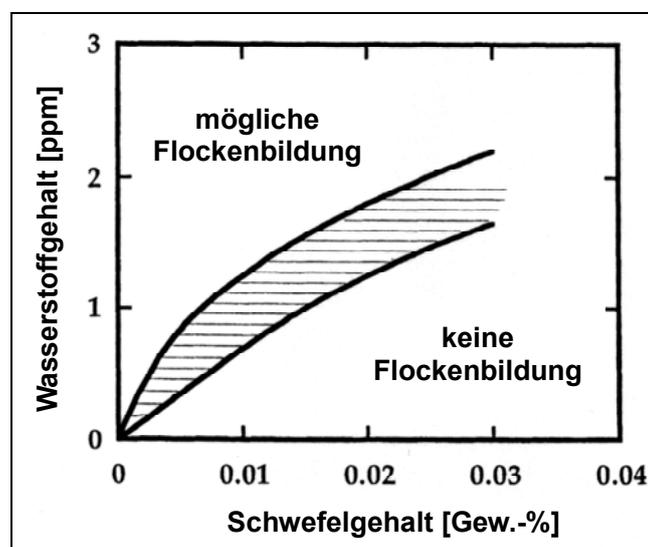


Abbildung 2–35: Zusammenhang zwischen Flockenbildung und Schwefelgehalt [36]

2.4.2 Wasserstoffentfernung aus dem Werkstoff

Sind die kritischen Wasserstoffgehalte bekannt, so kann durch geeignete Maßnahmen z.B. durch Vakuumbehandlung der Schmelze, durch Effusionsbehandlung des Werkstücks und durch Wärmebehandlung bzw. verzögerte Abkühlung nach Abschluss der Warmumformung eine Beständigkeit gegen wasserstoffbedingte Schäden erzielt werden.

2.4.2.1 Vakuumbehandlung

Die Gase Stickstoff und Wasserstoff können unter Vakuum über die Gasphase abgebaut werden, da ihre Löslichkeit entsprechend dem Sieverts'schen Gesetz, vergleiche **Gleichung (2.2)**, druckabhängig ist.

In **Abbildung 2–36** ist die Löslichkeit von Stickstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Partialdruck angegeben, wobei der Temperatureinfluss berücksichtigt ist. Es wird ersichtlich, dass in Bezug auf die Gleichgewichtslage, in Vakuumanlagen bei Drücken unterhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ atm, ein Wasserstoffabbau auf Werte unter 2ppm erzielt werden kann.

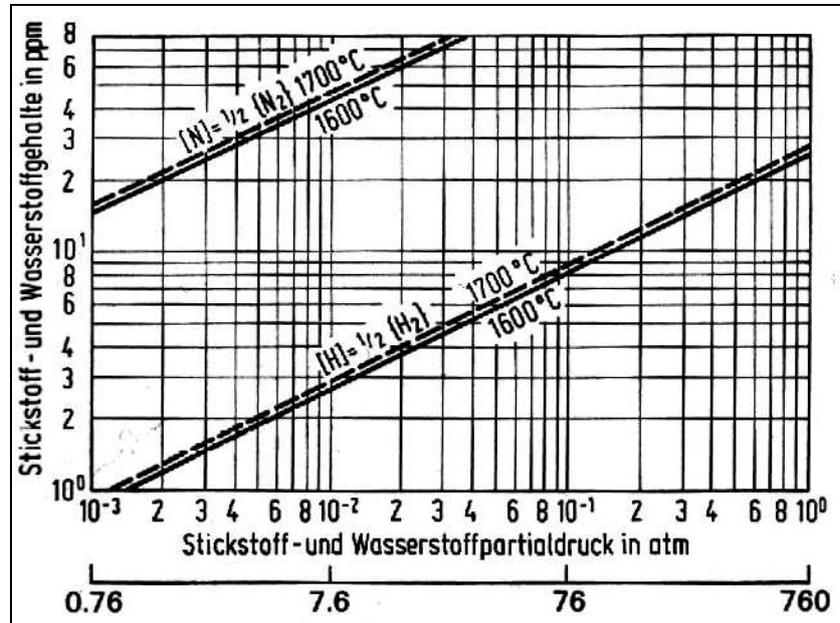


Abbildung 2–36: Löslichkeit von Stickstoff und Wasserstoff in Eisenschmelzen [37]

- **RH-Behandlung**

Bei der RH-Anlage, welche bei Drücken im Bereich von 10^{-3} atm arbeitet, tauchen die beiden feuerfest ausgekleideten Eintauchröhren, für das Ansaugen und Abfließen des Stahles, durch die an der Pfannenoberfläche befindliche Schlacke hindurch und in die Stahlschmelze ein. Die Höhe dieser Schlacke, die bewusst zur Verminderung thermischer Abstrahlungsverluste auf der Schmelze belassen wird, schwankt zwischen 100 und 250mm. Wird nun der Stahl entgast, so besteht stets die Gefahr einer Wasserstoffnachlieferung aus der Schlacke, die sich erhöht, wenn der Stahl gegen Vakuumende niedrige Wasserstoffwerte erreicht. Zwischen Entgasungsende und Gießbeginn steht ein genügend langer Zeitraum zur Verfügung, um über die Wasserstoffnachlieferung aus der Schlacke einen Teil des Evakuierungseffektes rückgängig zu machen.

Die von Wahlster [29] durchgeführten Untersuchungen verdeutlichen, dass tatsächlich während der gesamten Evakuierungszeit Wasserstoff aus der Schlacke in das Bad nachgeliefert wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist so groß, dass das zu Beginn der Vakuumbehandlung vorhandene Wasserstoffverteilungsgleichgewicht zwischen Schlacke und Metall zu jedem Zeitpunkt der Evakuierung erhalten bleibt. Es hat also den Anschein, als würde die Schlacke

mitevakuiert, obwohl sie nie mit dem Unterdruckgefäß der Anlage in Verbindung ist. Wie **Abbildung 2–37** beweist, bestehen im Verhalten von weißer und schwarzer Schlacke während der Vakuumbehandlung keine Unterschiede.

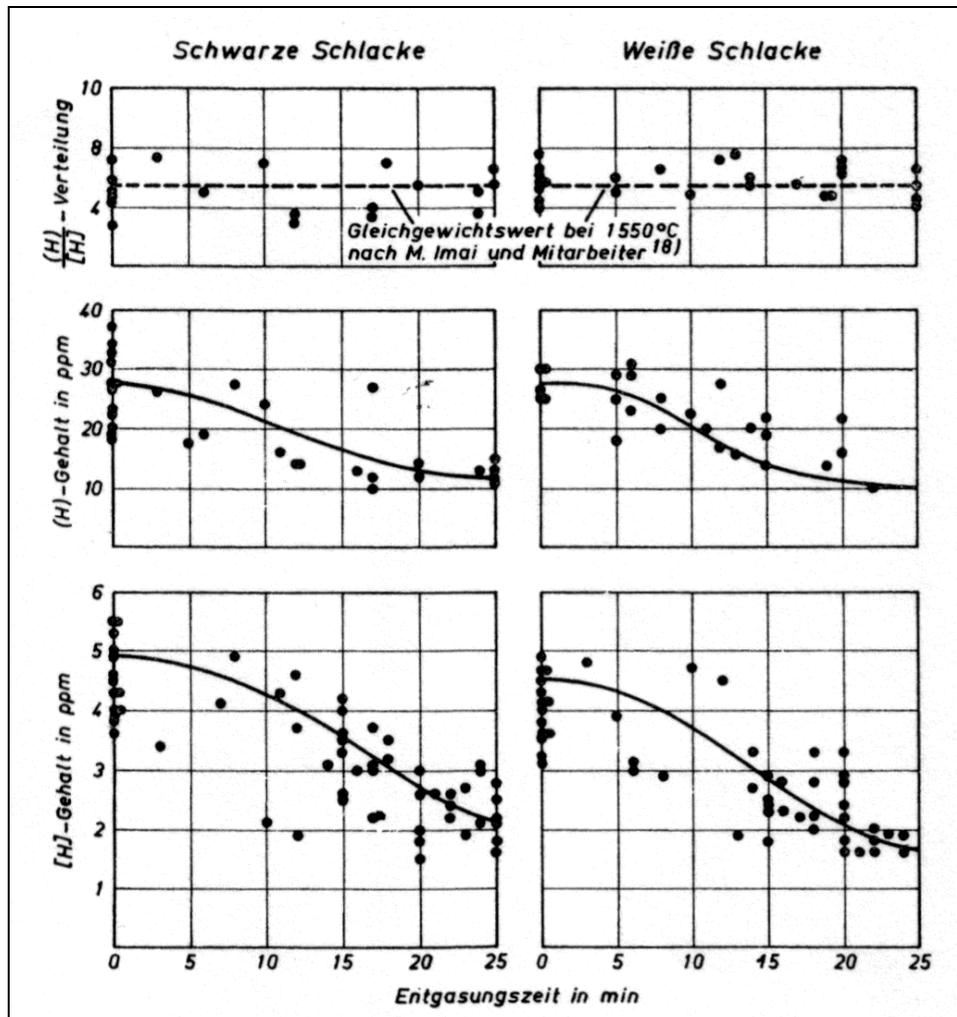


Abbildung 2–37: Wasserstoffbewegung in Bad und Schlacke bei RH-Behandlung [29]

- **Pfannenentgasung**

Abbildung 2–27 zeigt zwei verschiedene Methoden der Pfannenentgasung schematisch dargestellt. Sie haben gemeinsam, dass ein Vakuum über der Pfanne angelegt wird und zusätzlich von unten mit Argon gespült wird. Induktives Rühren wird manchmal verwendet um die Baddurchmischung zu verbessern.

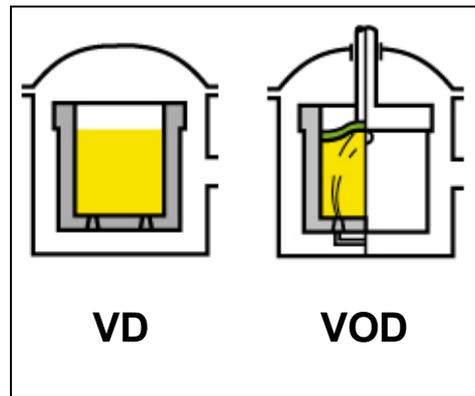
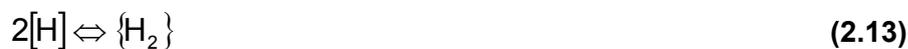


Abbildung 2–38: Methoden der Pfannenentgasung – schematisch

Wasserstoff wird nach **Gleichung (2.13)** aus der Schmelze entfernt. [36]



Die Reaktion findet an der Oberfläche der Argonblasen und an der freien Schmelzoberfläche statt. Die Oberfläche der Argonblasen steigt mit steigender Spülrate und wird größer als die freie Schmelzoberfläche, selbst bei Berücksichtigung des Verspritzens von Schmelze. Bei geringeren Spülraten findet der Großteil der Reaktion an der freien Schmelzoberfläche statt, wobei sich eventuelles Induktionsrühren positiv auswirkt, indem die freie Reaktionsfläche durch seitliches Andrücken der Schlacke vergrößert wird. Diese Zusammenhänge zeigt **Abbildung 2–39**. Wasserstoffgehalte unter 1,0ppm sind extrem schwierig zu erzielen. [36]

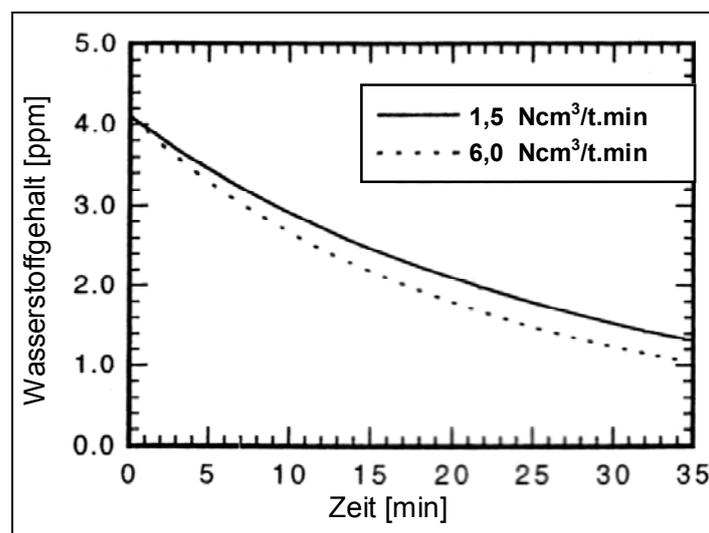


Abbildung 2–39: Einfluss des Argonspülens auf den Wasserstoffgehalt beim Pfannenentgasen [36]

2.4.2.2 Effusionsbehandlung

Wasserstoff kann aus dem bereits erstarrten Stahl mittels Behandlung bei höheren Temperaturen durch Effusion entfernt werden. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass große Schmiedestücke Dicken bis zu 100cm und darüber aufweisen können. Der pro Zeiteinheit abbaubare Wasserstoffgehalt eines Werkstückes ist umgekehrt proportional zu seiner Dicke. Somit benötigt es relativ großen Zeitaufwand um große Schmiedestücke einer Wasserstoffeffusionsbehandlung zu unterziehen.

Abbildung 2–40 a gibt eine Übersicht über diese Zusammenhänge. Sie zeigt den durchschnittlichen Wasserstoffgehalt als eine Funktion der Behandlungsdauer, bei Anfangsgehalten von 4,0 und 2,0ppm, in Abhängigkeit von der Werkstoffabmessung. Die durchgeführten Berechnungen beziehen sich auf zylindrische Bauteile mit Durchmessern von 95 bzw. 125 cm, bei einer Behandlungstemperatur von 700°C. Bei dieser Darstellung ist zu beachten, dass es sich lediglich um den durchschnittlichen Wasserstoffgehalt im Werkstück handelt, also einem Mittelwert aus der radialen Wasserstoffkonzentrationsverteilung. [36]

Den Verlauf der Konzentrationsverteilung für das Werkstück mit dem Durchmesser von 95cm und einem Anfangswasserstoffgehalt von 4,0ppm gibt **Abbildung 2–40 b** wieder. Dargestellt ist der Wasserstoffgehalt abhängig von Abstand zum Mittelpunkt für eine Behandlungsdauer von 200 bzw. 400 Stunden. Es ist zu erkennen, dass ein Wasserstoffabbau im Randbereich relativ problemlos realisierbar ist. Die Problematik liegt aber im Zentrum des Werkstücks, wo sogar nach 400 Stunden Behandlungsdauer noch immer ein Gehalt von etwa 2,8ppm vorliegt. [36]

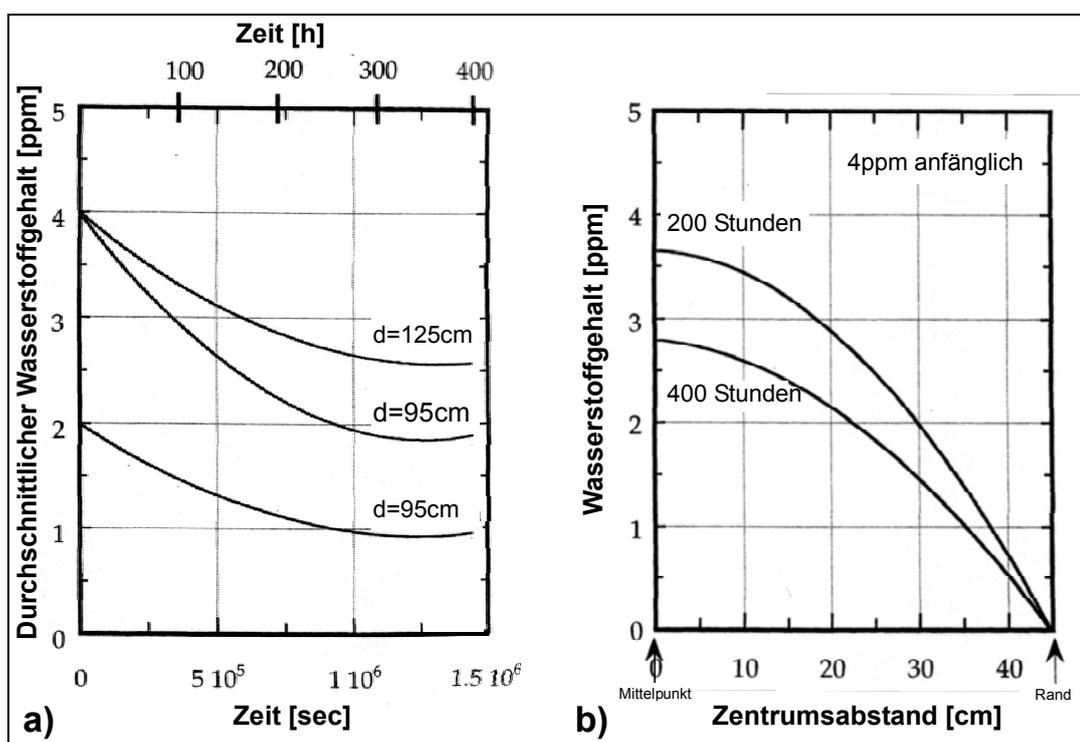


Abbildung 2–40: Wasserstoffbewegung bei der Glühbehandlung [36]

Auch wenn die durchgeführten Berechnungen nur für vereinfachte Bedingungen gelten, demonstrieren sie, dass es unpraktikabel ist genügend Wasserstoff aus großen Schmiedestücken durch Langzeitbehandlung bei hohen Temperaturen zu entfernen.

Eine kurze Haltezeit bei erhöhten Temperaturen ist aber nützlich um die Wasserstoffsegregation zu reduzieren. Diese Normalisierungsbehandlung verursacht eine Diffusion im kleinen Bereich und beseitigt einen Großteil der bei der Erstarrung entstandenen Segregationen. Für diesen Fall wird der Gussblock für einige Stunden bei Temperaturen um 800 bis 1000°C normalisiert. [36]

2.4.2.3 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung spielt eine große Rolle in Bezug auf die Flockenbildung. Dieses Verfahren kann bei ordnungsgemäßer Ausführung zu einer Reduktion des Auftretens von Flocken führen.

Nach der Warmumformung wird der Stahl durch schnelles Abschrecken unter die Ferrit-, Ferrit-/Perlit- oder Bainitbildungstemperatur abgeschreckt, aber nicht unter 200°C. Nachfolgend wird für etwa eine Stunde [31] auf dieser Temperatur gehalten. Zu lange Haltezeiten in der Ferrit- und Austenitregion sollten vermieden werden, um die Wasserstoffsegregation von Ferrit zu Austenit einzuschränken. Flocken bilden sich in etwa 20 Tage nach der Warmumformung, deswegen ist es wichtig präventive Maßnahmen zu ergreifen und den Austenit zu transformieren, bevor das Werkstück auf das Lager gelegt wird. Nachdem der Großteil der Materialtransformation abgeschlossen ist, besonders die segregierte Bainitregion, ist es notwendig den Bainit bei etwa 600°C anzulassen, um die Zähigkeit zu erhöhen und die thermischen und mechanischen Spannungen abzubauen. Dieser Vorgang hilft dabei das Werkstück zu homogenisieren, also die Wasserstoffsegregation zu vermindern und die lokale Wasserstoffkonzentration zu erniedrigen. Ein typisches Wärmebehandlungsprogramm um die Flockenbildung zu unterbinden ist in der **Abbildung 2–41** dargestellt. [36]

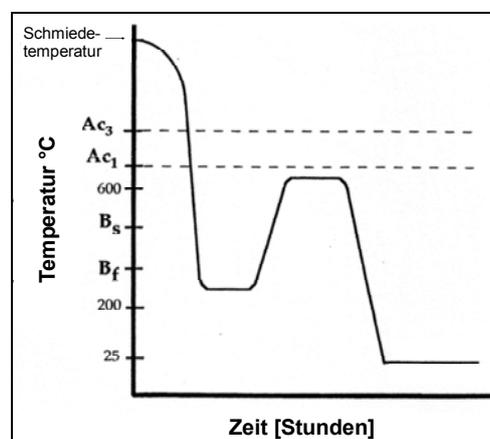


Abbildung 2–41: Wärmebehandlungsablauf gegen Flockenbildung [36]

2.4.2.4 Verzögerte Abkühlung

Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung von geringen Wasserstoffgehalten ist der Abbau durch verzögerte Abkühlung in Isolierhauben, wie in **Abbildung 2–42** dargestellt. Gezeigt sind die Temperaturverhältnisse in Zentrum und an der Oberfläche eines Blocks mit den Abmessungen von 250*360mm. Das Halbzeug wird einem kontrolliertem Temperaturprogramm unterzogen und nach etwa 72 Stunden aus den Isolierhauben entnommen.

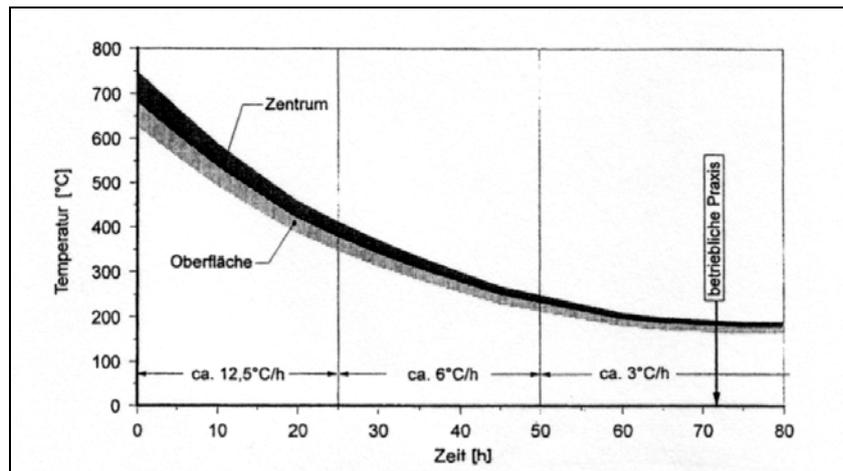


Abbildung 2–42: Bloomabkühlung unter Isolierhauben [38]

Abbildung 2–43 zeigt die dabei erzielbaren Ergebnisse, abhängig vom Ausgangswasserstoffgehalt. Bei der in der Praxis üblichen Behandlungsdauer von 72 Stunden ist es möglich, ausgehend von einem Gehalt von etwa 3,0ppm, den Wasserstoffgehalt auf unter 1,0ppm abzusenkten.

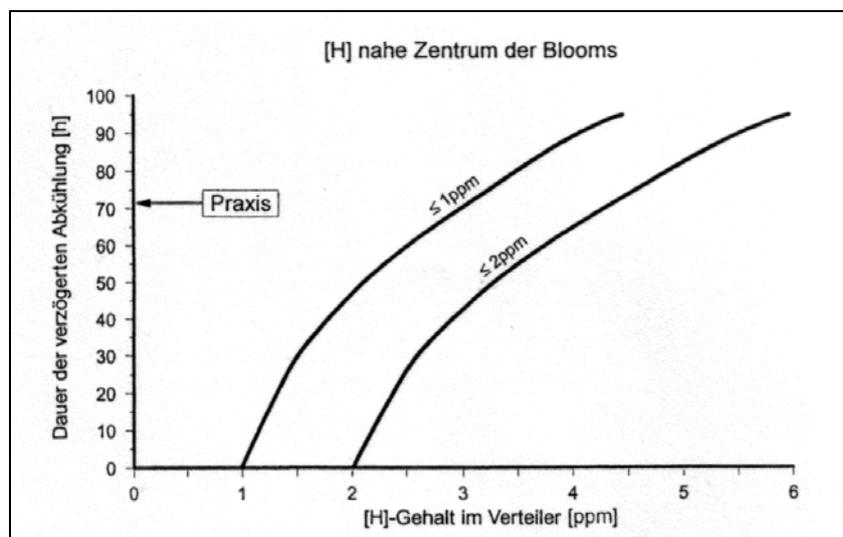


Abbildung 2–43: Wasserstoffabbau durch verzögerte Abkühlung in Isolierhauben [38]

3 Praktischer Teil

3.1 Stofffluss bei Böhler Edelstahl GmbH

Abbildung 3–1 zeigt eine Übersicht über den Stofffluss bei Böhler Edelstahl. Die in **Kapitel 3.2** beschriebene Wasserstoffmessung erfolgt im Edelstahlwerk an den beiden Heizständen, welche in der Darstellung farblich markiert sind. Die Erschmelzung der Charge erfolgt in einem Elektrolichtbogenofen, gefolgt von einer eventuellen Behandlung im AOD-Konverter. Die Sekundärmetallurgie dient zur genauen Einstellung der geforderten Chargenanalyse. Der Abguss der Schmelze wird entweder über den Horizontalstrangguss, oder im Blockgussverfahren vorgenommen.

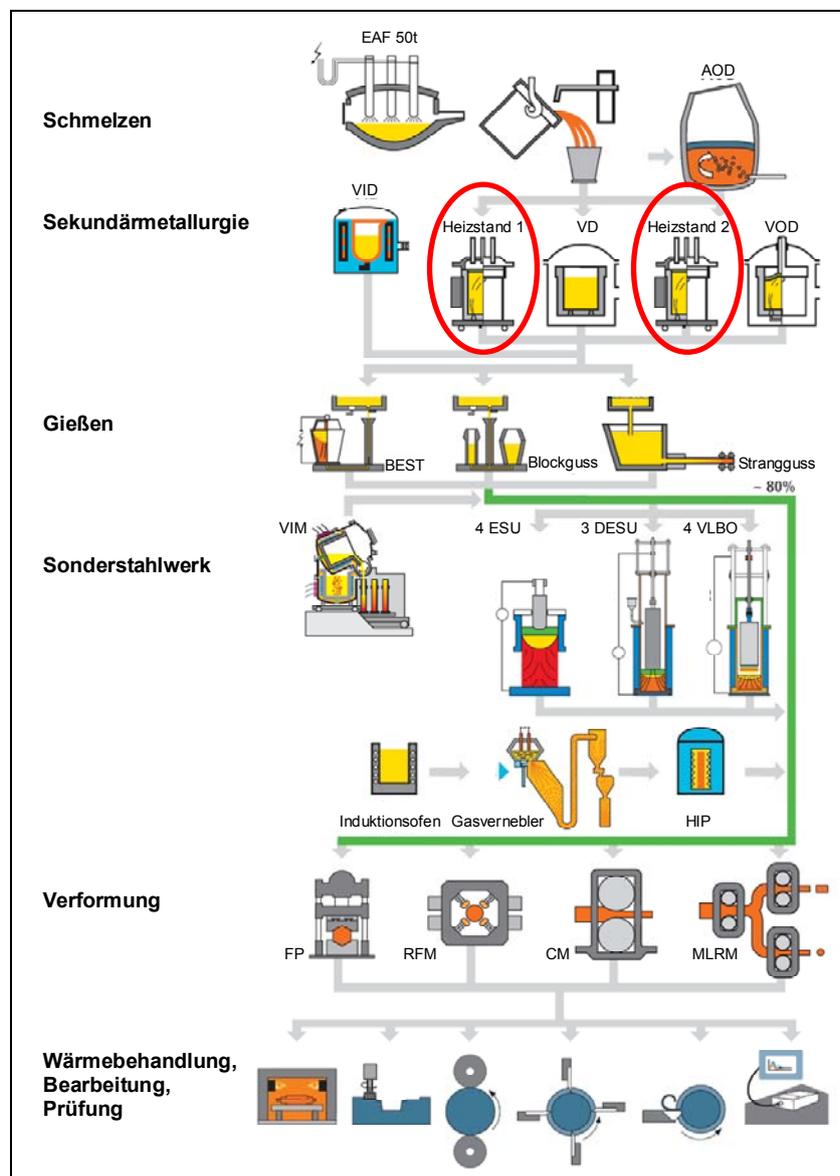


Abbildung 3–1: Stofffluss bei Böhler Edelstahl

3.2 Messmittelbeschreibung

3.2.1 Beschreibung des Messsystems HydroVAS

3.2.1.1 Aufbau des Messgerätes

Das Wasserstoffmesssystem HydroVAS besteht prinzipiell aus vier Hauptkomponenten. Zusätzlich zum Computer, der das Ergebnis anzeigt kommt als erstes die eigentliche Messstation, in **Abbildung 3–2** dargestellt, welche das Herz der Anlage darstellt.

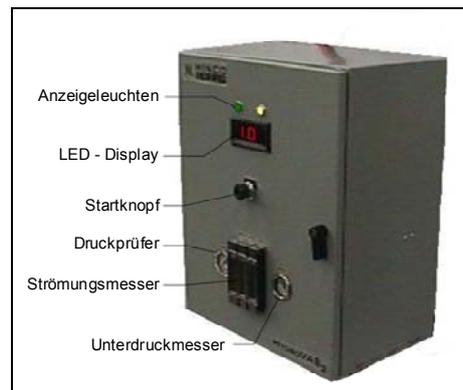


Abbildung 3–2: HydroVAS-Station [39]

An die Mess- bzw. Basisstation ist ein Schlauch angeschlossen, dessen zweites Ende direkt mit der Messlanze verbunden ist. Diese ist in **Abbildung 3–3** zu erkennen.

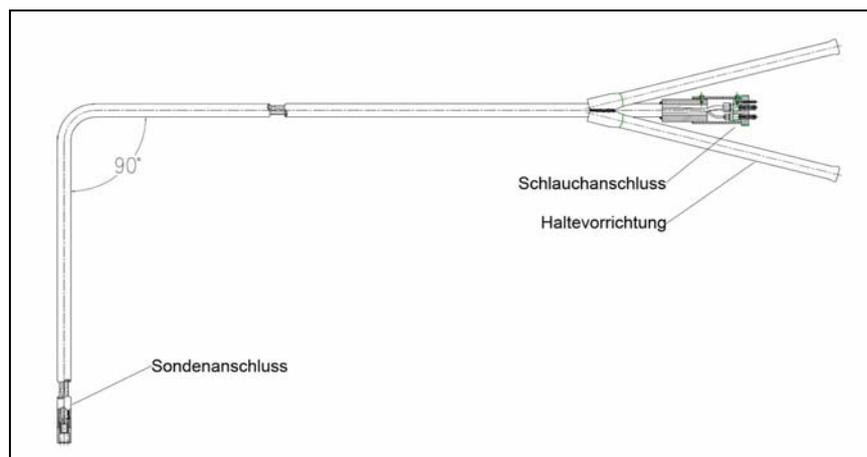


Abbildung 3–3: HydroVAS-Lanze

Die Lanze ist um 90° gebogen, um beim Eintauchen in die Schmelze einen konstanten Eintauchwinkel zu gewährleisten. Bei waagrechter Lanzenhaltung ist dadurch der optimale Eintauchwinkel der HydroVAS-Sonde gesichert, deren Anschluss sich am unteren Ende befindet.

Der schematische Aufbau dieser Sonde ist **Abbildung 3–4** zu entnehmen. Sie wird vor dem Start der Messung auf die Lanze aufgesteckt und danach entsorgt.

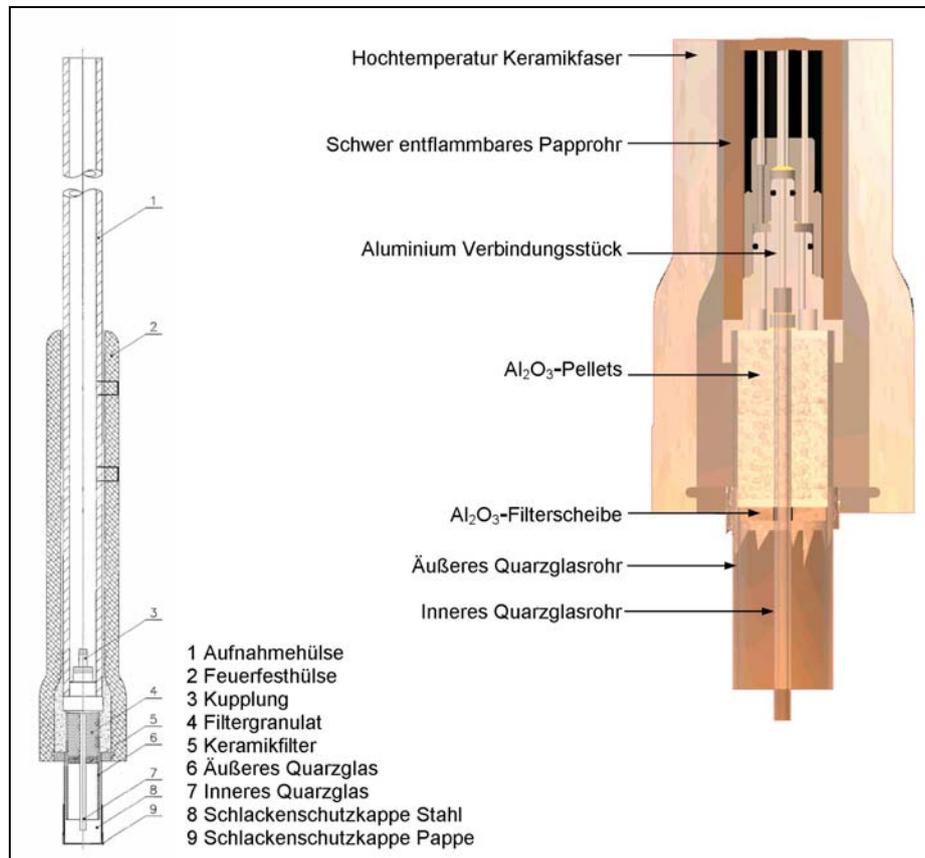


Abbildung 3–4: HydroVAS-Sonde

Das zentrale Element der Sonde ist ein Verbindungsstück aus Aluminium. Es verbindet die Sonde mit dem Anschluss der Lanze. Im Inneren des Verbindungsstückes sind zwei Quarzrohrgläser befestigt. Der Freiraum zwischen dem inneren und äußeren Quarzglasrohr ist mit Aluminium-Pellets ausgefüllt, die eine Filter- und Abkühlfunktion haben. Diese Pellets werden von einem Keramikfilter eingeschlossen, der hauptsächlich als Spritzschutz gegen die Schmelze dient. Die Quarzglasrohre bilden die Berührungsfläche zwischen dem Gaskissen und der Schmelze, außerdem dienen sie zum Gasan- und Gasabtransport.

Eine Stahlkappe schützt das Quarzglas während des Transports und beim Eintauchen in die Schmelze. Die Hochtemperaturkeramikfaser verhindert ein schnelles Abbrennen der Sonde in der Schmelze. Die Papphülse der Sonde ist speziell behandelt um der enormen Hitzestrahlung, die von der Oberfläche der Schmelze ausgeht, entgegenzuwirken.

3.2.1.2 Messprinzip

Abbildung 3–5 zeigt eine schematische Darstellung der Funktionsweise und der Vorgänge bei der Messung mit der HydroVAS-Sonde.

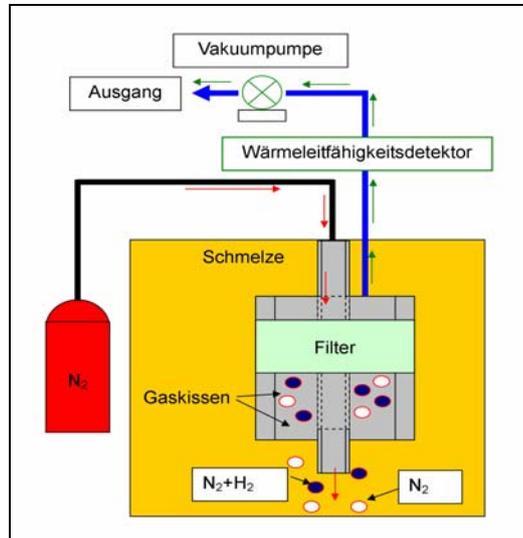


Abbildung 3–5: Messprinzip HydroVAS

Während des Eintauchens der HydroVAS-Sonde in die Metallschmelze wird ein Stickstoff-Trägergas durch das innere Quarzglasrohr in die Schmelze geleitet. In dem kürzeren, äußeren Quarzglasrohr sammelt sich dieses Stickstoffgas, nachdem es in Form von Bläschen durch die Schmelze gewandert ist, und bildet ein Gaskissen. Der in der Schmelze enthaltene Wasserstoff diffundiert in die Bläschen und gelangt somit in das Gaskissen, bis ein Partialdruckgleichgewicht vorherrscht. Es bildet sich also ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff, welches im Gleichgewicht mit der Schmelze steht.

Eine geringe Menge Wasserstoff im Trägergas Stickstoff zeigt schon eine deutlich messbare Veränderung der thermischen Leitfähigkeit dieser Mischung, im Vergleich zum reinen Stickstoff. Das Gasgemisch wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor gesaugt. Hier wird dann die thermische Leitfähigkeit der Gasmischung gemessen und anschließend auf den Gehalt des gelösten Wasserstoffs in der Schmelze zurückgerechnet. Nach der Analyse durch den Wärmeleitfähigkeitsdetektor wird das Gas über einen Ausgang der Umgebungsluft zugeführt.

Mit dieser Technik bildet sich in kürzester Zeit ein konstantes Gleichgewicht zwischen dem Gehalt des Wasserstoffs in der Schmelze und dem Partialdruck des Wasserstoffs in dem Trägergas Stickstoff. Das System detektiert also ein elektronisches Signal, das direkt proportional zum Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase ist. Die Umrechnung auf den Wasserstoffgehalt der Schmelze erfolgt mittels dem Sieverts'schen Quadratwurzelgesetz –

Gleichung (3.1): [39]

$$[\%H] = \frac{K_h}{f_h} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (3.1)$$

K_h Gleichgewichtskonstante der Reaktion

f_h Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffes

wobei:

$$\log f_h = \sum (e_H^x \cdot (w\%_x)) \quad (3.2)$$

e_H^x Wirkparameter des jeweiligen Elementes

$w\%_x$ Gewichtsprozent des jeweiligen Elementes in der Schmelze

$$\log K_h = -\frac{1900}{T[K]} + 0,923 \quad (3.3)$$

$T[K]$ Temperatur der Schmelze in Kelvin

Die chemische Zusammensetzung des Stahlbades wird automatisiert vom Stahlwerksrechner eingelesen und fließt direkt über die Wirkparameter des jeweiligen Elementes in das Endergebnis laut der **Gleichung (3.2)** ein. Die Gleichgewichtskonstante K_h ist, wie aus **Gleichung (3.3)** ersichtlich, temperaturabhängig. Die tatsächliche Prozesstemperatur wird vom Messsystem aber nicht berücksichtigt, sondern die Berechnung erfolgt unter Annahme einer konstanten Temperatur von 1535 °C. Damit ergibt sich auch ein konstanter Wert der Gleichgewichtskonstanten für jede Schmelze.

3.2.1.3 Praktischer Messablauf

Der Messablauf in der Praxis beginnt mit dem Anstecken der Sonde auf die Messlanze und dem Betätigen des Startknopfes an der HydroVAS-Station, wobei ein Ampelsystem den jeweiligen Status des Programms anzeigt. In der Gelblichtphase führt das System selbstständig für etwa 15 Sekunden eine komplette Spülung der Anlage mit Stickstoff durch, um eventuell vorhandenes Restgas aus der vorherigen Messung auszustoßen. Diese Zeit wird genutzt um mit der Lanze über dem Stahlbad in Position zu gehen, wobei sie aber noch nicht eingetaucht wird. Anschließend beginnt mit dem Aufleuchten der grünen Lampe die eigentliche Messung.

Die Sonde wird in die Schmelze eingetaucht, wobei darauf zu achten ist, dass die Lanze eine waagerechte Position einnimmt und die Sonde damit senkrecht in das Stahlbad hineinragt. Laut Angaben des Herstellers ist eine Abweichung des Eintauchwinkels von der Lotrechten um mehr als 25° nicht erlaubt. Der Spülvorgang wird zu Beginn dieses Abschnittes für weitere 10 Sekunden fortgesetzt, erst dann beginnt die tatsächliche Messung der Wärmeleitfähigkeit des austretenden Gases, wie im **Kapitel 3.2.1.2** beschrieben. Bei Ertönen eines akustischen

Signals und Aktivierung des Rotlichtes ist der Vorgang beendet und die Lanze wird aus dem Bad entfernt. In Summe befindet sich die Sonde für etwa 55 bis 60 Sekunden in der Schmelze. Schematisch ist dieser Vorgang während der Grünlichtphase in **Abbildung 3–6** dargestellt.

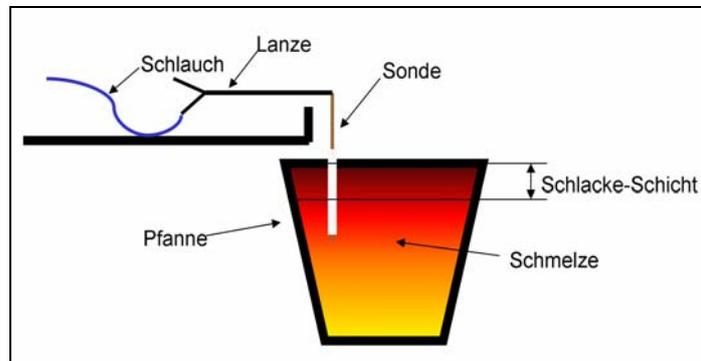


Abbildung 3–6: Praktischer Messablauf HydroVAS

Als Messergebnis wird der Wasserstoffgehalt der Stahlschmelze in ppm ausgegeben. Zusätzlich wird am Bildschirm eine Messkurve angezeigt, die zur Beurteilung dient, ob es sich um eine reguläre Messung oder um eine Fehlmessung handelt. Ein Beispiel für einen perfekten Verlauf einer solchen Messkurve ist in **Abbildung 3–7** aufgeführt.

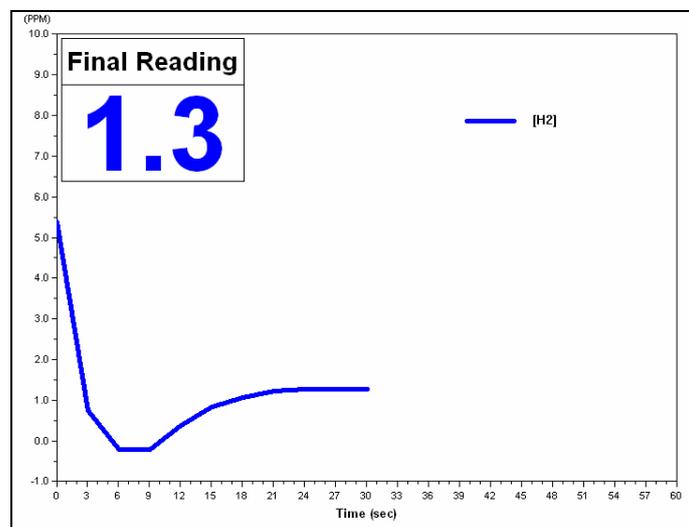


Abbildung 3–7: Messkurve HydroVAS

Aus diesem Diagramm ist noch einmal der typische Ablauf einer Messung zu erkennen. In den ersten Sekunden erfolgt die Spülung des Systems, bis der Tiefpunkt der Kurve erreicht ist und ein Nullabgleich erfolgt. Nach Ende dieses Vorganges steigt der Graph stetig an bis sich das chemische Gleichgewicht einstellt, was an der Plateaubildung zu erkennen ist. Dies stellt sicher, dass das Gleichgewicht erreicht ist und die Messung mit einem konstanten Wasserstoffwert beendet wird. Nähere Erläuterungen zur Erkennung von Fehlmessungen mit Hilfe dieser Darstellungen folgen im **Kapitel 4.7.2**.

3.2.2 Beschreibung der Laborauswertung

Die herkömmliche Methode, um den Wasserstoffgehalt der Schmelze zu bestimmen, ist eine Analyse im chemischen Labor. Ein Nachteil hierbei ergibt sich durch das zeitverzögerte und nicht sofort zur Verfügung stehende Messergebnis.

Zur Anwendung kommt ein Gerät der Firma Eltra GmbH, namens „Etra H-500 Hydrogen Determinator“.

3.2.2.1 Messprinzip

Das Messprinzip des Laboranalysengerätes ist in **Abbildung 3–8** aufgeführt.

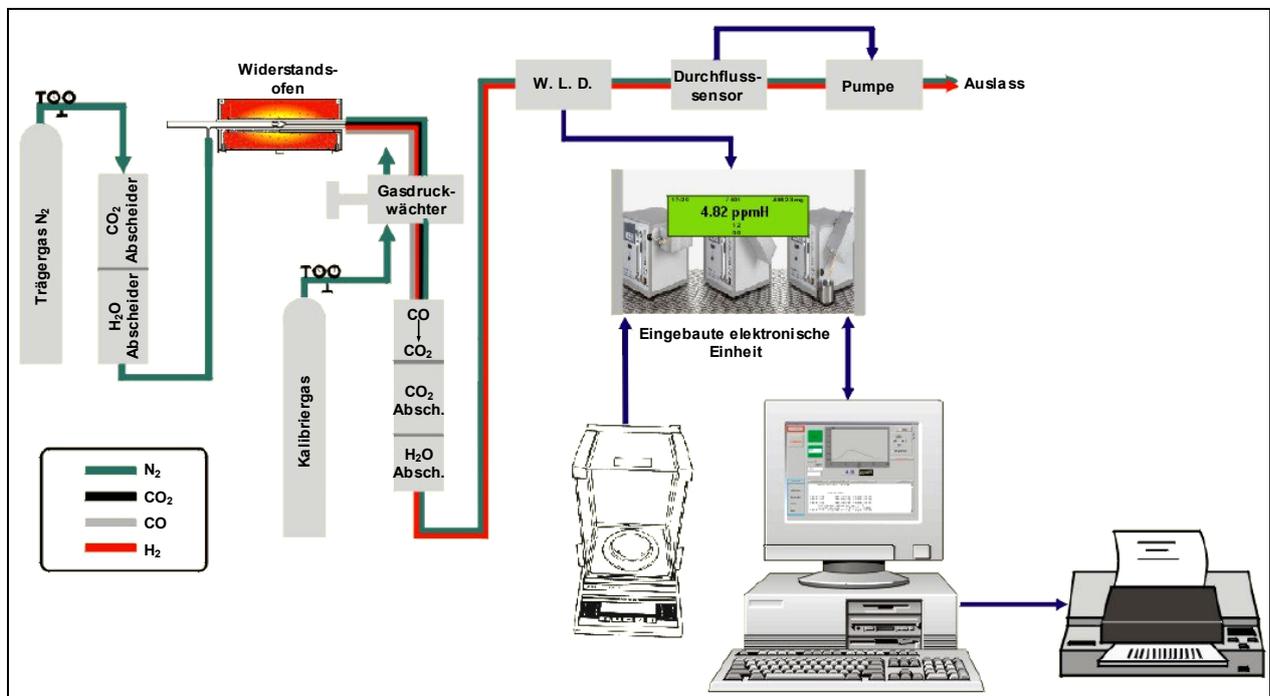


Abbildung 3–8: Messprinzip Eltra H-500 [40]

Die fertig vorbereiteten Proben aus dem Stahlwerk werden zunächst gewogen und anschließend in einem, direkt an das Gerät angeschlossenen, elektrischen Widerstandsofen bei einer Temperatur von 1100°C warm ausgelagert. Dabei diffundiert der in der Probe enthaltene Wasserstoff heraus und wird von einem Stickstoffträrgasstrom erfasst. Dieser läuft über eine Wärmeleitfähigkeitsmesszelle, welche in **Abbildung 3–9** schematisch dargestellt ist, wo die Differenz der Wärmeleitfähigkeit des Mischgasstromes zu der des reinen Stickstoffes bestimmt wird.

Aus diesem Wert, der Messung des Gasdurchflusses und dem zuvor ermittelten Probengewicht, wird mittels der gerätespezifischen Software der Wasserstoffgehalt der Probe

ermittelt. Die Messung wird beendet, wenn kein Unterschied zwischen dem Referenzgasstrom und dem Stickstoff-Wasserstoffgemisch mehr festgestellt werden kann, also wenn der komplette Wasserstoff aus der Probe herausdiffundiert ist.

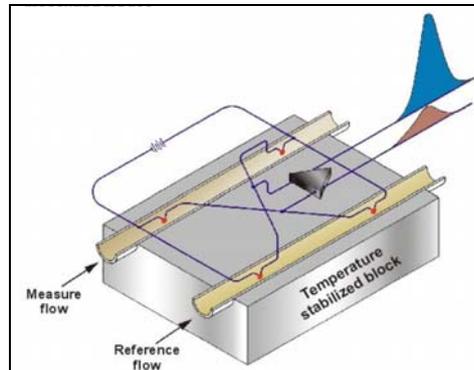


Abbildung 3–9: Wärmeleitfähigkeitsmessung bei Eltra H-500 [40]

3.2.2.2 Praktischer Messablauf

Im Stahlwerk wird mit einem im Vorhinein eingeschlackten Probenlöffel etwas Schmelze direkt aus der Pfanne entnommen. Aus diesem Löffel wird mit evakuierten Pyrexröhrchen – siehe **Abbildung 3–10** - jeweils eine Doppelprobe gezogen.

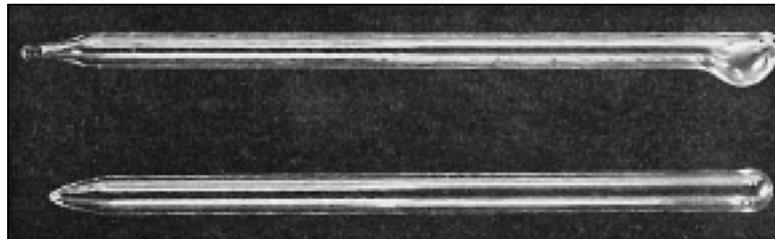


Abbildung 3–10: Pyrexröhrchen [41]

Die Kühlung bzw. der Abschreckvorgang dieser Probe erfolgt im bereitgestellten Wasserbad, gefolgt von der sofortigem Konservierung in flüssigem Stickstoff, welche die Wasserstoffdiffusion verhindern soll. Durch das Rohrpostsystem gelangt die Probe in das Werkslabor. Dort angekommen wird die Oxidhaut abgeschliffen. Dieser Vorgang wird eventuell durch Zwischenkühlen in Stickstoff unterbrochen, wenn durch das Schleifen zu hohe Temperaturen entstehen würden. Dies ist aber eine rein intuitive Entscheidung des Arbeiters vor Ort. Anschließend werden die bolzenförmigen Proben in einer eigenen Vorrichtung auf Stücke im Bereich von etwa 5 bis 8g abgeschlagen. Um die Probenoberfläche von eventuellen Kontaminationen zu befreien folgt das Auftauen in einem Acetonbad und die Trocknung im Argonstrom.

Die nun fertig vorbereiteten Proben werden in das Analysegerät eingeführt. Der angeschlossene Ofen ist drehbar gelagert – wie aus **Abbildung 3–11** ersichtlich. Das Einlegen des Untersuchungsstückes erfolgt in der Stellung „A“. Durch Zurückkippen rutscht es nach hinten in den Ofenraum. Während der Messung, die im **Kapitel 3.2.2.1** beschrieben ist, wird wieder eine waagerechte Position eingenommen. Nach Beendigung des Vorganges wird der Ofen in die Position „C“ gebracht und die Probe ausgeworfen.

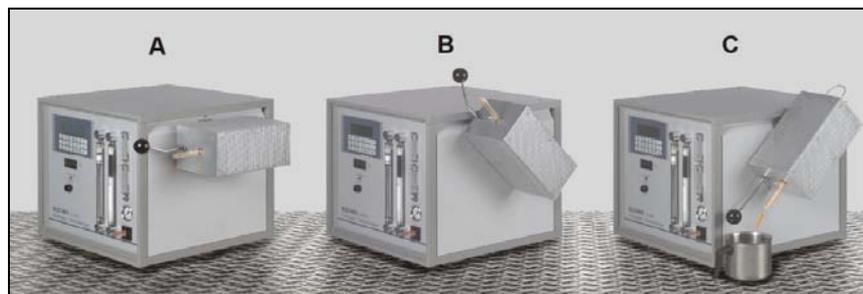


Abbildung 3–11: Eltra H-500 Hydrogen Determinator [40]

Das Gerät kann laut Angaben des Herstellers bis zu einem Wasserstoffgehalt von maximal 50ppm angewendet werden. Die Messgenauigkeit hierbei gliedert sich in zwei Bereiche: [40]

- Messbereich: 0,1 - 2ppm: +/- 0,16ppm
- Messbereich: größer 2ppm: +/- 0,30ppm

3.3 Durchgeführte Untersuchungen

Die **Abbildung 3–12** zeigt eine Übersicht über die durchgeführten praktischen Untersuchungen. Zuerst erfolgte eine Kontrolle des HydroVAS-Rechenalgorithmus zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes, um in weiterer Folge bereits bestehende Messergebnisse einer Auswertung zu unterziehen. Der systeminterne Wärmeleitfähigkeitsdetektor des HydroVAS-Systems wurde einer Kontrolle mittels Prüfgasen unterzogen um eventuelle Abweichungen der Messergebnisse offen zu legen. Bei den Reproduzierbarkeitsversuchen wurden sowohl die Wiederholbarkeit der Labormethode als auch jene von HydroVAS getestet, gefolgt von einem direkten Vergleich beider Systeme unter gleichen Bedingungen. Eine eventuelle Abweichung der Ergebnisse bei der Probenahme mittels Kupferkokille, von den herkömmlichen Verfahren wurde kontrolliert. Den Abschluss des praktischen Teiles stellte eine Fehlereinflussanalyse dar, in der verschiedene Einflüsse auf das Messergebnis einer Untersuchung unterzogen wurden. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Messkurvenanalyse und die Kalibrierfaktoren gerichtet.

Die Ergebnisse dieser Vorgehensweise sind im **Kapitel 4** aufgeführt.

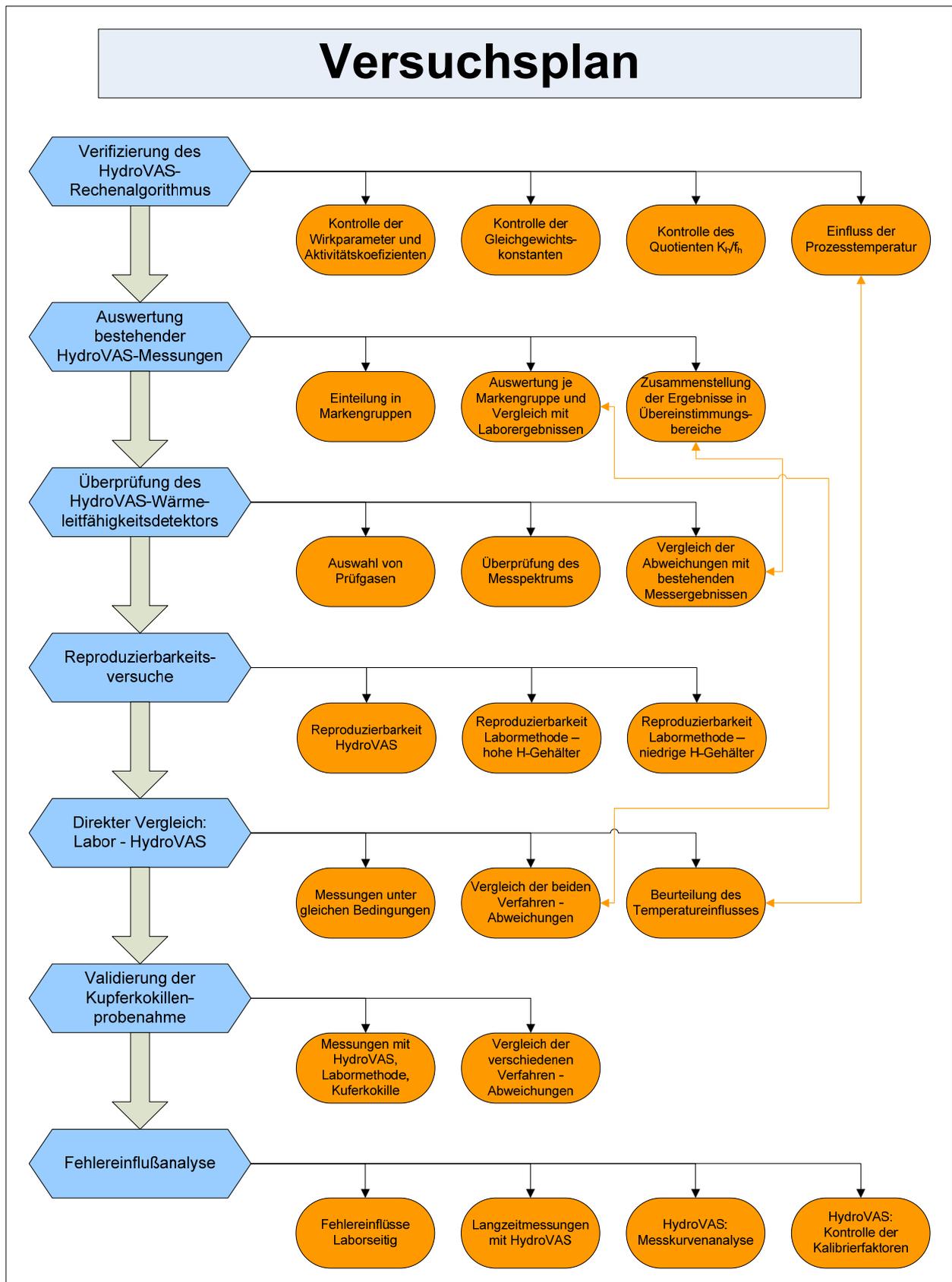


Abbildung 3–12: Übersicht über die praktischen Untersuchungen

4 Ergebnisse

4.1 Verifizierung des HydroVAS-Rechenalgorithmus

4.1.1 Kontrolle der Wirkparameter und Aktivitätskoeffizienten

Da die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten f_h nach **Gleichung (3.2)** direkt in das HydroVAS-Messergebnis eingeht, stellt die Kontrolle der von der Herstellerfirma verwendeten Wirkparameter den ersten wichtigen Schritt dar.

In das System implementiert wurden die von Gatellier [17], [42], [43] publizierten Werte für die Wirkparameter. Diese werden nachstehend in **Tabelle 4-1** mit der Empfehlung laut Gmelin-Durrer [44] verglichen. Es zeigt sich, dass die Wirkparameter zwar kleinere Abweichungen aufweisen, sie sich aber grundlegend ähneln.

Element	e_H^x		Element	e_H^x	
	HydroVas	Lit. [44]		HydroVas	Lit. [44]
Al	0,013	0,015	O	-0,19	-
B	0,05	-	P	0,013	0,02
C	0,06	0,065	S	0,008	0,0174
Co	0,0018	0,0018	Si	0,023	0,026
Cr	-0,0022	-0,0023	Ta	-0,02	-
Cu	-	0,0085	Ti	-0,019	-0,0275
Mn	-0,0014	-0,0012	V	-0,0074	-0,0076
Mo	0,0022	0,002	W	0,0048	0,006
Nb	-0,0023	-0,0046	Zr	-0,0088	-
Ni	-0,0016	-0,00116			

Tabelle 4-1: Gegenüberstellung der Wirkparameter e_H^x

Diese Wirkparameter wurden verwendet, um den jeweiligen Wasserstoffaktivitätskoeffizienten in einer Auswahl aus einigen Werksmarken zu errechnen. Das Ergebnis ist in **Tabelle 4-2** aufgeführt. Zur besseren Veranschaulichung zeigt **Abbildung 4-1** diese Daten noch einmal graphisch aufbereitet.

Bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Werksmarken zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie bei der Gegenüberstellung der Wirkparameter. Es ist aber festzuhalten, dass das Ergebnis laut den von HydroVAS verwendeten Daten für jede der betrachteten Marken minimal unter dem laut Gmelin-Durrer liegt, also generell der gleiche Trend erkennbar ist. Die Abweichungen erweisen sich aber als derart minimal, dass sie vernachlässigt werden können und somit die von HydroVAS verwendeten Wirkungsparameter für in Ordnung befunden werden.

Marke	Aktivitätskoeffizient f_H	
	HydroVAS	Lit. [44]
A 911 SA	0,8929	0,8961
P 553	0,9085	0,9209
N 700	0,9247	0,9262
M 315	0,9521	0,9541
T 550	0,9809	0,9830
V 129 SA	1,0268	1,0346
D 102	1,0393	1,0441
M 238	1,0517	1,0598
W 302	1,0783	1,0892
K 329	1,0830	1,0940

Tabelle 4-2: Wasserstoffaktivitätskoeffizienten f_H für einige Werksmarken

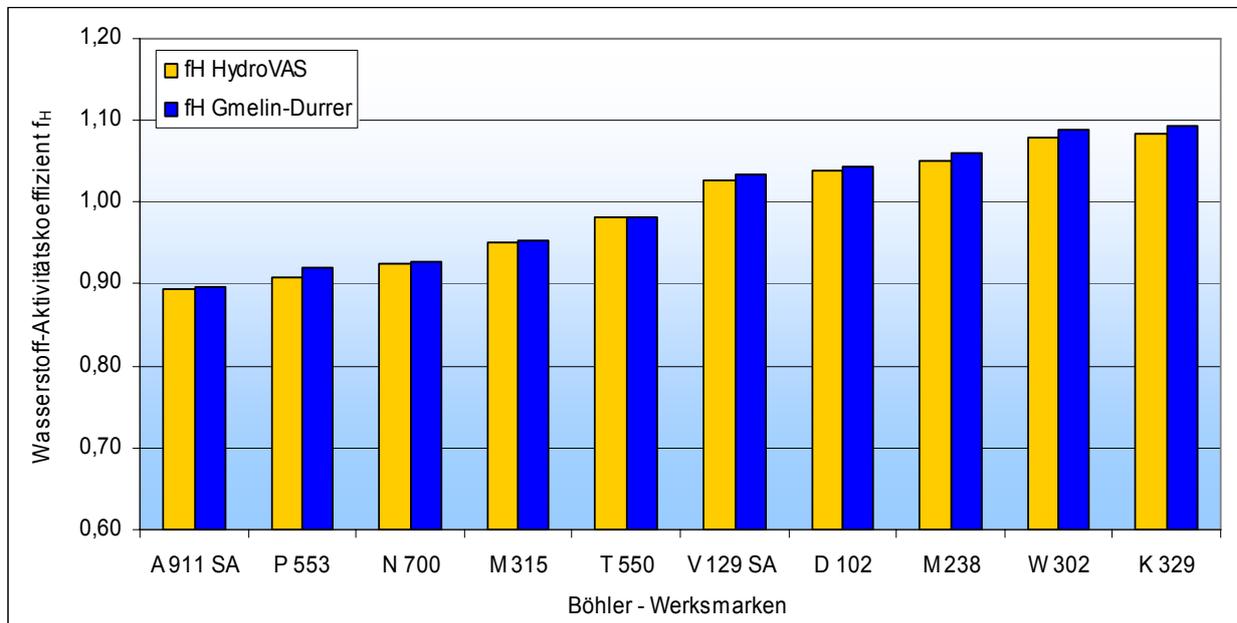


Abbildung 4-1: Vergleich der Wasserstoffaktivitätskoeffizienten f_H laut HydroVAS und Gmelin-Durrer

4.1.2 Kontrolle der Gleichgewichtskonstanten

Genau wie die Aktivitätskoeffizienten geht die Gleichgewichtskonstante direkt in das HydroVAS-Messergebnis ein. Diese Berechnungsmethode wird nachfolgend ebenso einer Validierung unterzogen. Laut dem Benutzhandbuch der Herstellerfirma erfolgt die Berechnung der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten nach **Gleichung (4.3)**. [39]

$$\log K_h = -\frac{1900}{T[\text{K}]} + 0,923 \quad (4.3)$$

Bei Vergleich mit der Empfehlung laut Gmelin-Durrer zur Berechnung dieses empirischen Wertes ergibt sich **Gleichung (4.1)**. [44]

$$\log K_h = -\frac{1900}{T[\text{K}]} - 1,58 \quad (4.1)$$

Es stellt sich heraus, dass sich die verwendeten Formeln wesentlich unterscheiden. In **Tabelle 4-3** sind für gewisse Temperaturen die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten nach beiden Methoden berechnet. Bei Vergleich HydroVAS zu Gmelin-Durrer ergibt sich ein konstanter Quotient von 318,42. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-2** graphisch dargestellt. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten.

T [°C]	K _H		Quotient Hydro/Lit. [44]
	HydroVAS	Lit. [44]	
1500	0,7103	0,00223	318,420
1510	0,7202	0,00226	318,420
1520	0,7302	0,00229	318,420
1530	0,7401	0,00232	318,420
1540	0,7501	0,00236	318,420
1550	0,7601	0,00239	318,420
1560	0,7701	0,00242	318,420
1570	0,7801	0,00245	318,420
1580	0,7902	0,00248	318,420
1590	0,8002	0,00251	318,420
1600	0,8103	0,00254	318,420
1610	0,8205	0,00258	318,420
1620	0,8306	0,00261	318,420
1630	0,8407	0,00264	318,420
1640	0,8509	0,00267	318,420
1650	0,8611	0,00270	318,420

Tabelle 4-3: Vergleich der Gleichgewichtskonstante K_h laut HydroVAS und Gmelin-Durrer

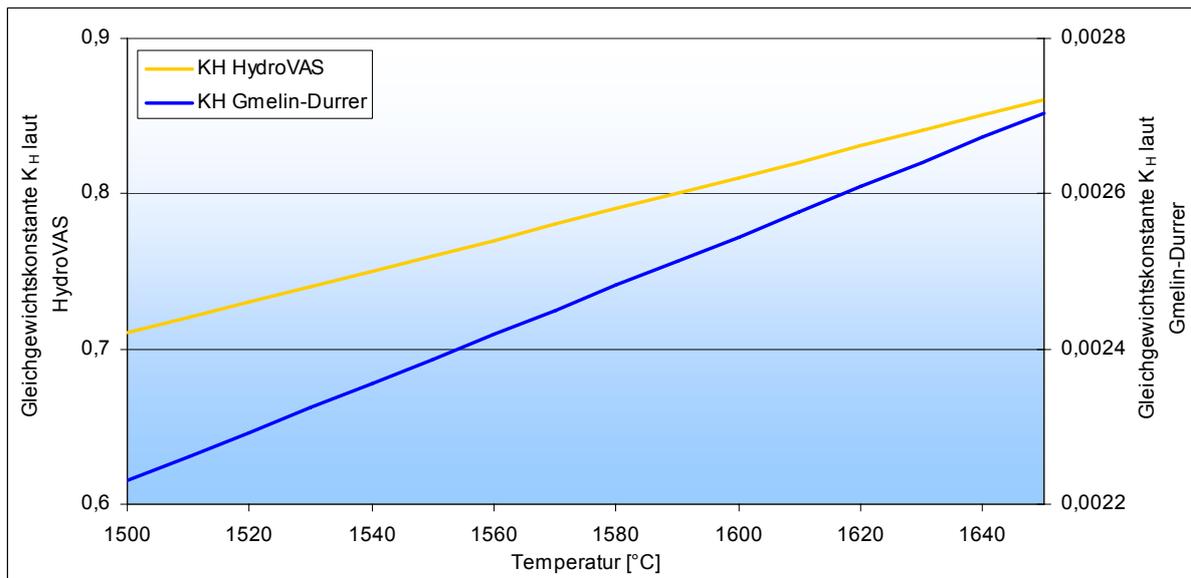


Abbildung 4–2: Vergleich der Gleichgewichtskonstante K_h laut HydroVAS und Gmelin-Durrer

Es drängt sich die Vermutung auf, dass die von der Herstellerfirma verwendete **Gleichung (4.3)** lediglich auf das Messgerät modifiziert ist und keine weitere thermodynamische Bedeutung vorweist. Diese Annahme wurde auch durch Rücksprache mit der Firma Minco bestätigt. Der Faktor 318,42 dient als „Fittingparameter“ um das elektronische Messsignal konform zu der Gleichgewichtskonstante der Reaktion umzulegen.

4.1.3 Kontrolle des Quotienten K_h/f_h

Der Quotient, der in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten Aktivitätskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten, geht laut Sieverts'schem Quadratwurzelgesetz, vergleiche **Gleichung (3.1)**, in das Endergebnis der HydroVAS-Messung ein. Ein Vergleich der Ergebnisse laut HydroVAS und Gmelin-Durrer für einzelne Werksmarken in Abhängigkeit von der Temperatur stellt **Abbildung 4–3a** und **Abbildung 4–3b** dar.

Es zeigt sich in den unterschiedlichen Ordinatenkalierungen deutlich der Einfluss des Fittingparameters auf die Lage der Geraden.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich auch, dass die jeweilige Prozesstemperatur anscheinend einen relativ großen Einfluss auf das Messergebnis mit sich bringt. Eine genauere Betrachtung hierzu folgt in **Kapitel 4.1.4**.

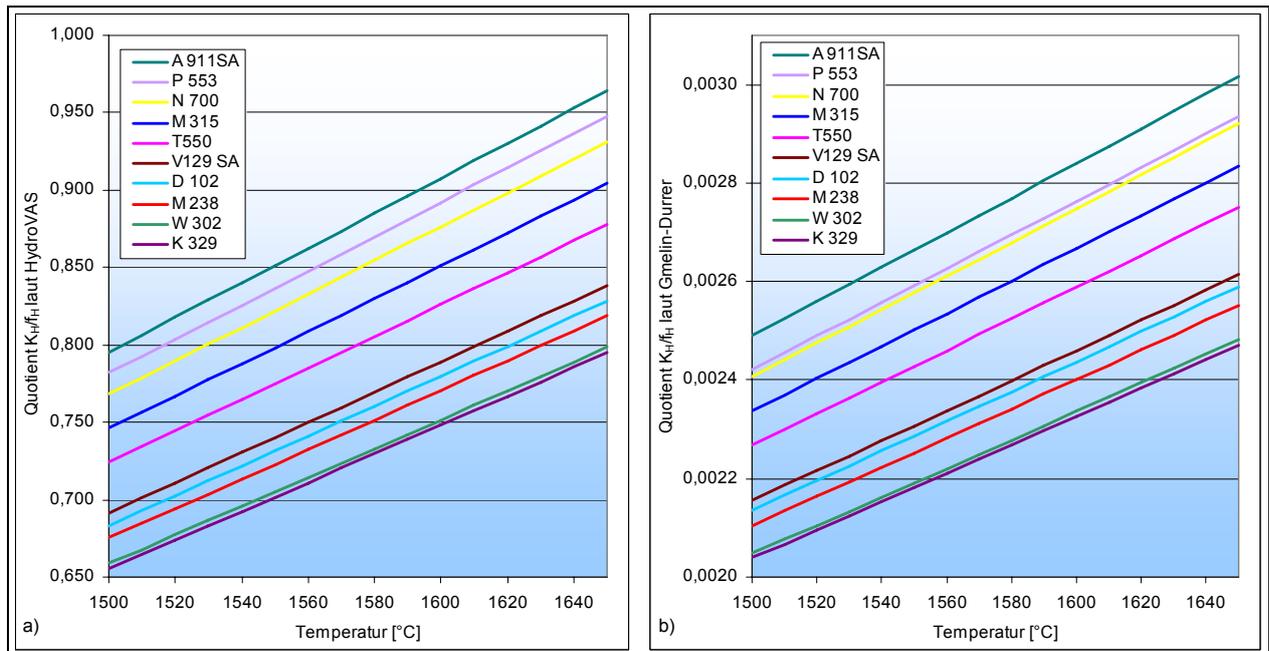


Abbildung 4-3: Vergleich des Quotienten K_N/f_N laut HydroVAS (a) und Gmelin-Durrer (b)

4.1.4 Einfluss der Prozesstemperatur auf die Messung

Die Temperatur im Stahlbad geht in das HydroVAS-Messergebnis durch die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach **Gleichung (4.3)** ein. Es stellte sich aber heraus, dass das System nicht die momentane Prozesstemperatur zur Berechnung heranzieht, sondern immer eine fix eingestellte Durchschnittstemperatur von 1535°C verwendet. Das bedeutet, egal welche Temperatur tatsächlich in der Schmelze vorherrscht, das Ergebnis bezieht sich immer auf 1535°C.

Abbildung 4-4 zeigt die Auswirkungen dieser Nichtberücksichtigung der Prozesstemperatur. Dargestellt ist die Abweichung in Absolutwerten für einzelne „Soll-Ergebnisse“. Das heißt z.B. für einen gemessenen Wasserstoffgehalt von 5ppm ergibt sich durch die konstante Annahme von 1535°C bei einer tatsächlich vorherrschenden Schmelztemperatur von 1615°C, ein real vorhandener Wasserstoffgehalt von 5,54ppm, also eine Abweichung vom richtigen Messergebnis um 0,54ppm.

Diese Darstellung ist in **Abbildung 4-5** noch einmal, prozentuell umgelegt, aufgeführt.

Aus den beiden Darstellungen ergibt sich unweigerlich der Schluss, dass die vorherrschende Prozesstemperatur unbedingt in die Berechnung eingebunden werden sollte. Durch Verwendung des Mittelwertes von 1535°C kann es in vielen Fällen zu beachtlichen Messabweichungen kommen. Ein systematischer Fehler und eine klare Fehlerquelle ließen sich durch die Berücksichtigung der Schmelztemperatur dezidiert ausschließen.

Dies würde praktisch zur Folge haben, dass vor jeder HydroVAS-Messung eine Temperaturmessung zu erfolgen hat und das Berechnungsprogramm automatisch die aktuelle Prozesstemperatur vom Stahlwerksrechner einliest, um einen korrekten Wasserstoffwert, ohne temperaturbedingte Abweichungen, liefern zu können.

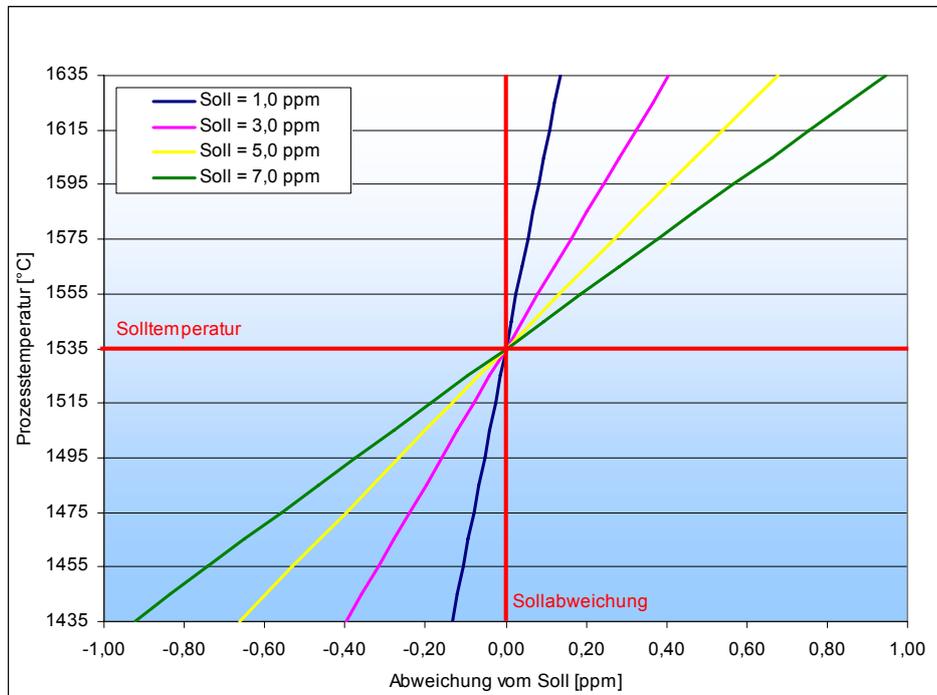


Abbildung 4-4: Temperaturbedingte Messabweichung - Absolutwerte

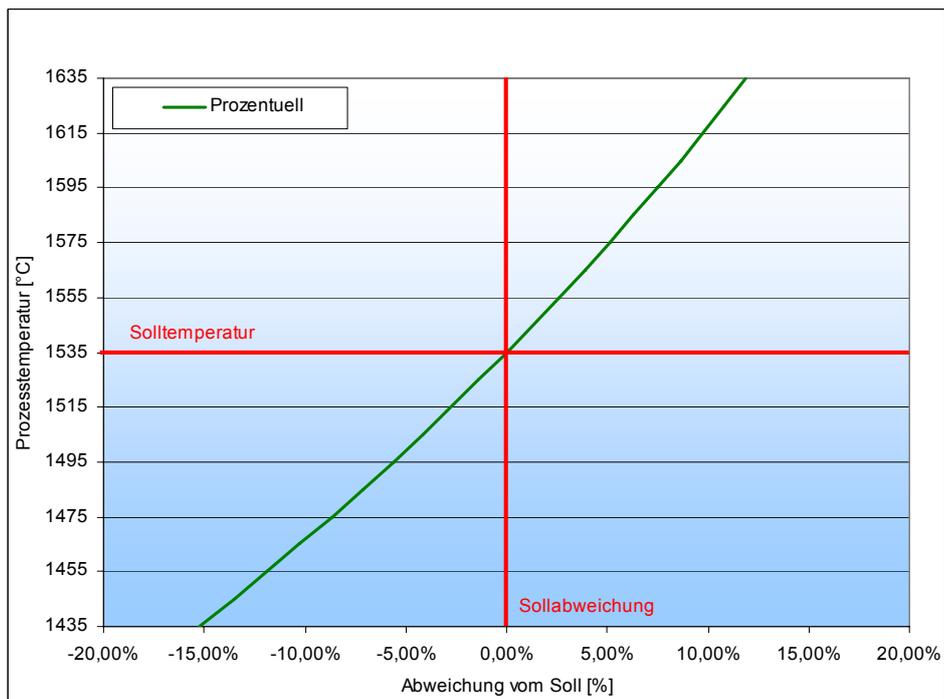


Abbildung 4-5: Temperaturbedingte Messabweichung – prozentuell

Um diese Ausführungen praktisch zu bestätigen ist, aufgrund von den in **Tabelle 4-4** aufgezeichneten Daten, die in **Abbildung 4-6** aufgeführte Messdatenauswertung erstellt worden. Hierbei handelt es sich um Messwerte die im Vorfeld der vorliegenden Arbeit, unter Aufsicht aufgenommen wurden.

Bei jeder Charge erfolgten zwei HydroVAS- und zwei Labormessungen. Zusätzlich wurde die Schmelztemperatur dokumentiert, weswegen sich diese Messreihen sehr gut für eine Untersuchung des Einflusses der Prozesstemperatur eignen.

Die mittels HydroVAS gemessenen Wasserstoffwerte beziehen sich auf die fix eingestellte Temperatur von 1535°C und somit auf eine stetige Gleichgewichtskonstante K_h von 0,745. Aufgrund dieser Tatsache wurden sie nach der in **Gleichung (4.2)** aufgeführten, relativ einfachen Beziehung, auf die tatsächlich vorhandene Prozesstemperatur korrigiert. Die auf die wirklich vorhandenen Prozesstemperaturen bezogenen Gleichgewichtskonstanten sind in der Tabelle aufgeführt und die Mittelwerte aus den durchgeführten HydroVAS-Messungen in korrigierter Form aufgelistet.

$$[\%H]_{(Treal)} = [\%H]_{(1535^{\circ}C)} \cdot \frac{K_{h(Treal)}}{K_{h(1535^{\circ}C)}} \quad (4.2)$$

Charge	Heiz-stand	Labor [ppm]			HydroVAS unkorrigiert					HydroVAS korrigiert		
		L 1 [ppm]	L 2 [ppm]	MW-L [ppm]	Temp. [°C]	K_h [-]	HV 1 [ppm]	HV 2 [ppm]	MW-HV [ppm]	Temp. [°C]	K_h [-]	MW-HV [ppm]
1	1	0,8	0,9	0,85	1535,00	0,75	1,2	1,2	1,20	1562	0,772	1,24
2	2	0,8	1,0	0,90			1,1	1,4	1,25	1567	0,777	1,30
3	1	1,0	0,8	0,90			1,1	1,2	1,15	1563	0,773	1,19
4	1	0,8	1,1	0,95			0,9	1,3	1,10	1598	0,808	1,19
5	1	1,3	0,8	1,05			1,2	1,6	1,40	1579	0,789	1,48
6	1	1,0	1,2	1,10			1,2	1,3	1,25	1555	0,765	1,28
7	2	0,9	1,3	1,10			1,3	1,6	1,45	1599	0,809	1,58
8	2	1,1	1,3	1,20			1,2	1,4	1,30	1588	0,798	1,39
9	2	1,3	1,2	1,25			1,3	1,4	1,35	1590	0,800	1,45
10	1	1,6	0,9	1,25			0,7	0,9	0,80	1581	0,791	0,85
11	1	1,9	1,1	1,50			0,9	1,2	1,05	1575	0,785	1,11
12	1	1,6	1,7	1,65			1,5	1,6	1,55	1565	0,775	1,61
13	1	1,9	2,3	2,10			2,6	2,6	2,60	1472	0,683	2,38
14	2	2,2	2,5	2,35			2,6	2,7	2,65	1570	0,780	2,77
15	1	2,5	2,6	2,55			2,6	2,7	2,65	1603	0,813	2,89
16	1	2,9	2,4	2,65			2,4	2,3	2,35	1586	0,796	2,51
17	1	3,0	3,5	3,25			3,2	2,9	3,05	1543	0,753	3,08
18	2	3,5		3,50			3,2	3,3	3,25	1557	0,767	3,35
19	1	3,4	3,7	3,55			3,4	2,8	3,10	1590	0,800	3,33
20	2	3,4	3,7	3,55			3,7	3,4	3,55	1545	0,755	3,60
21	1	3,4	3,7	3,55			3,4	3,6	3,50	1555	0,765	3,59

Tabelle 4-4: Wasserstoffwerte von Labor, HydroVAS und HydroVAS mit Temperaturkorrektur

Es zeigt sich, dass die Korrelation zwischen den korrigierten HydroVAS-Werten und den Laborergebnissen besser ist als zwischen den unkorrigierten HydroVAS-Werten und den Laborergebnissen, obwohl der Unterschied in diesem Fall wider Erwarten nur relativ gering ist. Des Weiteren stellt sich heraus, dass die HydroVAS-Ergebnisse bei niedrigem Wasserstoffgehalt deutlich über den Laborwerten liegen und bei hohem Wasserstoffgehalt das Gegenteil der Fall ist. Nähere Erläuterungen und genauere Ausführungen hierzu folgen im **Kapitel 4.2**.

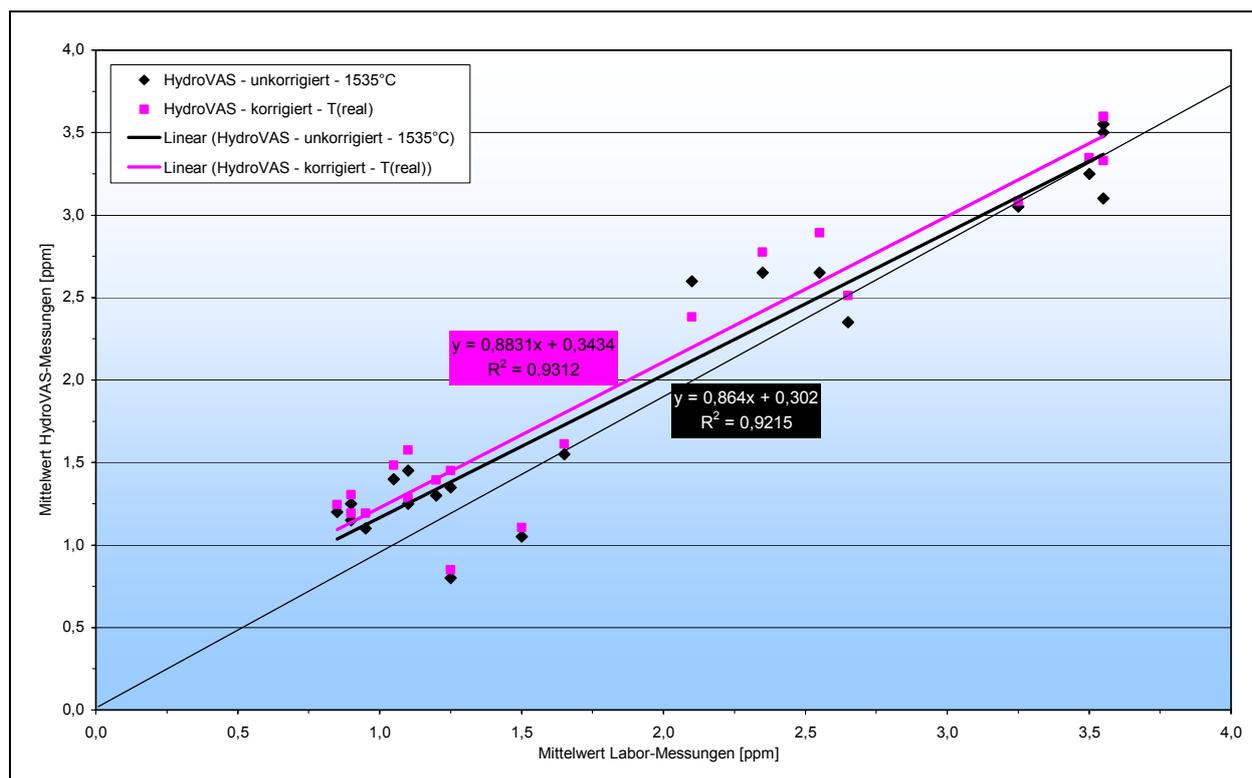


Abbildung 4–6: Temperatureinfluss auf HydroVAS-Messung

4.2 Auswertung der aufgezeichneten HydroVAS-Messungen

Im Vorfeld der vorliegenden Arbeit wurden HydroVAS-Messergebnisse mit den dazugehörigen Ergebnissen der Referenzproben aus dem Labor dokumentiert. Um eine grundlegende Übereinstimmung bzw. Abweichung der Messbereiche festzustellen sind diese Daten nachfolgend miteinander verglichen worden. Es ist hierbei aber zu beachten, dass es sich um reine Betriebsergebnisse handelt, also die Probenahmen bzw. der Messvorgang ohne Beaufsichtigung durchgeführt wurden. Da über 300 verschiedene Werksmarken produziert werden, würde es einen ungeheuerlichen Arbeitsaufwand darstellen alle einzeln zu analysieren. Aus diesem Grund wurden mehrere Marken jeweils in einer Markengruppe zusammengefasst.

Bezüglich dieser Gruppeneinteilung kamen zwei verschiedene Überlegungen in Frage:

- Die Einteilung der Werksmarken nach der im Betrieb üblichen und vorhandenen Abstufung, also in Kaltarbeitsstähle, Warmarbeitsstähle, Vergütungsstähle, usw...
- Die Einteilung der Werksmarken nach deren Legierungsgehalt und deren Beeinflussung des Wasserstoffaktivitätskoeffizienten. Also eine Berechnung des Wasserstoffaktivitätskoeffizienten f_h unter Zuhilfenahme der Durchschnittsanalysen für jede Werkmarke und eine anschließende Einteilung des Ergebnisses in Gültigkeitsintervalle. Der Vorteil an dieser Methode schien die Möglichkeit einer Feststellung der Abweichungen der Ergebnisse, abhängig von deren Legierungszusammensetzung und damit auf die Beeinflussung des Wasserstoffaktivitätskoeffizienten zu sein.

Diese zweite Methode schien anfangs eine geeignetere Vorgehensweise darzustellen. Also wurde eine Gruppeneinteilung und eine Auswertung auf Basis dieser Werte vorgenommen. Der Vollständigkeit halber wurde zusätzlich eine Auswertung nach der ersten Methode vorgenommen. Bei Vergleich der Ergebnisse zeigte sich, dass die Methode unter Beachtung der Legierungselemente keine Vorteile gegenüber der Standardeinteilung vorwies. Da die Standardeinteilung aber bereits betriebsintern geläufig ist, wurde sie für die Betrachtung der Ergebnisse herangezogen. Die einzelnen Markengruppen wurden unter Berücksichtigung eines ähnlichen Schmelzprogramms und ähnlicher Grenzen bezüglich der Richtlinien für eine Nachbehandlung aufgrund eines überhöhten Wasserstoffes eingeteilt.

Unter der Annahme, dass die Wasserstoffwerte aus dem Labor der Realität entsprechen, wurde die Abweichung und vor allem der Bereich in dem diese Abweichung signifikant wird, der HydroVAS-Messungen bezogen auf das Labor ermittelt.

4.2.1 D-, V,- und M- Marken

Die Werksmarken der Gruppen D (Warmfeste Stähle), V (Vergütungsstähle) und M (Kunststoffformenstähle) sind in einer Gruppe zusammengefasst und einer statistischen Auswertung unterzogen worden.

Abbildung 4–7 zeigt ein Wiederfindungsdiagramm für diese Datenreihen. Man erkennt eine deutliche Abweichung der HydroVAS-Werte von den Laborwerten. Bei niedrigen Wasserstoffgehalten liegt die Regressionsgerade der HydroVAS-Ergebnisse deutlich über der des Labors und bei hohen Wasserstoffgehalten liegt sie unterhalb der Laborergebnisse.

Abbildung 4–8 zeigt dieselbe Datenreihe noch einmal im prozentuellen bzw. absoluten Vergleich. Die Laborwerte wurden als Referenz herangezogen und mit den HydroVAS-Werten verglichen. Man kann in beiden Darstellungen gut den Bereich der Übereinstimmung bzw. der Abweichungen erkennen.

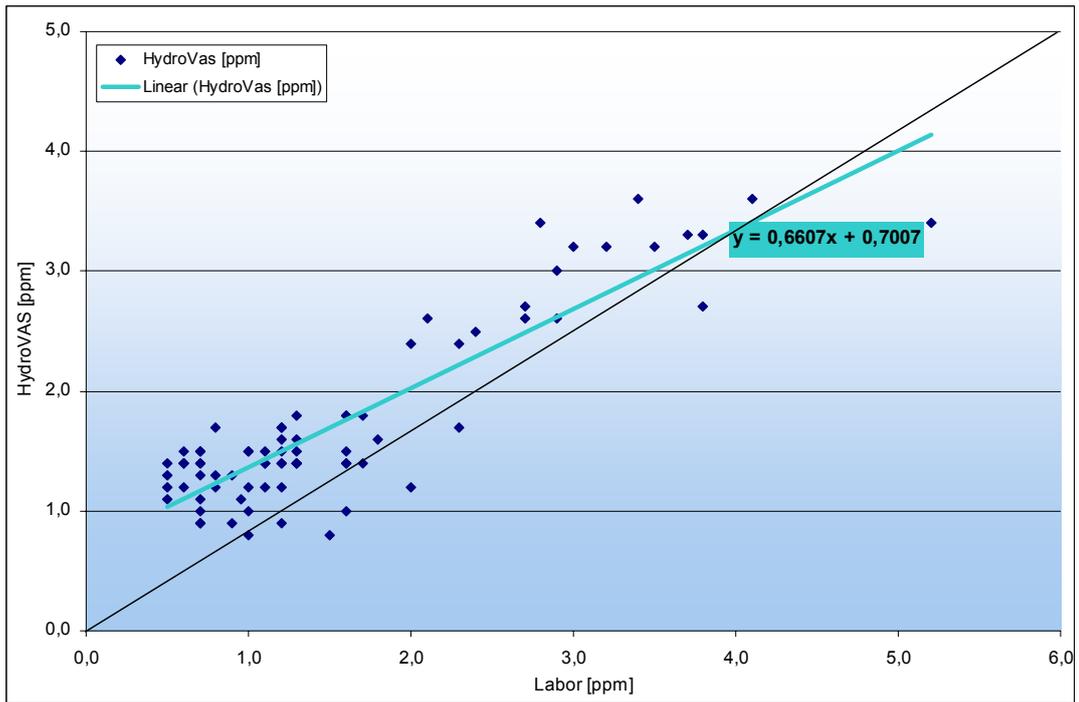


Abbildung 4–7: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für D, V, M – Marken

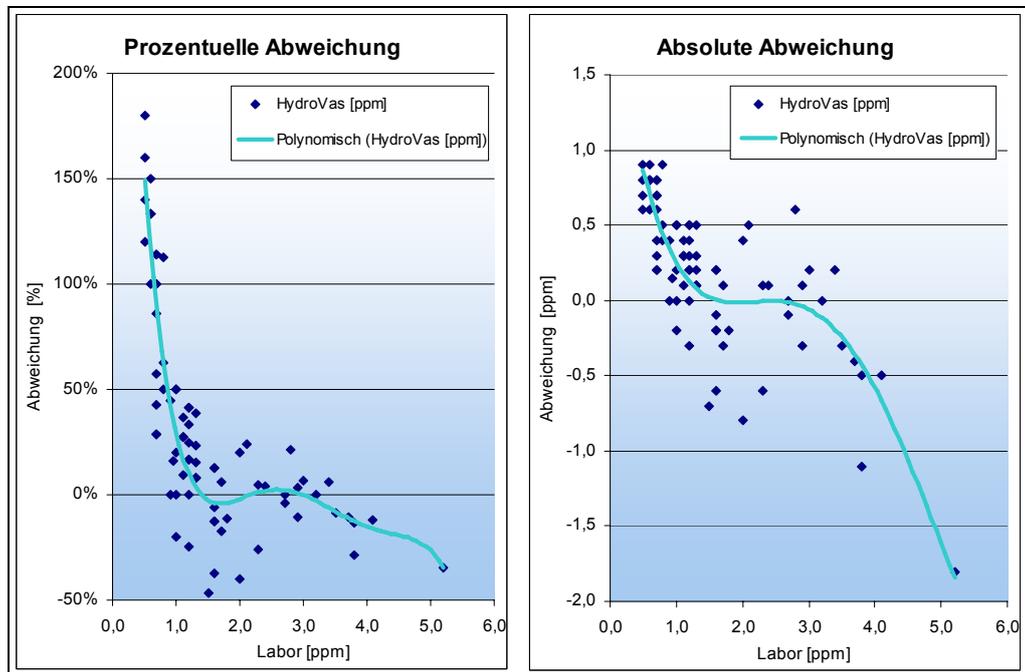


Abbildung 4–8: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für D, V, M – Marken

4.2.2 W- und T- Marken

Abbildung 4–9 und Abbildung 4–10 zeigen die Ergebnisse der Auswertungen für W- (Warmarbeitsstähle) und T- (Hochwarmfeste Stähle) Marken.

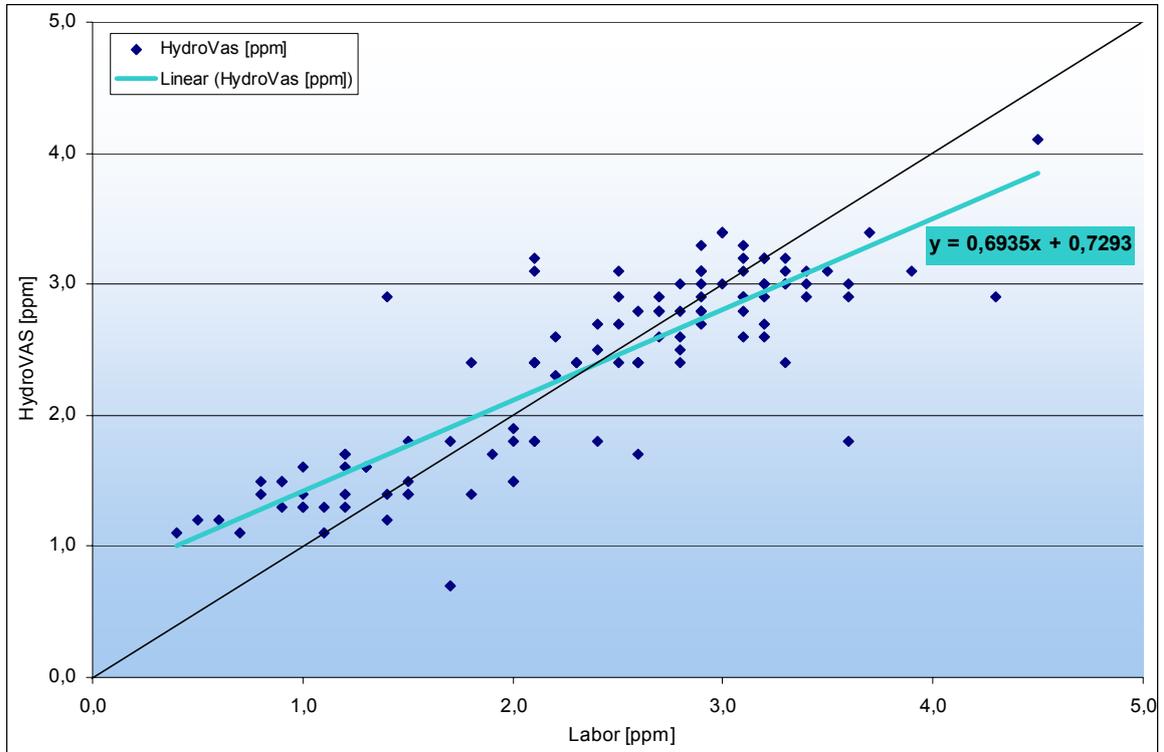


Abbildung 4–9: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für W und T - Marken

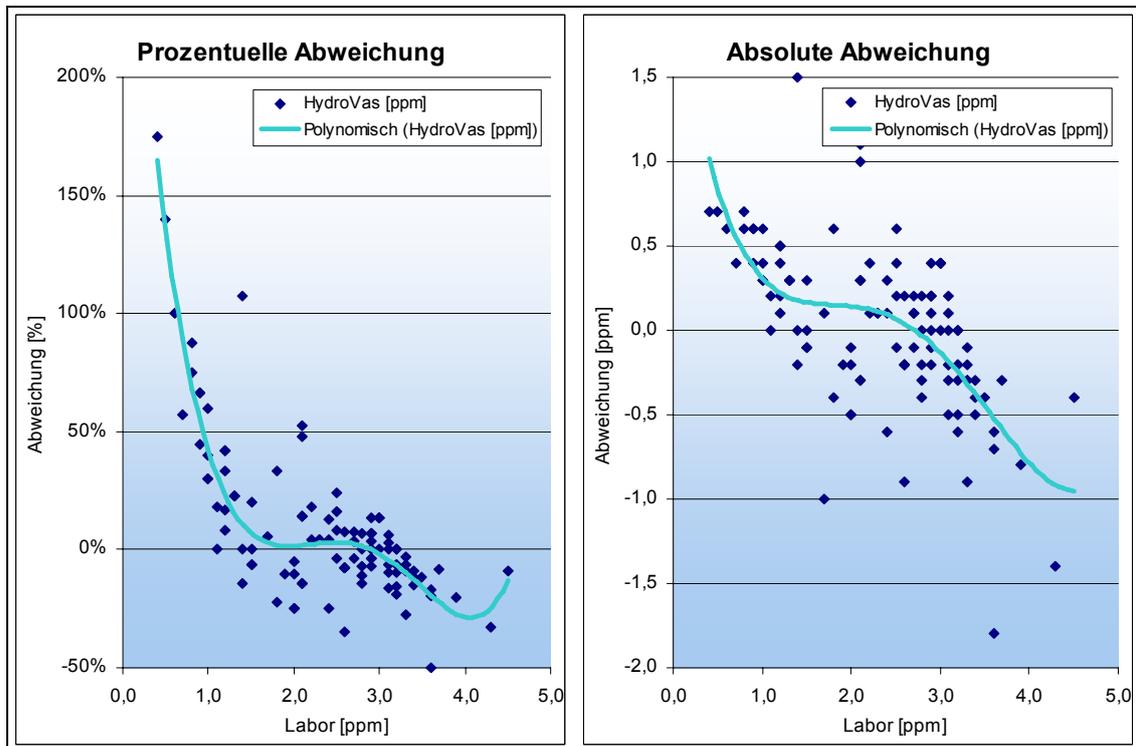


Abbildung 4–10: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für W und T - Marken

4.2.3 K- Marken

Abbildung 4–11 und Abbildung 4–12 zeigen die Ergebnisse der Auswertungen für K-Marken (Kaltarbeitsstähle).

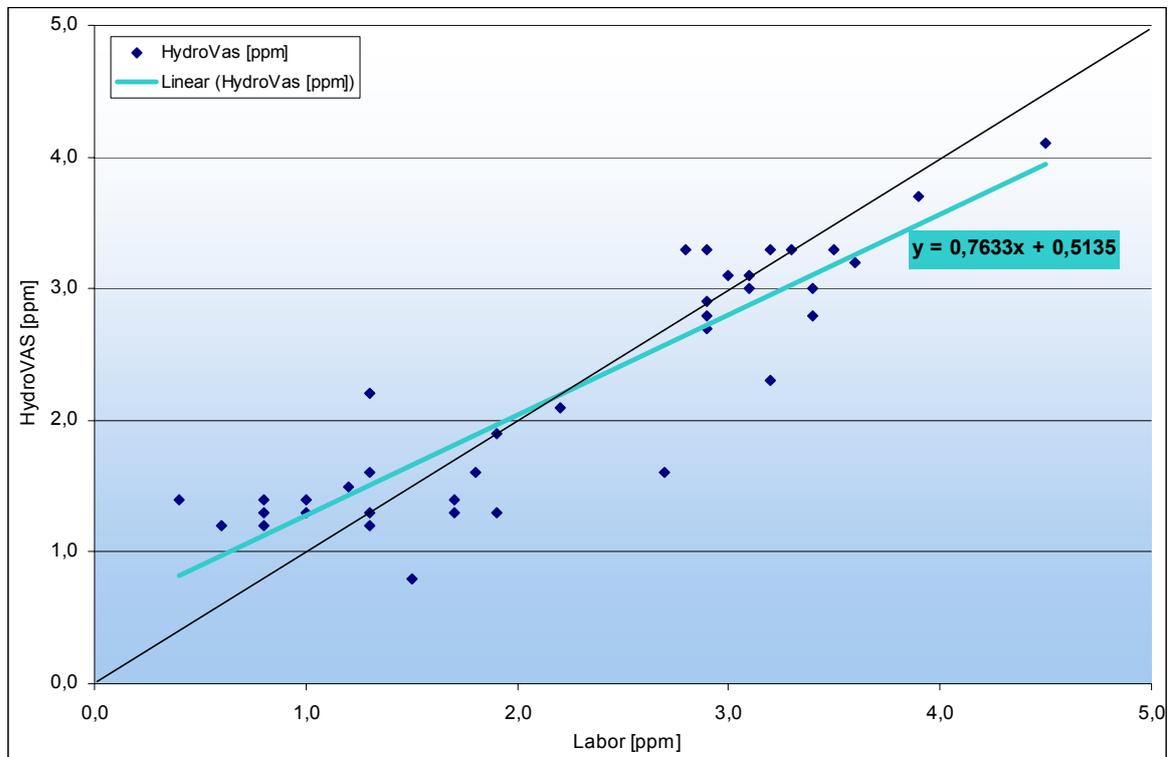


Abbildung 4–11: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für K - Marken

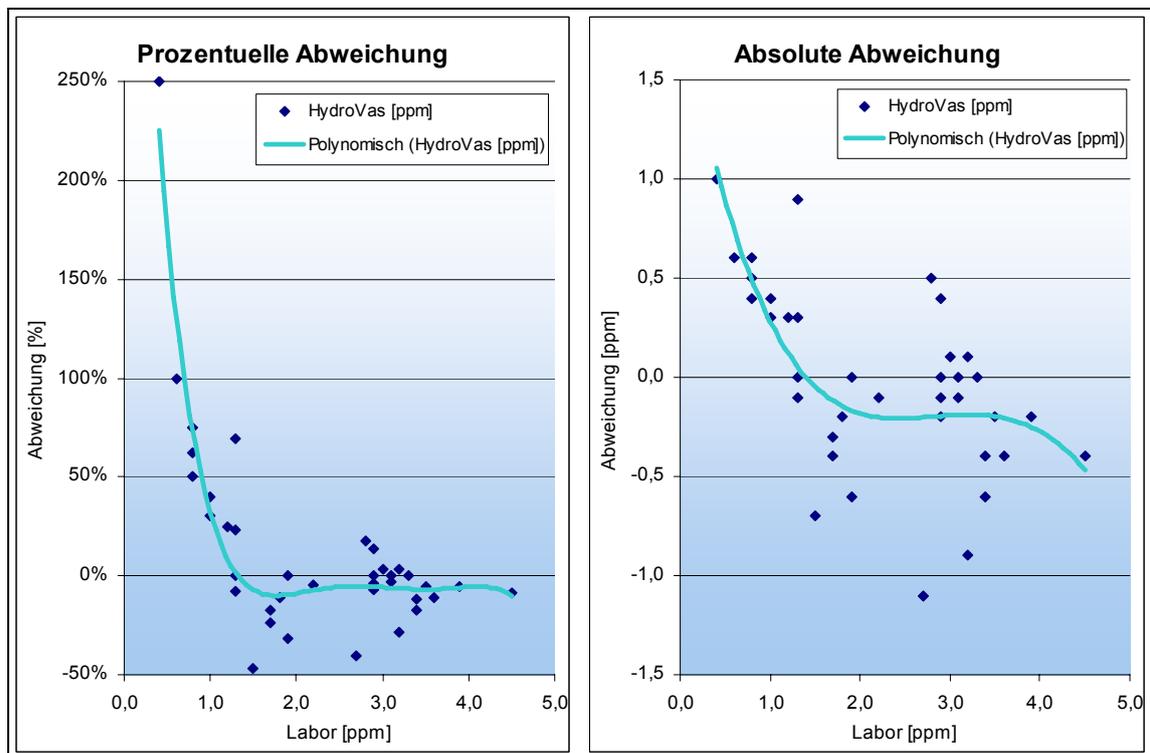


Abbildung 4–12: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für K - Marken

4.2.4 N - Marken

Abbildung 4–13 und Abbildung 4–14 zeigen die Ergebnisse der Auswertungen für N - Marken (Nichtrostende Chromstähle).

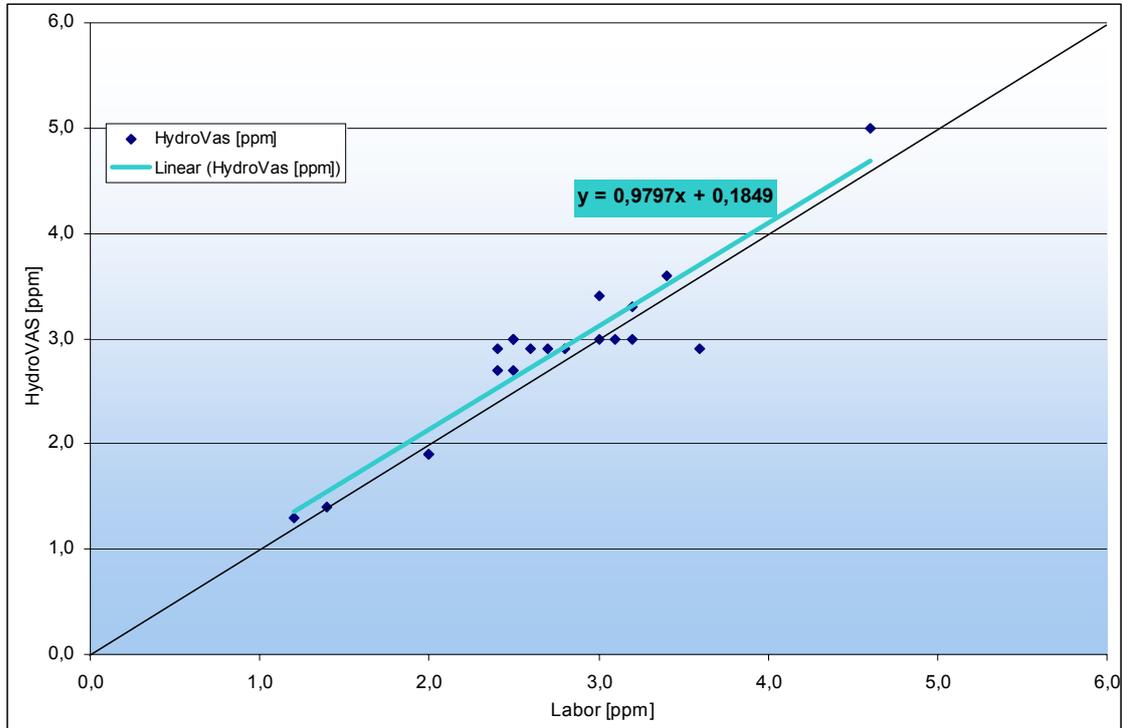


Abbildung 4–13: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für N - Marken

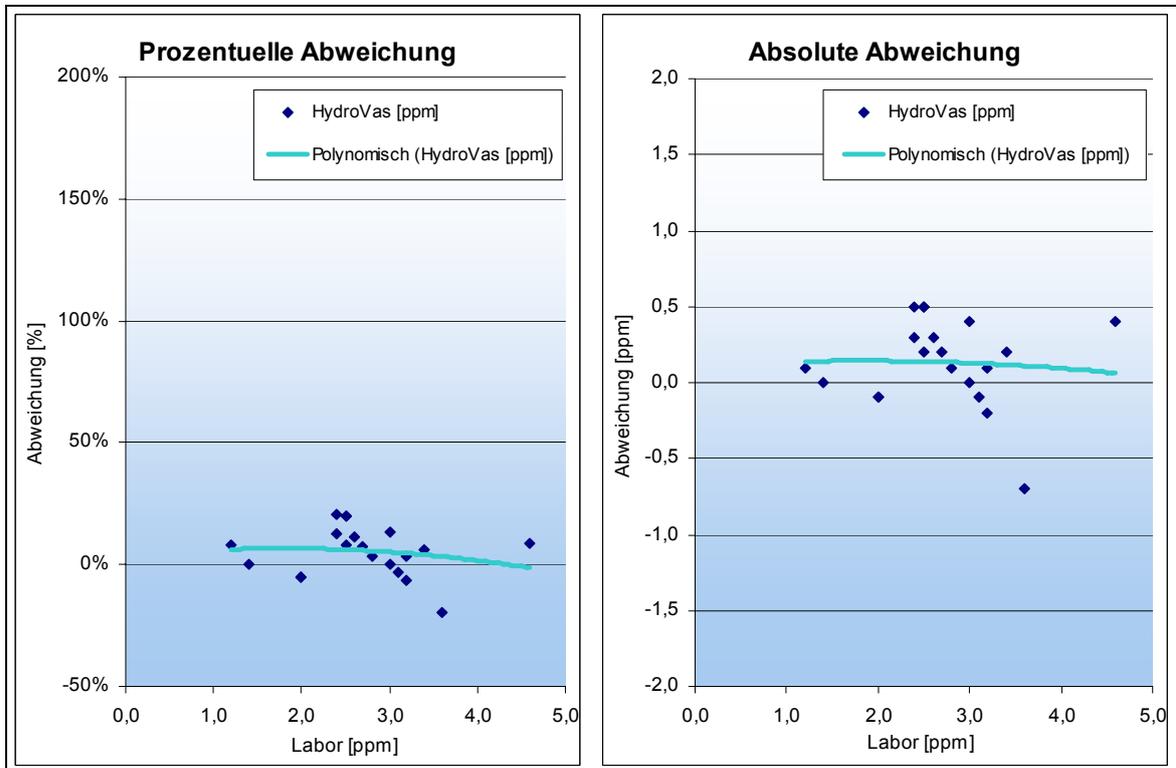


Abbildung 4–14: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für N - Marken

4.2.5 P - Marken

Abbildung 4–15 und Abbildung 4–16 zeigen die Ergebnisse der Auswertungen für P - Marken (Physikalische Stähle).

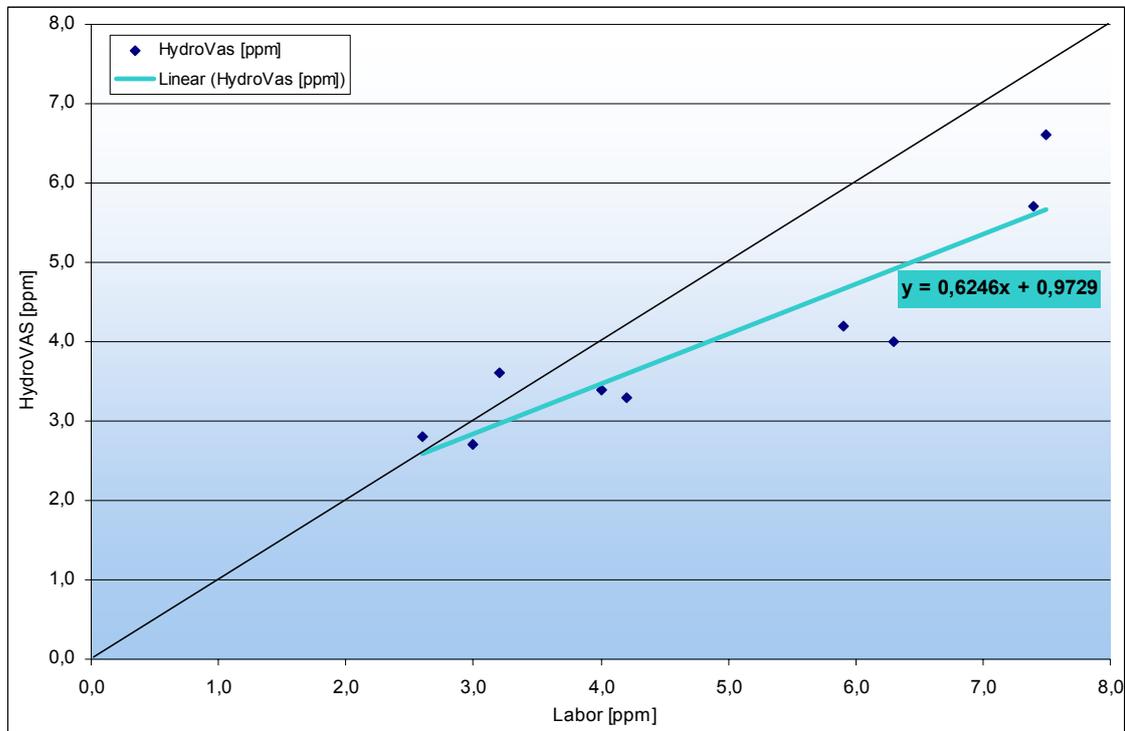


Abbildung 4–15: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für P - Marken

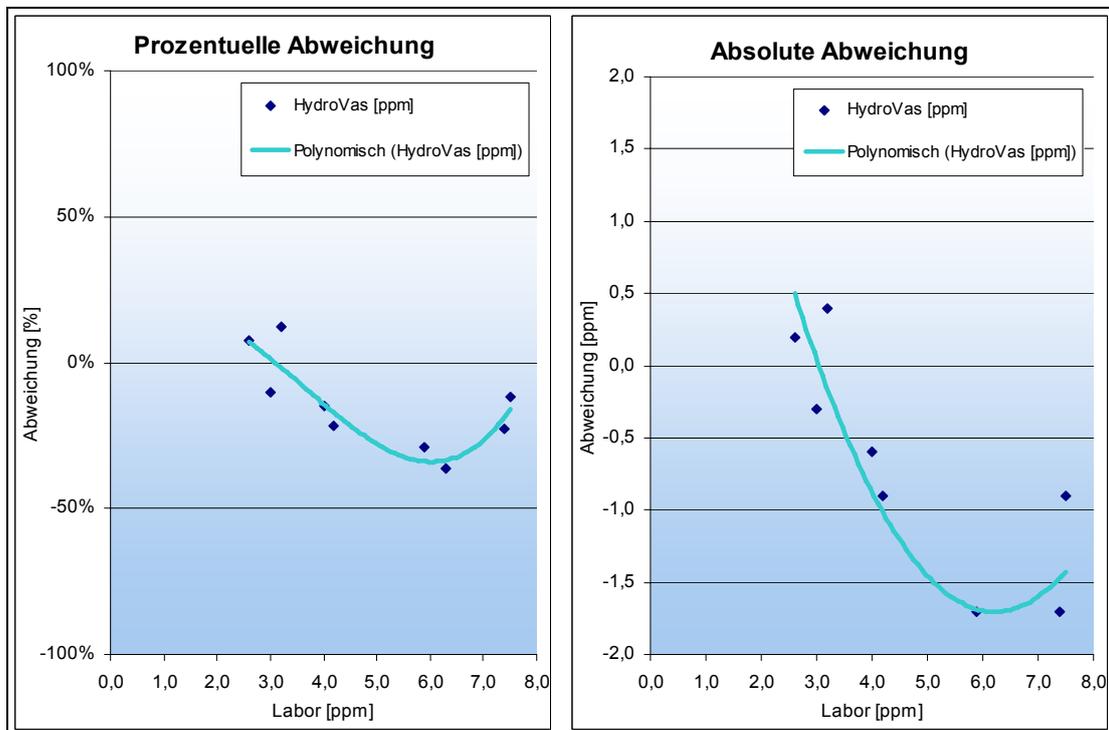


Abbildung 4–16: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für P - Marken

4.2.6 Zusammenstellung aller untersuchten Marken

Eine Zusammenfassung der Bereiche der Übereinstimmung bzw. Abweichung der HydroVAS-Werte von den Laborwerten, aller in den **Kapiteln 4.2.1 bis 4.2.5** analysierten Werkmarken ergibt das in **Abbildung 4–17** aufgezeigte Diagramm. **Tabelle 4-5** zeigt zusätzlich die numerischen Werte zum behandelten Diagramm. Der Übereinstimmungsbereich ist so definiert, dass eine maximale Abweichung der zu verifizierenden HydroVAS-Werte von 10% von den Laborwerten, bezogen auf die Trendlinie, erlaubt ist. Zur besseren Veranschaulichung ist für jede Markengruppe auch der Bereich in dem Wasserstoffwerte aufgenommen worden sind aufgeführt, also das Messspektrum bezogen auf die Laborergebnisse. Zu beachten ist bei diesen Darstellungen, dass der Prozesstemperatureinfluss für die vorliegenden Daten nicht berücksichtigt worden ist.

Es zeigt sich generell, dass im Bereich niedriger Wasserstoffgehalte die HydroVAS-Werte über den Laborergebnissen liegen und im Bereich hoher Wasserstoffgehalte das Gegenteil der Fall ist, was auch sehr gut aus **Abbildung 4–7 bis Abbildung 4–16** ersichtlich ist. Für K und N - Marken zeigen sich recht gute Übereinstimmungen, hingegen für P-Marken relativ schlechte. Bei den P-Marken ist zu beachten, dass nur relativ wenige Messwerte zur Verfügung standen und sich somit keine statistisch abgesicherte Aussage treffen lässt.

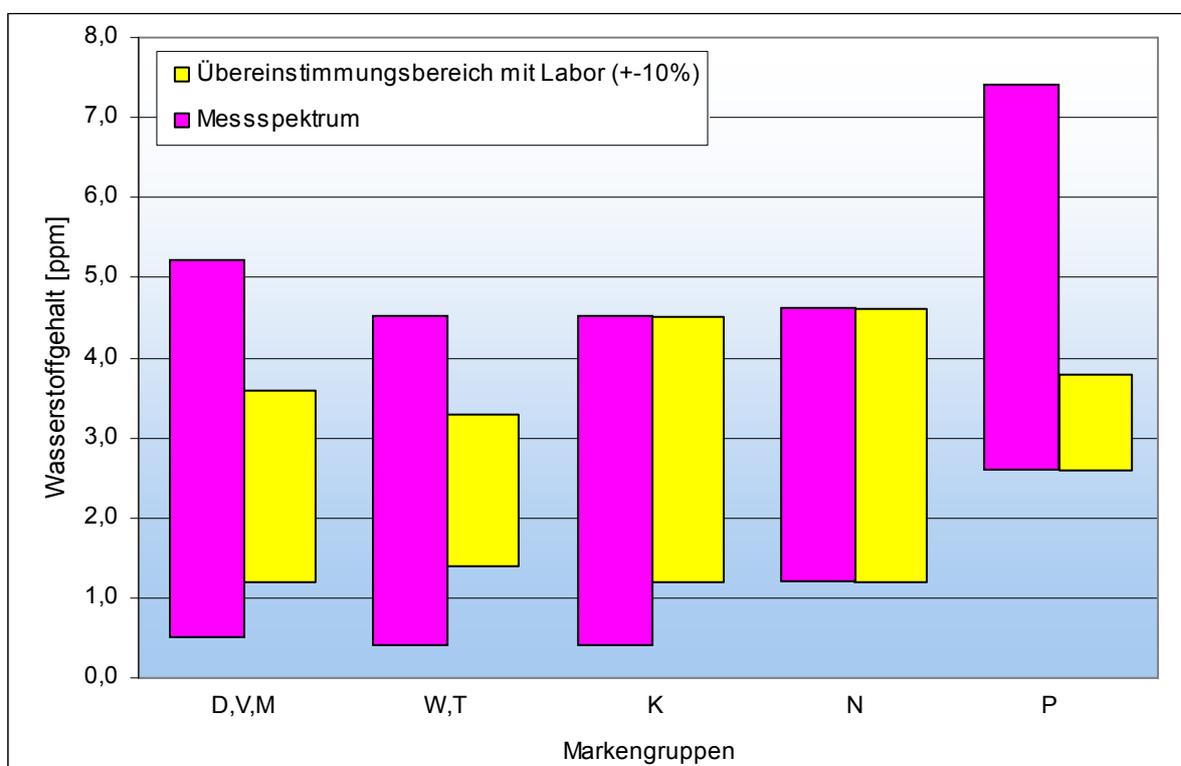


Abbildung 4–17: Übereinstimmungsbereiche von HydroVAS und Labor – maximale Abweichung 10%

Gruppe	Übereinstimmung [ppm]			Messspektrum [ppm]		
	von	bis	Bereichsgröße	von	bis	Bereichsgröße
D,V,M	1,2	3,6	2,4	0,5	5,2	4,7
W,T	1,4	3,3	1,9	0,4	4,5	4,1
K	1,2	4,5	3,3	0,4	4,5	4,1
N	1,2	4,6	3,4	1,2	4,6	3,4
P	2,6	3,8	1,2	2,6	7,5	4,9

Tabelle 4-5: Übereinstimmungsbereich von Labor und HydroVAS

4.3 Überprüfung der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle mittels Prüfgasen

Die Ergebnisse aus **Kapitel 4.2** zeigen, dass die HydroVAS-Messung besonders im unteren und oberen Bereich des Messspektrums größere Abweichungen zu den Laborwerten aufweist. Im Bereich unter 1,3ppm und über etwa 3,5ppm überschreiten die Abweichungen den selbst gesetzten Grenzwert von 10%, dazwischen stimmen die Ergebnisse relativ gut überein. Es ist auch festzustellen, dass die Abschweifungen vom Soll-Wert, mit zunehmender Entfernung vom Übereinstimmungsbereich größer werden.

Es stellt sich dadurch die Frage, in welchen Grenzen der Wärmeleitfähigkeitsdetektor dem Sieverts'schen Quadratwurzelgesetz folgt. Zur Überprüfung wurde, unter Zuhilfenahme von verschiedenen Stickstoff-Prüfgasen mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt, der Messbereich von 0,75 bis 9,09ppm auf seine Genauigkeit überprüft.

Für die vorhandenen Prüfgase wurde nach dem Sieverts'schen Quadratwurzelgesetz der Wasserstoffgehalt, also das Soll-Ergebnis, in ppm nach **Gleichung (4.3)** berechnet.

Der Aktivitätskoeffizient f_h wurde mit einem Wert von 1,0 angenommen (keine Legierungselemente, die die Aktivität beeinflussen) und die Gleichgewichtskonstante nach **Gleichung (4.1)** für eine Temperatur von 1535°C ermittelt.

Da es sich um ein offenes System handelt, also ein Gesamtdruck von 1atm vorherrscht, beträgt der Partialdruck des Wasserstoffes ein Hundertstel des Wasserstoffgehaltes in Volumsprozent des Prüfgases.

$$[H_{\text{ppm}}] = \frac{K_h}{f_h} \cdot \sqrt{\frac{H_{\text{Eichgas}} [\text{Vol} - \%]}{100}} \cdot 10^4 = \frac{0,00234}{1} \cdot \sqrt{\frac{H_{\text{Eichgas}} [\text{Vol} - \%]}{100}} \cdot 10^4 \quad (4.3)$$

Abbildung 4-18 zeigt ein Wiederfindungsdiagramm, welches den vorhandenen Soll-Wasserstoffgehalt des Prüfgases laut Sieverts'schem Quadratwurzelgesetz mit dem gemessenen Wasserstoffgehalt vergleicht. Mit Hilfe der Gleichung der Regressionsgerade lässt sich nun der Wärmeleitfähigkeitsdetektor des HydroVAS-Systems auf seine Messgenauigkeit

überprüfen. Es zeigt sich zuerst eine Ordinatendifferenz von 0,27ppm, welche sich aufgrund der Annahmen für die theoretische Berechnung ergeben könnte. Die Steigung der Regressionsgerade zeigt, dass eine Abweichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors vom theoretischen Soll-Verlauf nur minimal vorhanden ist. Bei genauerer Betrachtung zeigen sich aber für den Bereich geringer Wasserstoffgehalte Unregelmäßigkeiten.

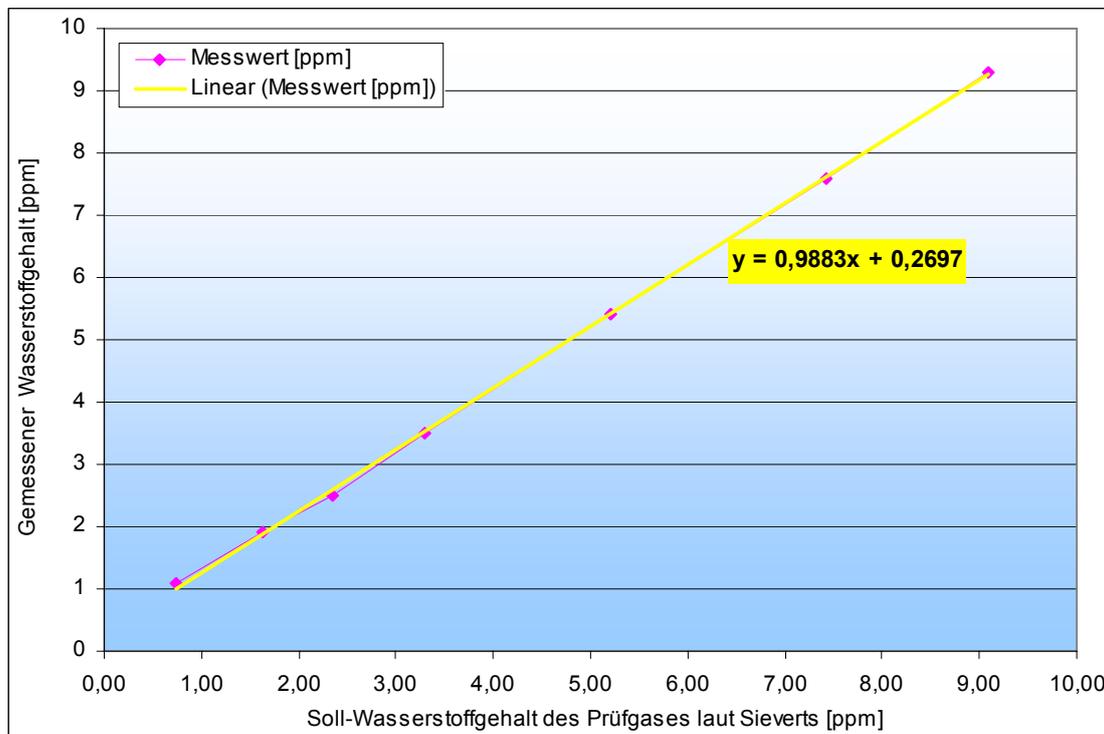


Abbildung 4–18: Gegenüberstellung der Messergebnisse und der Prüfgase

Abbildung 4–19 gibt die Gegenüberstellung der HydroVAS-Messergebnisse in ppm für den Standarddurchfluss mit den vorhandenen Wasserstoffgehalt des Prüfgases in Volumsprozent wieder. Es zeigt sich, dass die gemessene Kurve dem Sieverts'schen Quadratwurzelgesetz bis hin zu einem Wasserstoffgehalt von etwa 2,0ppm relativ gut folgt. In der Detailansicht zeigt sich das für geringere Wasserstoffgehalte die Abweichung vom Soll-Ergebnis zunimmt. Die Messergebnisse liegen hier weiter über den Soll-Werten als bei den Ergebnissen für höhere Wasserstoffgehalte. Je niedriger der Wasserstoffgehalt wird, desto höher wird die Abweichung. Dies bestätigt die Beobachtungen aus **Kapitel 4.2**, wo mittels Betriebsmessungen festgestellt wurde, dass die HydroVAS-Ergebnisse bei niedrigem Wasserstoffgehalt über den Laborergebnissen liegen.

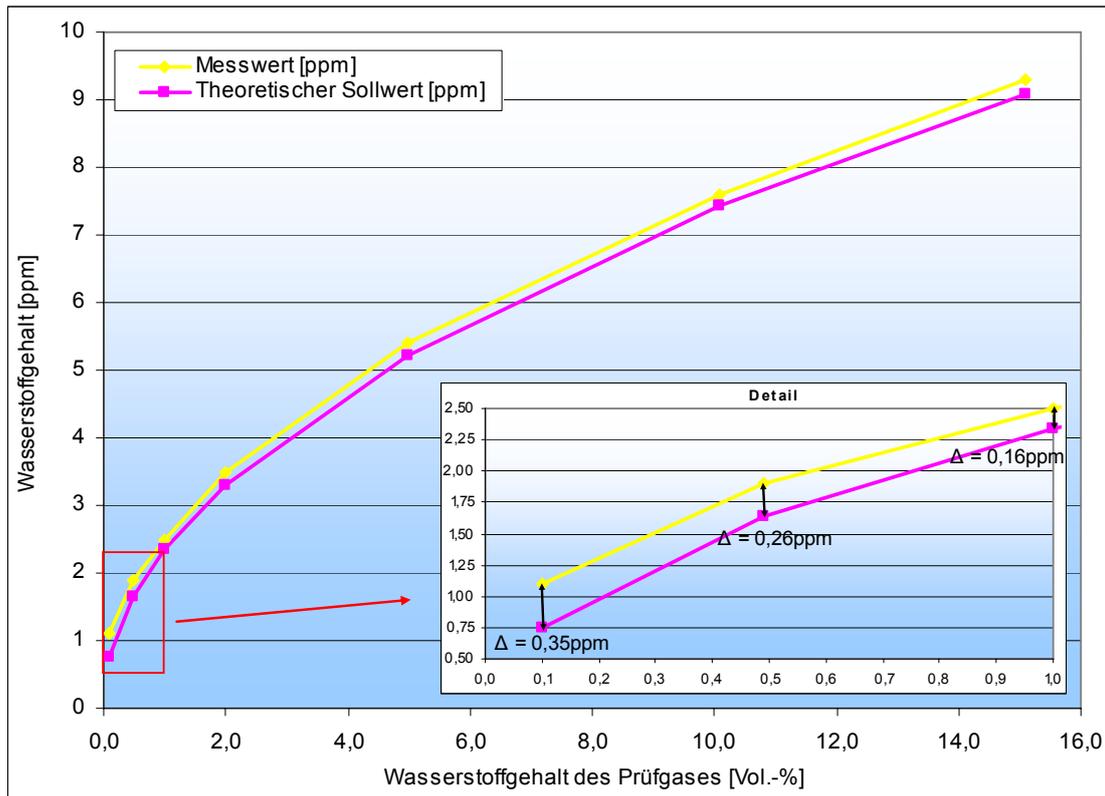


Abbildung 4-19: Prüfgaskurve für den Standardgasdurchfluss

Abbildung 4-20 soll die Abweichung im niedrigen Wasserstoffbereich noch einmal etwas deutlicher aufzeigen. Deshalb ist hier die prozentuelle Abweichung des Prüfgasmesswertes vom theoretischen Soll-Wert über dem Wasserstoffgehalt des Prüfgases aufgetragen.

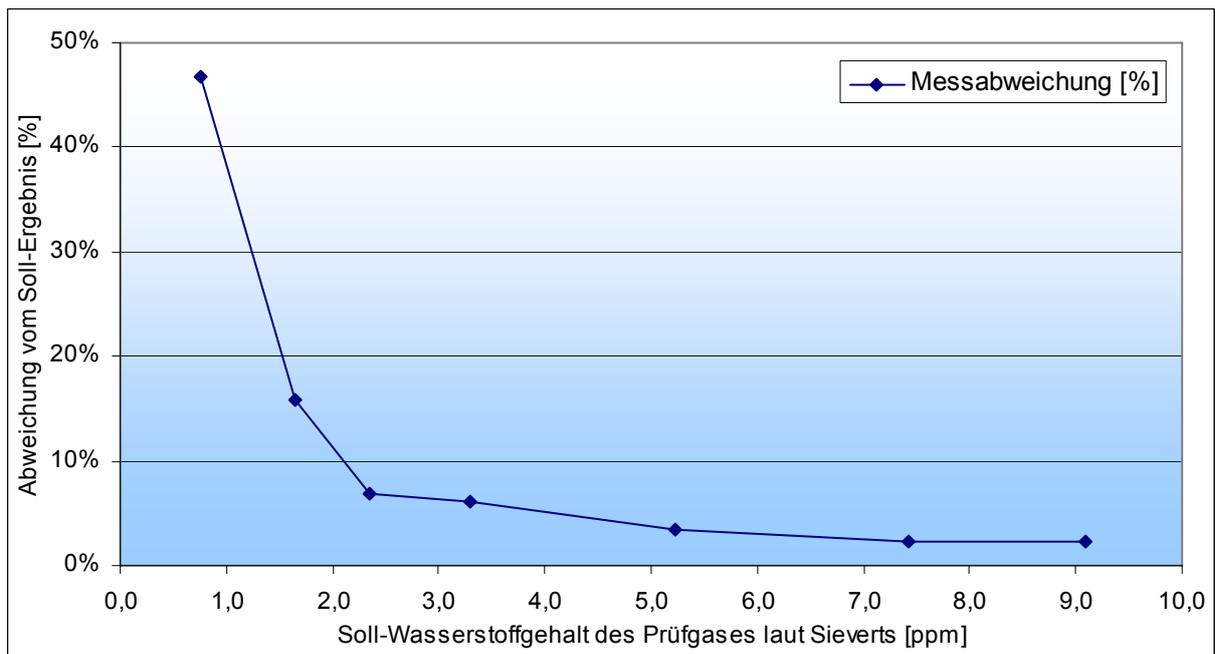


Abbildung 4-20: Prozentuelle Messabweichung von den Prüfgasen

Es stellt sich heraus, dass der Wärmeleitfähigkeitsdetektor im Bereich von etwa 2,0ppm aufwärts relativ gute Ergebnisse liefert, die dem tatsächlich vorhandenen Wasserstoffgehalt in den Prüfgasen sehr gut entsprechen. Für Werte unter diesem Bereich steigt die prozentuelle Abweichung mit niedriger werdendem Wasserstoffgehalt rapide an.

Mit Hilfe dieses Ergebnisses kann ein direkter Vergleich mit den festgestellten prozentuellen Abweichungen für die einzelnen Bereiche der Markengruppen laut dem **Kapitel 4.2** durchgeführt werden und dadurch eine Umlegung des Ergebnisses der Prüfgastests auf Betriebsergebnisse vorgenommen werden.

Die **Abbildung 4–21** stellt die festgestellten prozentuellen Abweichungen zwischen der Labormethode und dem HydroVAS-System mit denen des Prüfgastests gegenüber. Es ist hierbei zu beachten, dass es sich bezüglich der aufgeführten Markengruppen lediglich um Trendlinien handelt, die keine exakten Werte wiedergeben, sondern nur einen groben Vergleich bieten sollen. Die Markengruppen N400, N700 und P553, P556 sind in der Darstellung nicht vertreten, da nur wenige bzw. keine Messergebnisse für niedrige Wasserstoffgehalte vorliegen. Aufgrund dieser Darstellung lassen sich die festgestellten Differenzen zwischen der Labormethode und den HydroVAS-Ergebnissen für niedrige Wasserstoffgehalte mit der bewiesenen Abweichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors im niedrigen Wasserstoffbereich erklären.

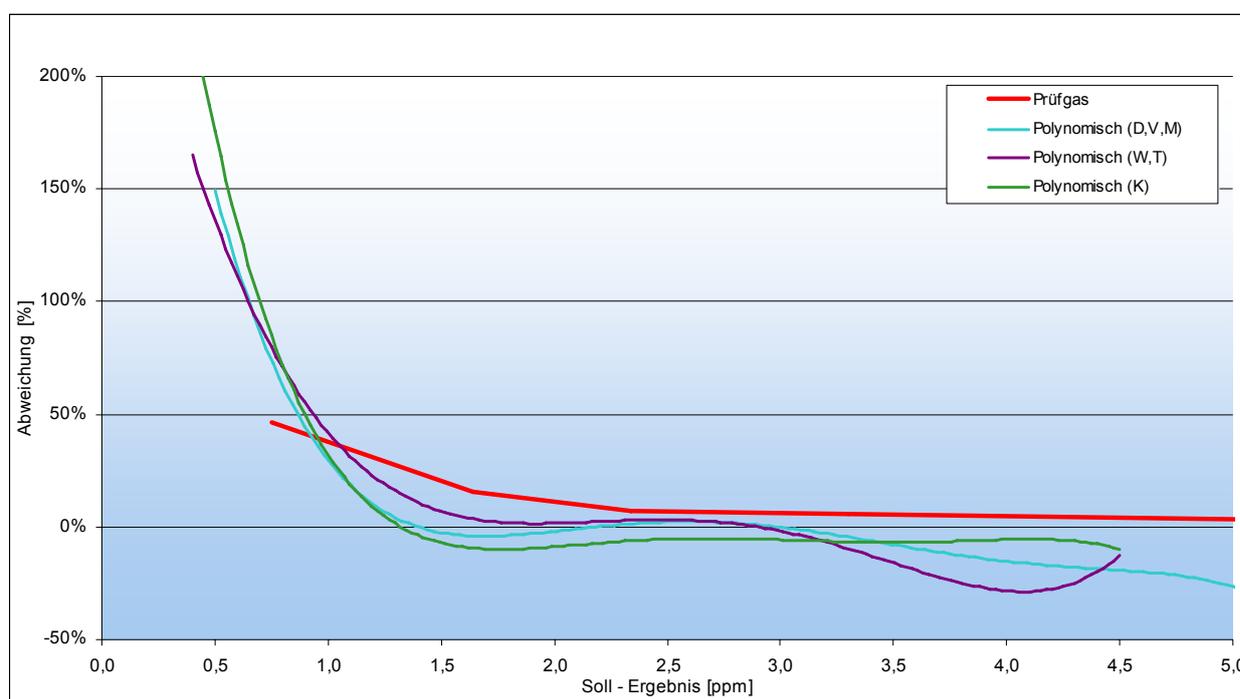


Abbildung 4–21: Vergleich zwischen Betriebsergebnissen und Prüfgastests

Der Vergleich zwischen den Markengruppen und dem Prüfgastest liefert zwar keine perfekte Übereinstimmung, aber ein gleicher Trend ist feststellbar, nämlich der rapide Anstieg in den Messdifferenzen für niedrige Wasserstoffgehalte.

Die Messabweichungen zwischen HydroVAS und Labor ab einem Wasserstoffgehalt von etwa 4,0ppm aufwärts sind hingegen nicht mit den Prüfgastests erklärbar. Die Messgenauigkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors in diesem Bereich ist aber bestätigt und die Ursache in den festgestellten Differenzen ist an anderer Stelle zu suchen.

Mögliche Ansätze für weitere Fehlerursachen können sein:

- Ein eventuell vorhandener Fehler in der Probenahme- bzw. Messkette bei der Labormethode für hohe Wasserstoffgehalte.
- Ungültigkeit der Wirkparameter, welche für den HydroVAS-Rechenalgorithmus zum Einsatz kommen, für hohe Wasserstoffgehalte.
- Fehlereinfluss in den Wirkparametern, durch die Nichtberücksichtigung deren gegenseitiger Beeinflussung, bei relativ hohen Gehalten an Legierungselementen wie Cr, Mn, ...

4.4 Reproduzierbarkeitsversuche

4.4.1 Reproduzierbarkeit von HydroVAS

Um die Reproduzierbarkeit der HydroVAS-Messung zu bestätigen, wurden insgesamt zwei Versuche durchgeführt. Vorgabe war es, innerhalb kürzester Zeit so viele Messungen wie möglich durchzuführen. Da die Versuche im laufenden Betrieb stattfanden war die zur Verfügung stehende Zeit für die Versuchsdurchführung relativ beschränkt.

Um hinsichtlich der Eintauchtiefe und des Eintauchwinkels konstante Bedingungen für alle Messungen zu gewährleisten wurde im Vorfeld ein höhen- und winkelverstellbares Stativ zur Auflage der Messlanze angefertigt. Das Stativ, welches eventuelle Einflüsse auf das Ergebnis durch diese beiden Faktoren ausschließen sollte, ist während eines Messeinsatzes in **Abbildung 4–22** dargestellt.



Abbildung 4–22: HydroVAS-Messung mit Stativ

4.4.1.1 Versuch 1

Die Messergebnisse und ihre zeitliche Abfolge für den ersten Versuch sind in **Tabelle 4-6** aufgeführt. Zwischen jeder Messung wurde kurzzeitig gespült, um die Krustenbildung der Schlacke in der Pfanne zu verhindern, welche zu Problemen beim Eintauchen der HydroVAS-Sonde führen würde. Es stellte sich relativ schnell heraus dass die Verwendung des Stativs praktisch nicht möglich ist, weil die Sonde wegen des Auftriebes in die Schmelze hineingedrückt

werden muss, dieser Vorgang aber mit dem Stativ nur schwer durchführbar ist. Aus diesem Grund wurde es ab der dritten Messung nicht weiter verwendet.

Nr.	HydroVAS-Messung			Stativ verwendet
	von [min]	bis [min]	Ergebnis [ppm]	
1	00:00	00:56	4,0	Ja
2	05:41	06:37	4,2	Ja
3	08:27	09:26	5,0	Ja
4	14:17	15:10	4,9	Nein
5	18:22	19:13	4,2	Nein
6	23:35	24:33	4,1	Nein
7	26:44	27:39	4,1	Nein
8	29:26	30:10	4,1	Nein

Temperatur ca. 15min vor Versuchsbeginn: 1418°C

Tabelle 4-6: Ergebnisse – Reproduzierbarkeitsversuch 1

Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse findet sich in **Abbildung 4–23** wieder.

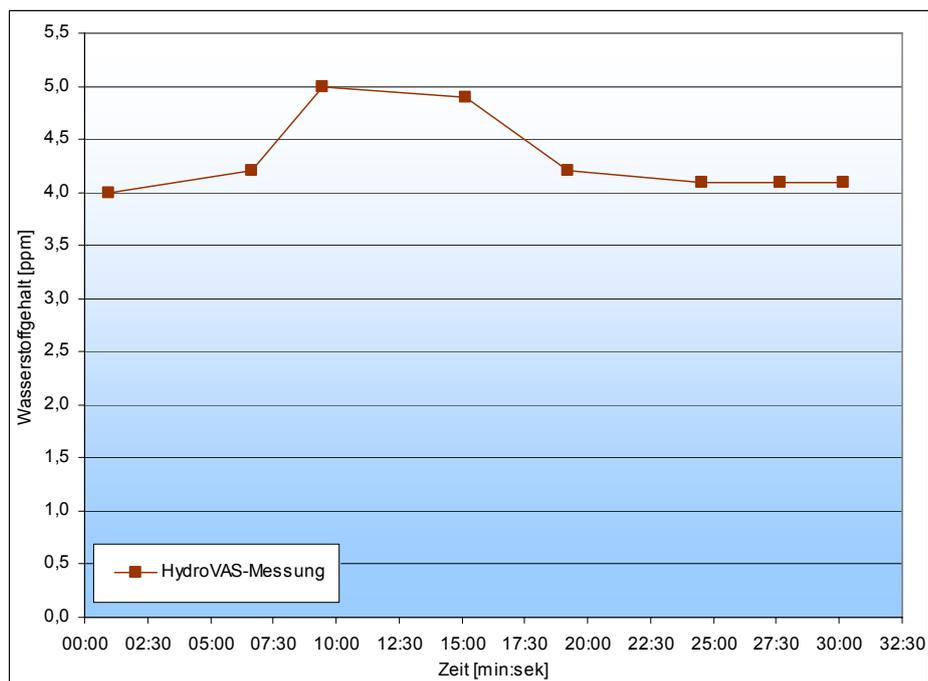


Abbildung 4–23: Reproduzierbarkeit von HydroVAS - Versuch 1

Während des Versuches stellte sich heraus, dass eine relativ dicke Schlackenschicht – laut Schätzungen etwa 50 cm - in der Pfanne vorhanden war. Somit konnte nicht hundertprozentig sichergestellt werden, ob der Kopf der Sonde überhaupt tief genug in die Schmelze eingedrungen war oder ob eine Messung in der Schlackenschicht erfolgt ist. Mit dieser

Begründung lassen sich auch die Ausreißer bei den Messungen Nr.3 und Nr.4 erklären. Eine fundierte Abklärung dieser Tatsache stellte sich aber im Nachhinein als unmöglich heraus. Auch eine nachträgliche Betrachtung der verwendeten Sonden, wie sie in **Abbildung 4–24** aufgeführt sind, zeigt nur, dass die Eintauchtiefen nicht konstant waren.

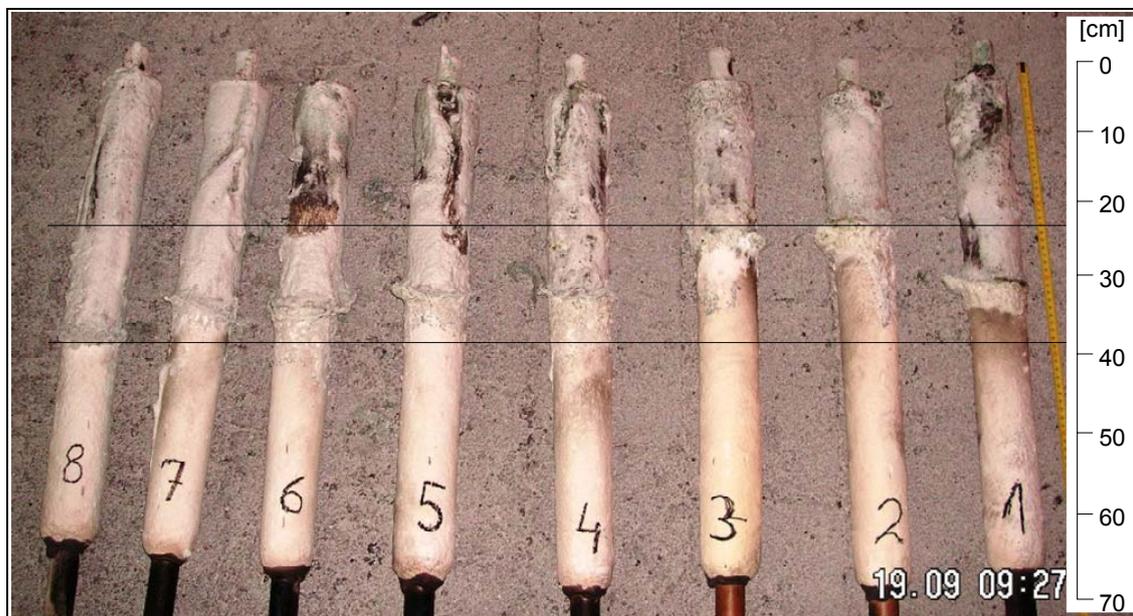


Abbildung 4–24: Eintauchtiefen der Sonden - Versuch 1

Bezüglich der Reproduzierbarkeit des HydroVAS-Systems lassen sich also laut diesem Versuch keine klaren Aussagen treffen. Doch zeigte er eine neue mögliche Fehlerquelle auf, nämlich die Messung des Wasserstoffgehaltes der Schlacke anstatt des Stahlbades bei hohen Schlackendicken (siehe **Kapitel 4.7.2**).

Aus diesem Grund wurde der Versuch - wie im nachfolgenden **Kapitel 4.4.1.2** beschrieben - wiederholt.

4.4.1.2 Versuch 2

Prinzipiell wurde der zweite Versuch genau wie der erste durchgeführt, nur mit der Abänderung, dass kein Stativ zur Anwendung kam und eine Schmelze mit geringer Schlackendicke herangezogen wurde. Es kam auch nicht zu einer so starken Krustenbildung wie beim ersten Mal, so dass nur vor der ersten und dritten Messung gespült wurde. Zwei Temperaturen sind dokumentiert worden, eine vor und eine nach dem Versuch.

Die Messergebnisse und Ihre zeitliche Abfolge für den ersten Versuch sind in **Tabelle 4-7** aufgeführt und die graphische Darstellung dieser Ergebnisse findet sich in **Abbildung 4–25** wieder. Da kein Stativ zur Anwendung kam, ist besonderes Augenmerk auf die Eintauchtiefe und den Eintauchwinkel und vor allem auf deren Konstanthaltung während der Messung

gefallen. Diese Parameter wurden alle sehr konstant eingehalten, soweit sich dies mit freiem Auge beurteilen lässt.

HydroVAS-Messung			
Nr.	von [min]	bis [min]	Ergebnis [ppm]
1	04:41	05:31	2,7
2	07:37	08:22	2,7
3	10:24	11:18	2,7
4	12:23	13:20	2,6
5	14:27	15:23	2,6
6	16:26	17:21	2,6

Temperatur		
Nr.	Zeit [min]	Ergebnis [°C]
1	00:00	1638
2	20:32	1583

Tabelle 4-7: Ergebnisse – Reproduzierbarkeitsversuch 2

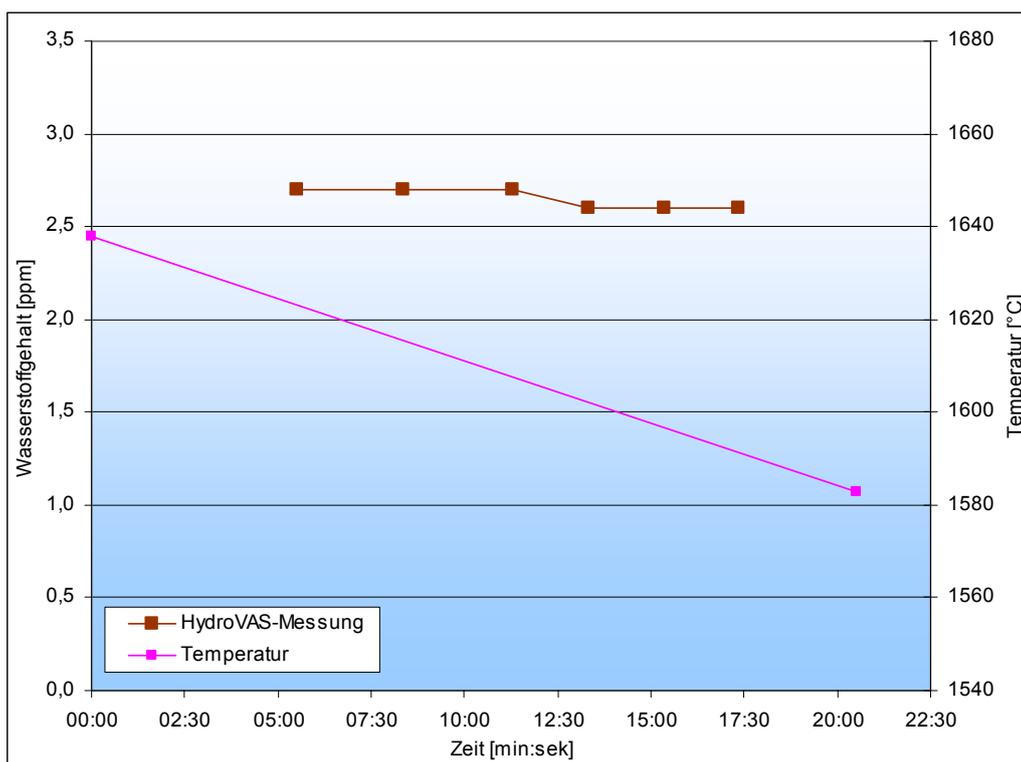


Abbildung 4-25: Reproduzierbarkeit von HydroVAS - Versuch 2

Wie den obigen Ausführungen zu entnehmen ist, ergaben alle sechs Messungen ein sehr konstantes Ergebnis. Auch die Beurteilung der Eintauchtiefen durch eine Betrachtung der verwendeten Sonden im Nachhinein, wie in **Abbildung 4-26** aufgeführt, zeigt dass die Sonde konstant tief in das Bad getaucht worden ist.

4.4.2.1 Hohe Wasserstoffgehalte

Auf Basis, des in **Abbildung 4–27** aufgeführten Versuchsplanes und des dazugehörigen Versuchsprotokolls, wurde die Reproduzierbarkeitsüberprüfung der Labormethode für hohe Wasserstoffgehalte durchgeführt:

Nach Messung von Temperatur und Wasserstoffgehalt der Schmelze mittels HydroVAS wurden insgesamt 4 Probenlöffel aus der Schmelze gezogen.

Aus den Probelöffeln wurden so viele Laborproben wie möglich entnommen. Nach deren Entnahme wurden diese im Wasser abgeschreckt und anschließend durch Tiefrieren in flüssigem Stickstoff konserviert. Für alle Teilschritte wurden die einzelnen Zeitpunkte dokumentiert, um im Nachhinein einen Verlauf des im Labor ermittelten Wasserstoffgehaltes über der Versuchszeit darstellen zu können. Die Auswertung im Labor erfolgte mittels dem Messgeräts „Eltra-H500“, wie im **Kapitel 3.2.2** beschrieben.

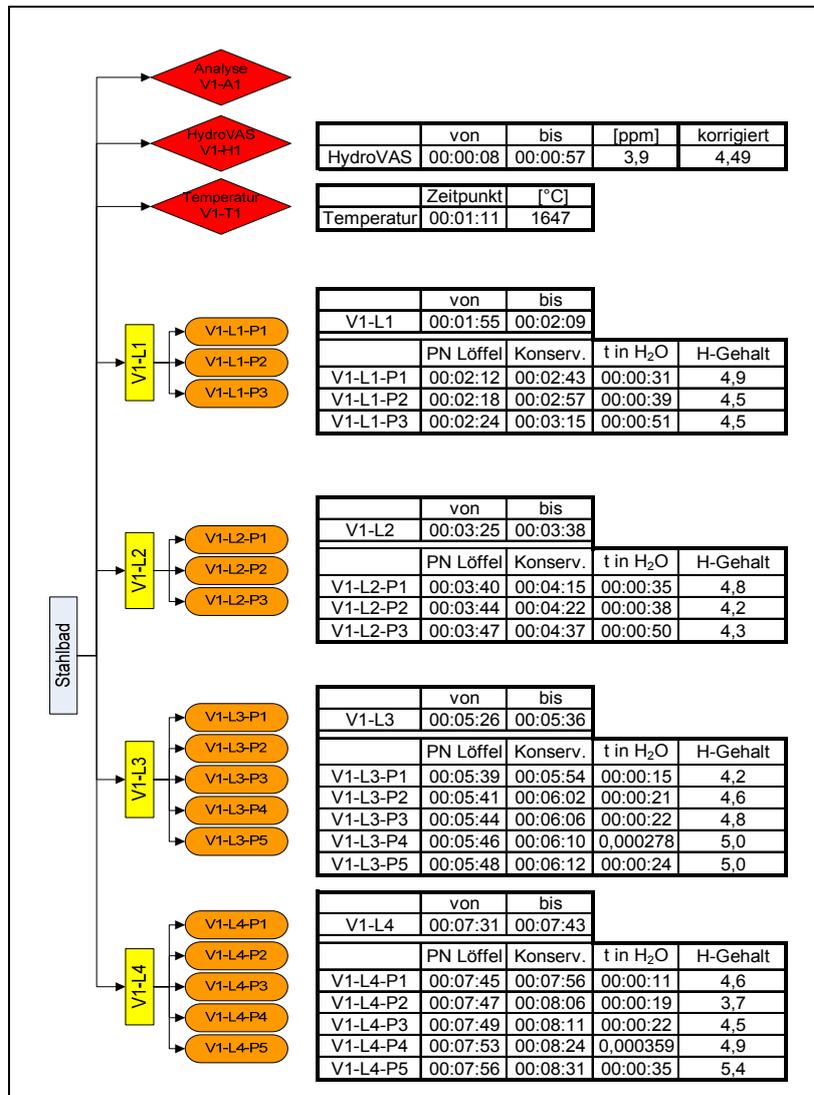


Abbildung 4–27: Versuchsprotokoll - Hohe H₂-Gehalte (V1)

Die Standardabweichung der Wasserstoffwerte im Gesamtversuch berechnet nach **Gleichung (4.4)** beträgt 0,405ppm.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_j - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.4)$$

In **Abbildung 4–28** sind die Analysenergebnisse aller Proben in einem Zeitdiagramm aufgeführt. Jede der vier Datenreihen stellt einen aus dem Stahlbad entnommenen Probenlöffel dar. Der zu Beginn des Versuches ermittelte HydroVAS-Wert liegt leicht unter dem Gesamttrend im Versuch, was mit dem Ergebnis aus **Kapitel 4.2.2** übereinstimmt. Die Wasserstofftrendlinie steigt im Gesamtversuch leicht an, was aber aufgrund der relativ hohen Streuung der Laborwerte keinen sicheren Rückschluss auf einen Anstieg des Wasserstoffgehaltes im Bad zulässt.

Die Schwankungen der einzelnen Wasserstoffwerte laut den Laboranalysen zeigen sich im Gegensatz zu jenen der HydroVAS-Messung aus **Kapitel 4.4.1** doch als relativ hoch. Hierbei ist aber die Genauigkeit des Analysengerätes von +/- 0,3 ppm zu berücksichtigen

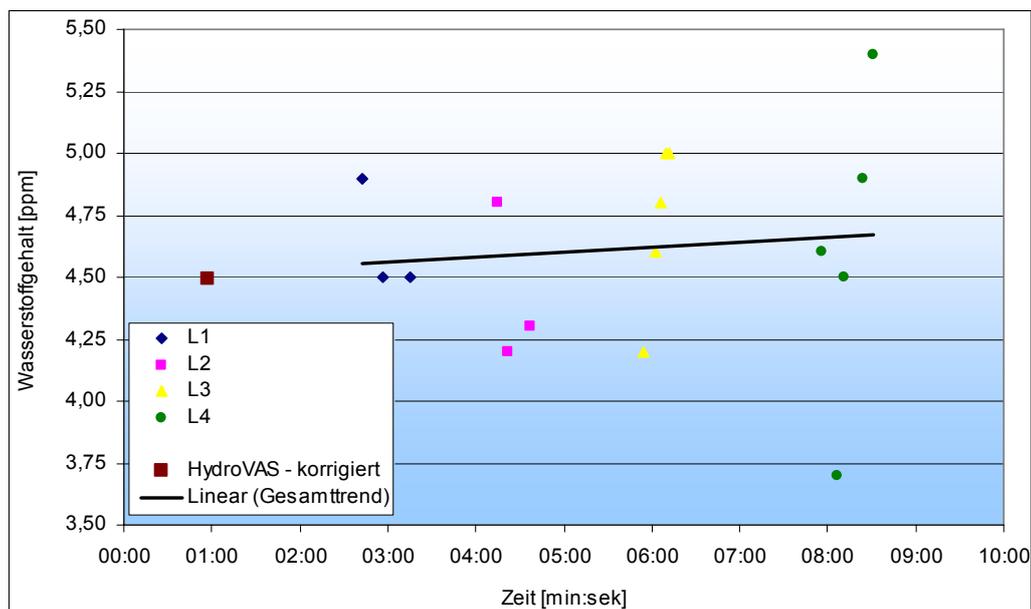


Abbildung 4–28: Zeitverlauf - Hohe H₂-Gehalte (V1)

Abbildung 4–29 zeigt die arithmetischen Mittelwerte je Probenlöffel für den gesamten Versuch. Zusätzlich sind mittels Fehlerindikatoren die Standardabweichungen je Löffel aufgetragen. Alle Mittelwerte liegen innerhalb der Standardabweichung und auch die HydroVAS-Messung liegt innerhalb dieses Intervalls.

Unter anderem stellte sich die Frage, ob je Probenlöffel eine Änderung des Wasserstoffgehaltes in den daraus gezogenen Proben durch Wechselwirkung mit der Umgebung im Verlauf der Zeit

feststellbar ist. Dadurch könnte ein Einfluss auf die Probenahmereproduzierbarkeit offen gelegt werden. Dieses Thema ist in **Abbildung 4–30** behandelt. Hierbei sind als Zeitpunkte der einzelnen Wasserstoffwerte jene der Konservierung im flüssigen Stickstoff aufgetragen.

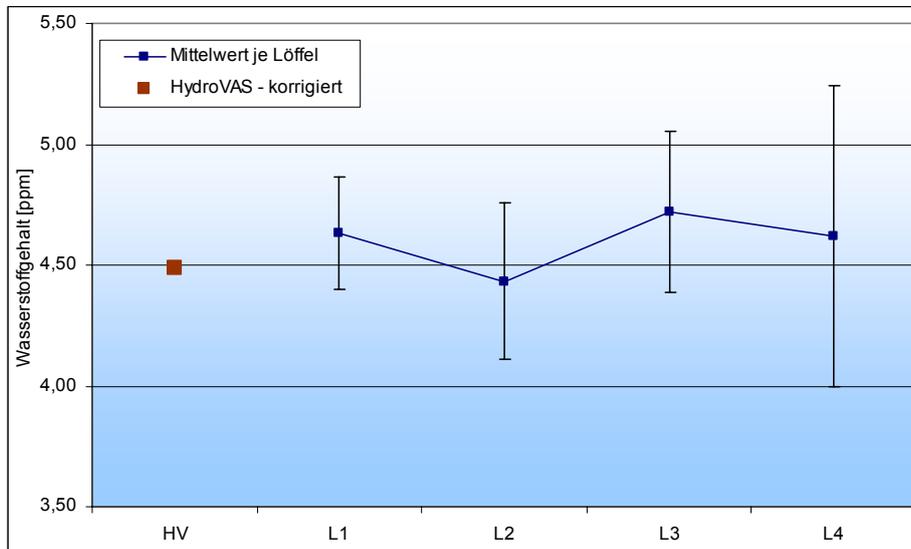


Abbildung 4–29: Gesamttrend - Hohe H_2 -Gehalte (V1)

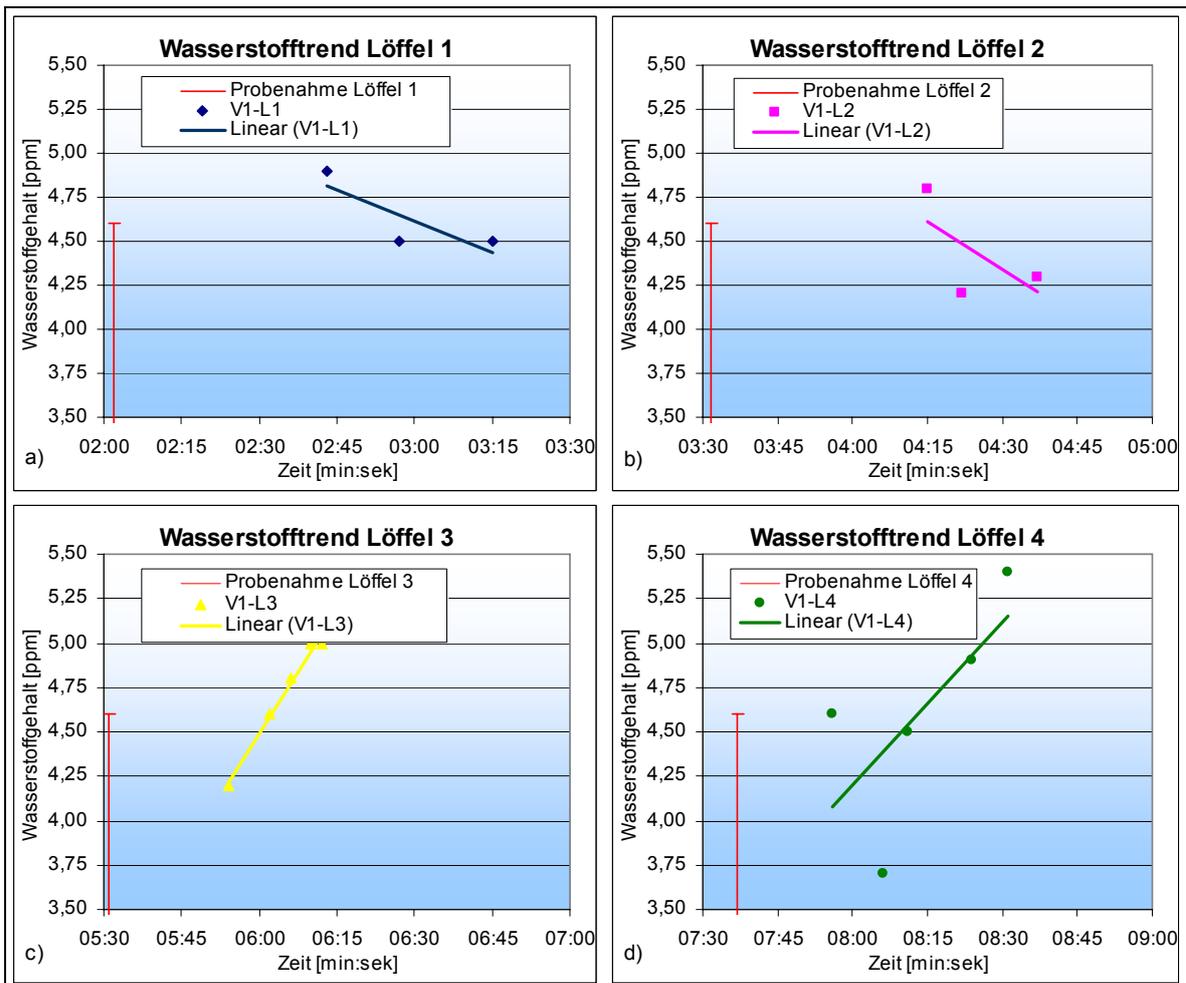


Abbildung 4–30: Trend je Probenlöffel - Hohe H_2 -Gehalte (V1)

Es zeigt sich kein einheitlicher Trend je Probenlöffel. Es scheint eher so, als ob die Wasserstoffwerte wahllos streuen. Eine klare Abklärung bzw. Aussage zu dieser Thematik lässt sich mit den vorhandenen Daten nicht treffen.

Dieselben Daten sind in **Abbildung 4–31** über der Dauer von der Entnahme des Löffels aus der Pfanne bis zum Probenziehen aus dem Probenlöffel aufgeführt. Auch hier lässt sich kein klarer Trend feststellen.

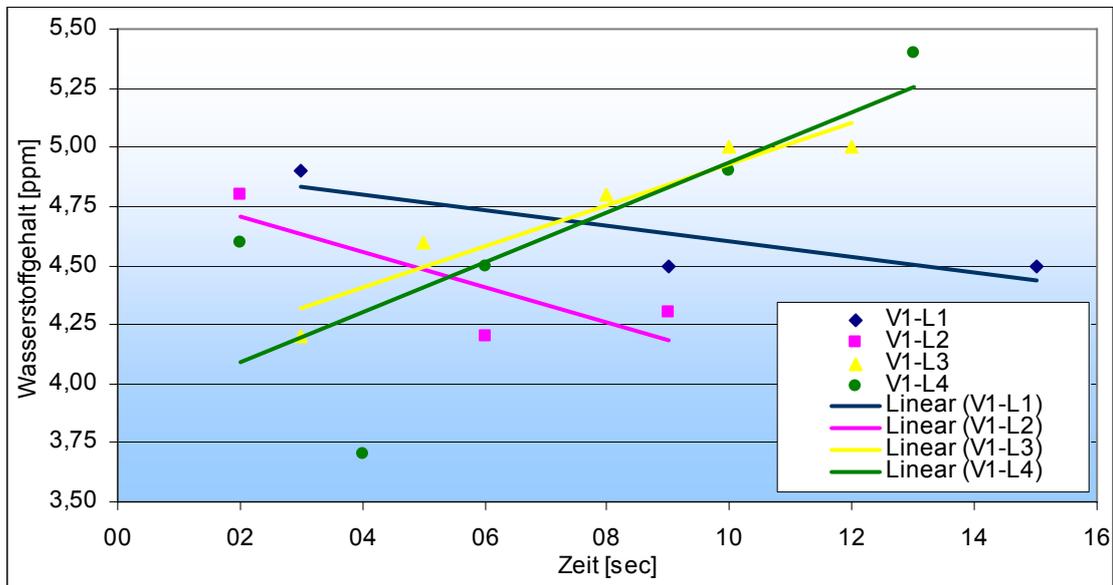


Abbildung 4–31: Trend über Probenahmezeit aus Probenlöffel - Hohe H_2 -Gehalte (V1)

Ein eventueller Einfluss auf das Ergebnis der Laboranalysen durch die Verweildauer im Abschreckbecken, das mit Wasser gefüllt ist, lässt sich durch **Abbildung 4–32** ausschließen. Hierbei wurde für jede Probe die jeweilige Aufenthaltsdauer im Wasser gestoppt. Es ist kein klarer Trend erkennbar.

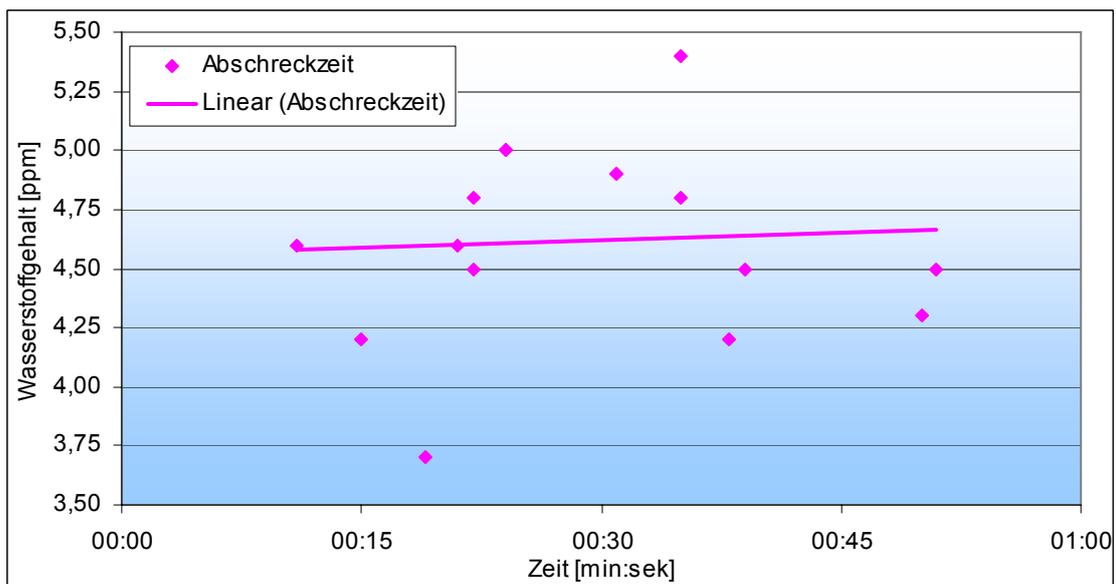


Abbildung 4–32: Trend über Abschreckzeit - Hohe H_2 -Gehalte (V1)

4.4.2.2 Niedrige Wasserstoffgehalte

Für niedrige Wasserstoffgehalte wurde der in **Kapitel 4.4.2.1** durchgeführte Versuch prinzipiell ähnlich wiederholt. Der Ablauf und das zugehörige Protokoll sind in **Abbildung 4–33** aufgeführt.

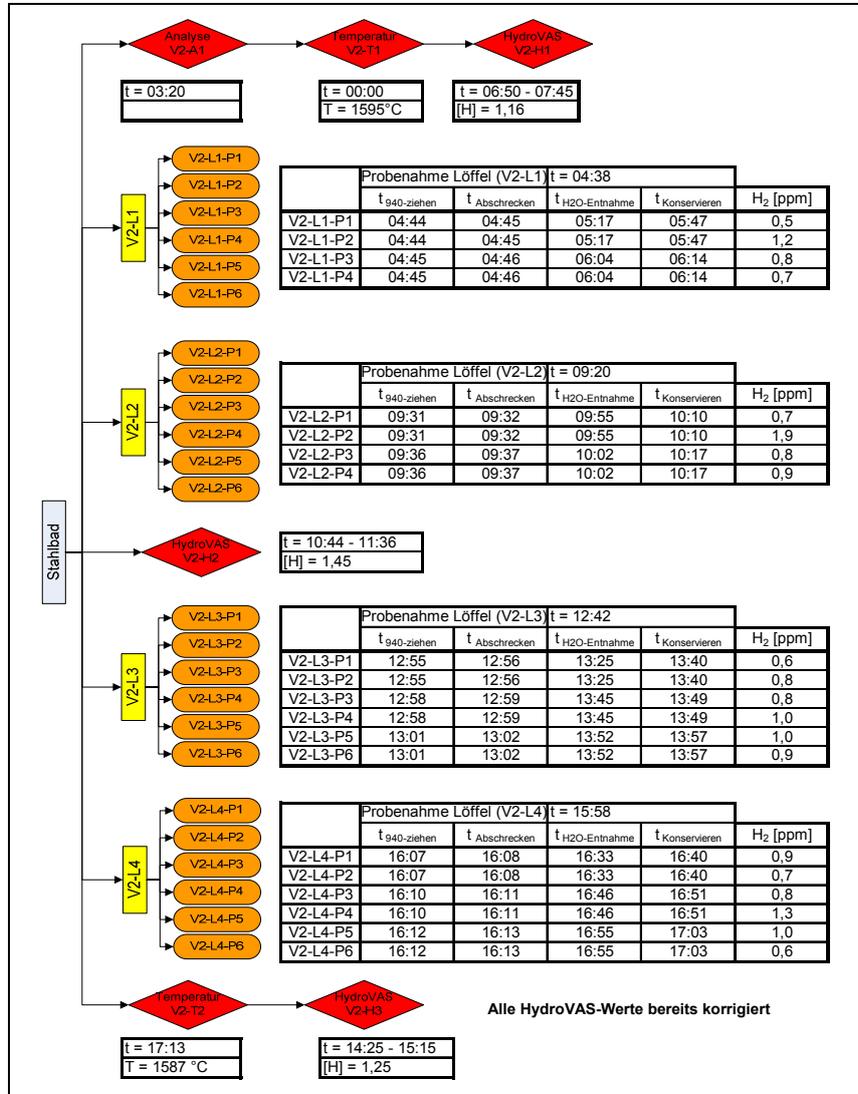


Abbildung 4–33: Versuchsprotokoll - Niedrige H₂-Gehalte (V2)

Die Standardabweichung der Wasserstoffwerte im Gesamtversuch berechnet nach **Gleichung (4.4)** beträgt: 0,307ppm.

Abbildung 4–34 zeigt die ermittelten Einzelwerte für den gesamten Versuchsverlauf. Es zeigt sich wieder eine relativ hohe Streuung der Laborwerte. Die mittels HydroVAS ermittelten Ergebnisse liegen deutlich darüber, was wieder sehr gut zu den Ergebnissen aus **Kapitel 4.2.1** passt. Der leicht ansteigende Wasserstofftrend für den Verlauf des gesamten Versuches entspricht dem Ergebnis aus dem Versuch für hohe H₂-Gehalte – vergleiche **Kapitel 4.4.2.1**. Bei dem Messergebnis für die Probe V2-L2-P2 könnte es sich eventuell um einen Ausreißer handeln, der Vollständigkeit halber wurde es aber in der Auswertung berücksichtigt.

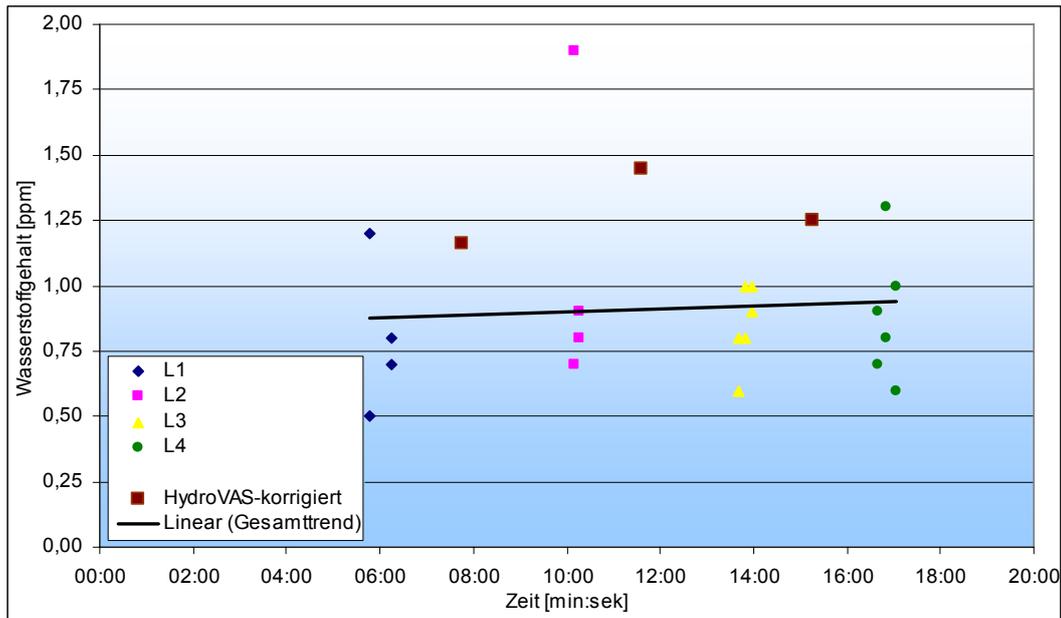


Abbildung 4–34: Zeitverlauf - Niedrige H₂-Gehalte (V2)

Der Vergleich der Mittelwerte je Probenlöffel inklusive der zugehörigen Standardabweichungen laut **Abbildung 4–35** zeigt, dass alle Laborwerte innerhalb der Standardabweichung liegen. Im Unterschied zu **Abbildung 4–29** zeigt sich aber, dass die HydroVAS-Werte aus diesem Bereich hinausfallen, sich also eine klare Abweichung herausstellt.

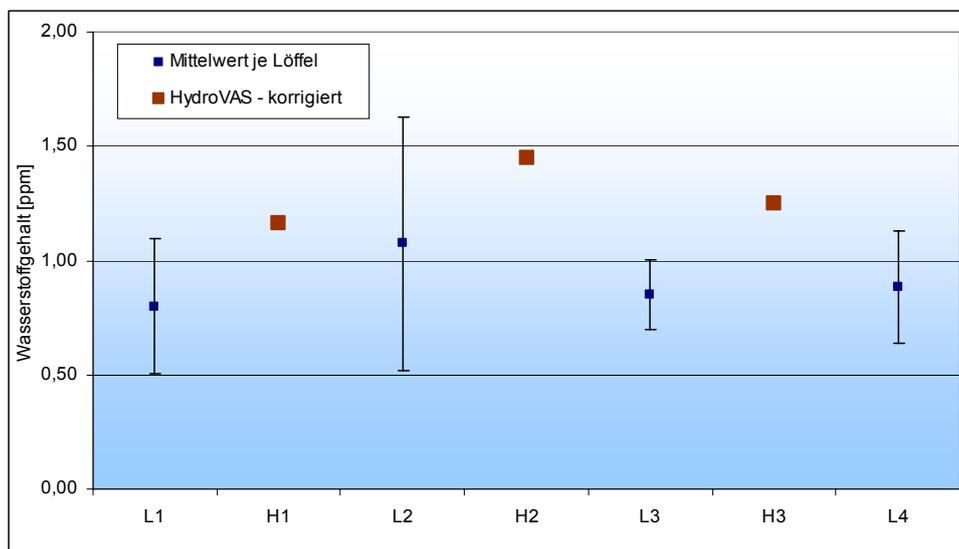


Abbildung 4–35: Gesamttrend - Niedrige H₂-Gehalte (V2)

Die Änderung des Wasserstoffgehaltes je Probenlöffel bis hin zum Konservierungszeitpunkt sind in **Abbildung 4–36** aufgeführt. Es zeigt sich, wie schon beim vorhergehenden Versuch, kein klarer Trend.

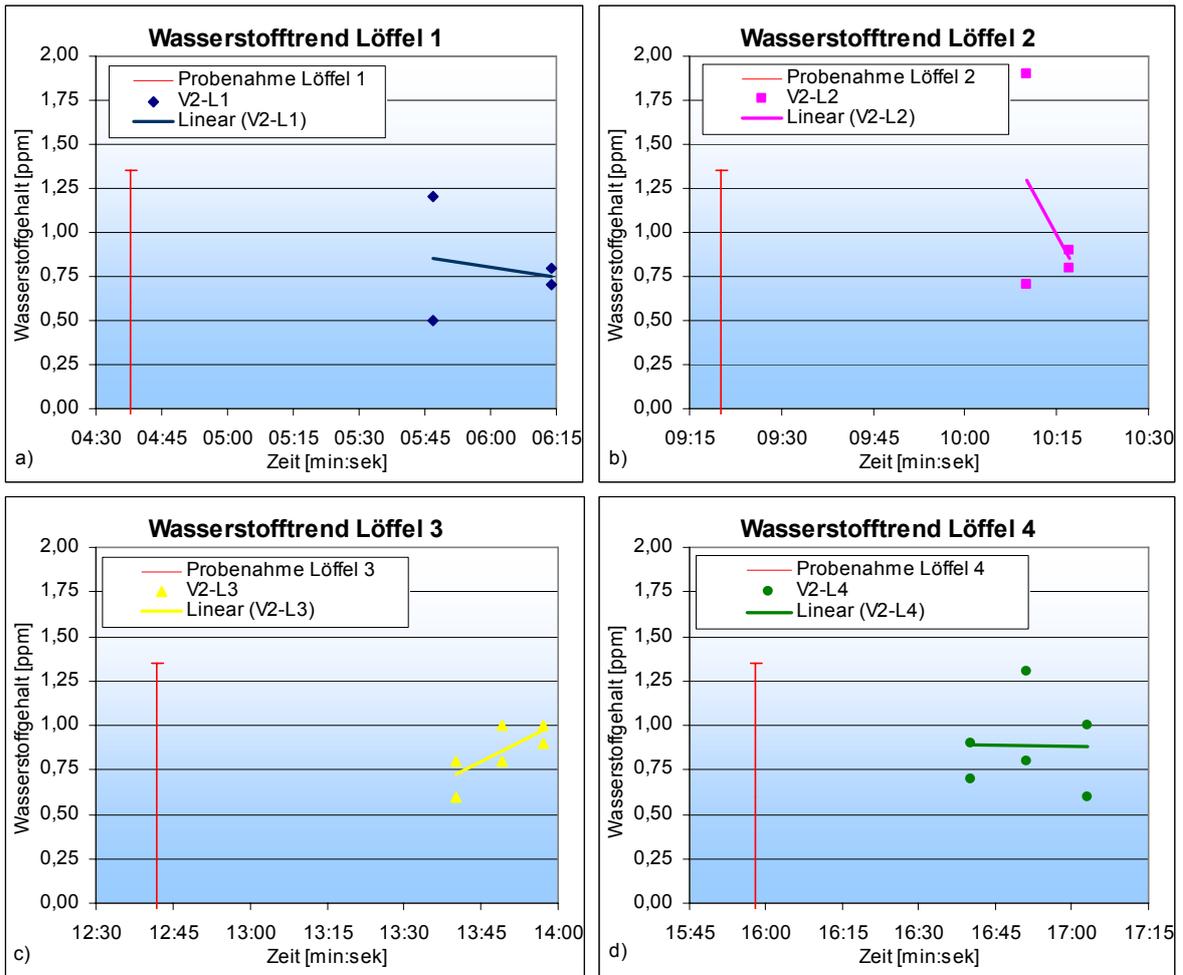


Abbildung 4–36: Trend je Probenlöffel - Niedrige H₂-Gehalte (V2)

Den Wasserstoffverlauf in Abhängigkeit der Zeitdauer bis zum Probenziehen aus dem Probenlöffel zeigt **Abbildung 4–37**.

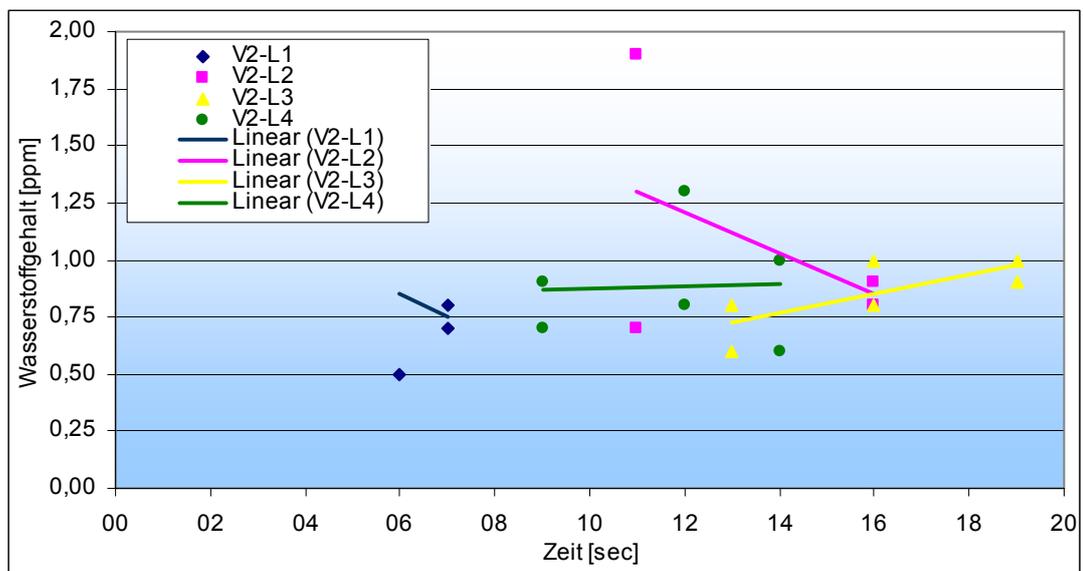


Abbildung 4–37: Trend über Probenahmezeit aus Probenlöffel - Niedrige H₂-Gehalte (V2)

Auch hierbei ist kein einheitlicher Trend zu erkennen. Die Frage, ob die Verweildauer der Proben im Abschreckbehälter, welcher mit Wasser gefüllt ist, einen Einfluss auf das Ergebnis hat, behandelt **Abbildung 4–38**. Es zeigt sich ein absteigender Wasserstoffwert mit länger werdender Abschreckdauer, was aber dem Ergebnis aus dem Versuch für hohe Wasserstoffgehalte widerspricht. Ein signifikanter Trend ist nicht zu erkennen. Falls die Probe V2-L2-P2 als Ausreißer deklariert würde, ergäbe sich ein ähnliches Ergebnis wie in der **Abbildung 4–32**.

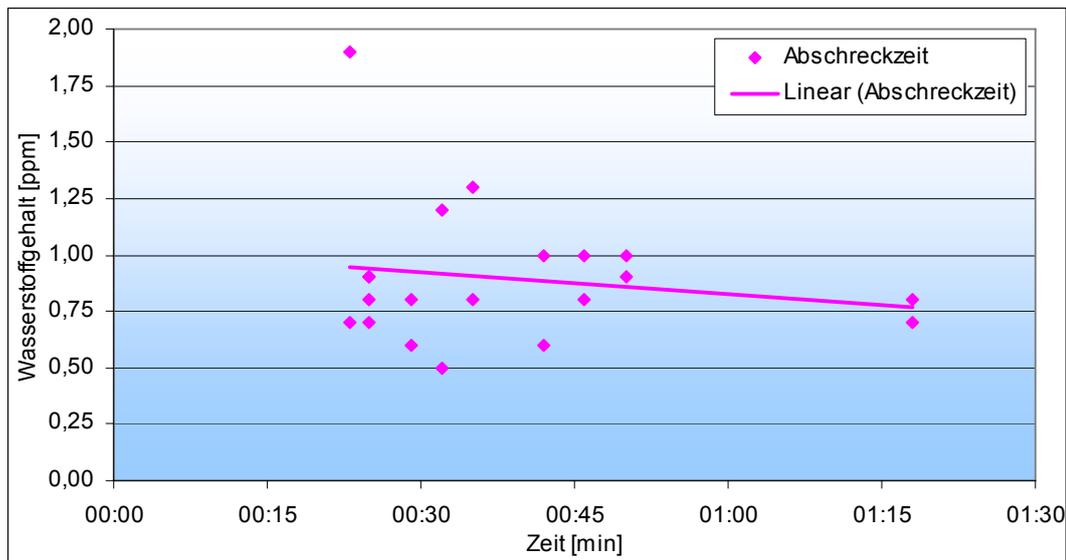


Abbildung 4–38: Trend über Abschreckzeit - Niedrige H₂-Gehalte (V2)

4.5 Vergleichsversuch Labor - HydroVAS

Ein direkter Vergleich zwischen den im Labor ermittelten Wasserstoffwerten und jenen des HydroVAS-Systems unter denselben Bedingungen ist unumgänglich, um die HydroVAS-Messung zu verifizieren.

Mit dem in **Abbildung 4–39** dargestellten Versuchsplan und dem dazugehörigen Versuchsprotokoll ist es möglich mehrere Aussagen gleichzeitig zu treffen:

- Auskunft über die Änderung des Wasserstoffgehaltes in der Versuchszeit
- Weitere Reproduzierbarkeitstests beider Methoden
- Beurteilung des Temperatureinflusses auf das HydroVAS-System durch stetig sinkende Schmelzentemperatur
- Direkter Vergleich zwischen Labor und HydroVAS unter gleichen Bedingungen.

Der gesamte Ablauf ist in sieben Gruppen unterteilt. Für jede Gruppe wurde eine HydroVAS-Messung durchgeführt und zwei Probenlöffel mit je zwei Laborproben gezogen. Jede dieser Laborproben wurde mehreren Analysen unterzogen, deren Ergebnisse im Protokoll unter Einzelanalysen aufgeführt sind. Zusätzlich wurde bei der ersten, mittleren und letzten Gruppe

eine Vollanalyse angefertigt und die Temperatur gemessen.

Start des Programms (00:00:00) mit Anstecken der HydroVAS-Sonde an Lanzette

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.			
	V3-G1-La	00:05:46	00:05:53	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606	
V3-G1-Lb	00:06:56	00:07:07	00:02:28	00:03:15	1,80	1,97								
Proben	Bezeichnung	Zeitpunkte	Probeziehen	H ₂ O-Raus	Einzelanalysen				Mittelwert		Standardabweichung			
V3-G1-La-P1	00:06:00	00:06:20			Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Probe	Löffel	Gruppe	Probe	Löffel	Gruppe
V3-G1-La-P2	00:06:00	00:06:35			2,67	2,71	-	-	2,69	2,39	2,41	0,02	0,28	0,20
V3-G1-Lb-P1	00:07:11	00:07:34			2,13	2,20	2,25	-	2,19			0,06		
V3-G1-Lb-P2	00:07:12	00:07:42			2,55	2,50	-	-	2,53	2,44		0,04	0,10	
					2,35	2,47	2,31	-	2,38			0,08		

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G2-La	00:10:44	00:10:55	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G2-Lb	00:11:56	00:12:07	00:08:33	00:09:33	2,46	2,69							

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G3-La	00:14:55	00:15:01	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G3-Lb	00:16:00	00:16:11	00:13:26	00:14:18	2,45	2,68							

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G4-La	00:46:34	00:46:42	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G4-Lb	00:47:30	00:47:37	00:45:17	00:46:05	-	-	Fehlmessung						

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G5-La	00:50:23	00:50:47	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G5-Lb													

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G6-La	00:54:54	00:55:14	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G6-Lb	00:55:56	00:56:25	00:53:22	00:54:15	2,56	2,70							

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G7-La	00:59:40	00:59:46	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G7-Lb	01:00:40	01:00:45	00:57:37	00:58:28	2,51	2,64							

Löffel	von		bis		HydroVAS				Analyse		Temp.		
	V3-G7-La	00:59:40	00:59:46	von	bis	Wert	korrigiert	Zeit	00:04:40	00:04:06	Wert	-	1606
V3-G7-Lb	01:00:50	01:01:22	00:57:37	00:58:28	2,51	2,64							

Gesamt		Labor	HydroVAS
Mittelwert		2,44	2,57
Standardabweichung		0,29	0,03

Abbildung 4-39: Protokoll - Vergleichsversuch zwischen Labor und HydroVAS (V3)

Der Wasserstoffaktivitätskoeffizient f_h konnte aus den drei Vollanalysen laut **Gleichung (3.2)** berechnet werden. Es zeigt sich laut der **Tabelle 4-8**, dass dieser sich im Verlauf des Versuches minimal bzw. nicht signifikant verändert. Dies ist durch die relativ konstante, chemische Chargenzusammensetzung begründet.

	V2-G1-A	V2-G4-A	V2-G7-A
f_h	0,9767	0,9779	0,9778

Tabelle 4-8: Verhalten von f_h – Vergleichsversuch (V3)

Aufgrund der mitdokumentierten Daten konnte im Nachhinein der in **Abbildung 4-40** dargestellte Verlauf der Randbedingungen für die Versuchsdauer ermittelt werden.

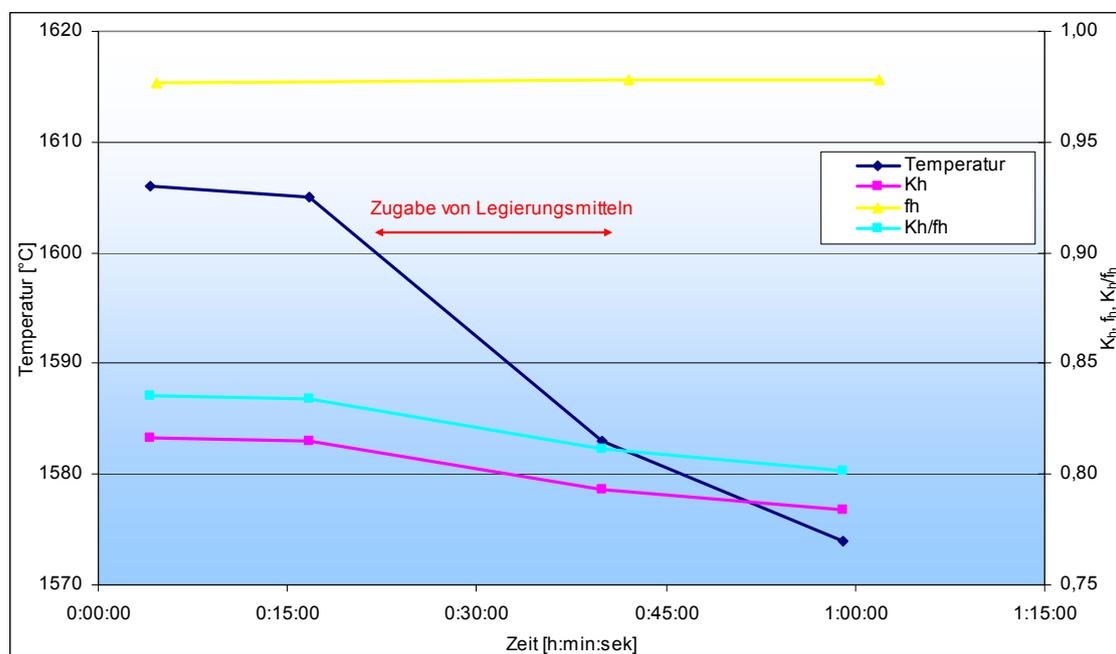


Abbildung 4-40: Randbedingungen - Vergleichsversuch (V3)

Der Verlauf der Temperatur sinkt im Beobachtungszeitraum - wie oben dargestellt - von 1606°C auf 1574°C. Proportional dazu ändert sich auch der Wert der gültigen Gleichgewichtskonstante, die nach **Gleichung (3.3)** berechnet ist. Durch diese Abnahme sinkt natürlich auch der Faktor K_h/f_h .

Während des Versuchs, der unter laufenden Betriebsbedingungen stattfand, wurde etwa zwischen der zwanzigsten und vierzigsten Minute zulegiert. Aus diesem Grund sind in der besagten Zeitspanne keine Messungen vorgenommen worden, es wurde jedoch entschieden nach dem Legieren eine weitere Temperaturmessung V3-G4-T2 vorzunehmen.

In der **Abbildung 4–41** sind die im Verlauf des Versuches aufgenommenen HydroVAS-Messkurven abgebildet. Hierbei ist zu beachten, dass es sich sowohl bei der Messung V3-G4-H1, als auch bei der Messung V3-G4-H2, um eine offensichtlichen Fehlmessung handelt, was aufgrund der Messkurve festgestellt werden kann. Bei der Messung V3-G1-H tritt eine Abweichung von den anderen Ergebnissen aufgrund des Einflusses der HydroVAS-Kalibrierfaktoren ein. Eine nähere Erklärung hierzu folgt in **Kapitel 4.7.2.3**. Die erwähnten HydroVAS-Ergebnisse sind in den nachfolgenden Auswertungen nicht berücksichtigt.

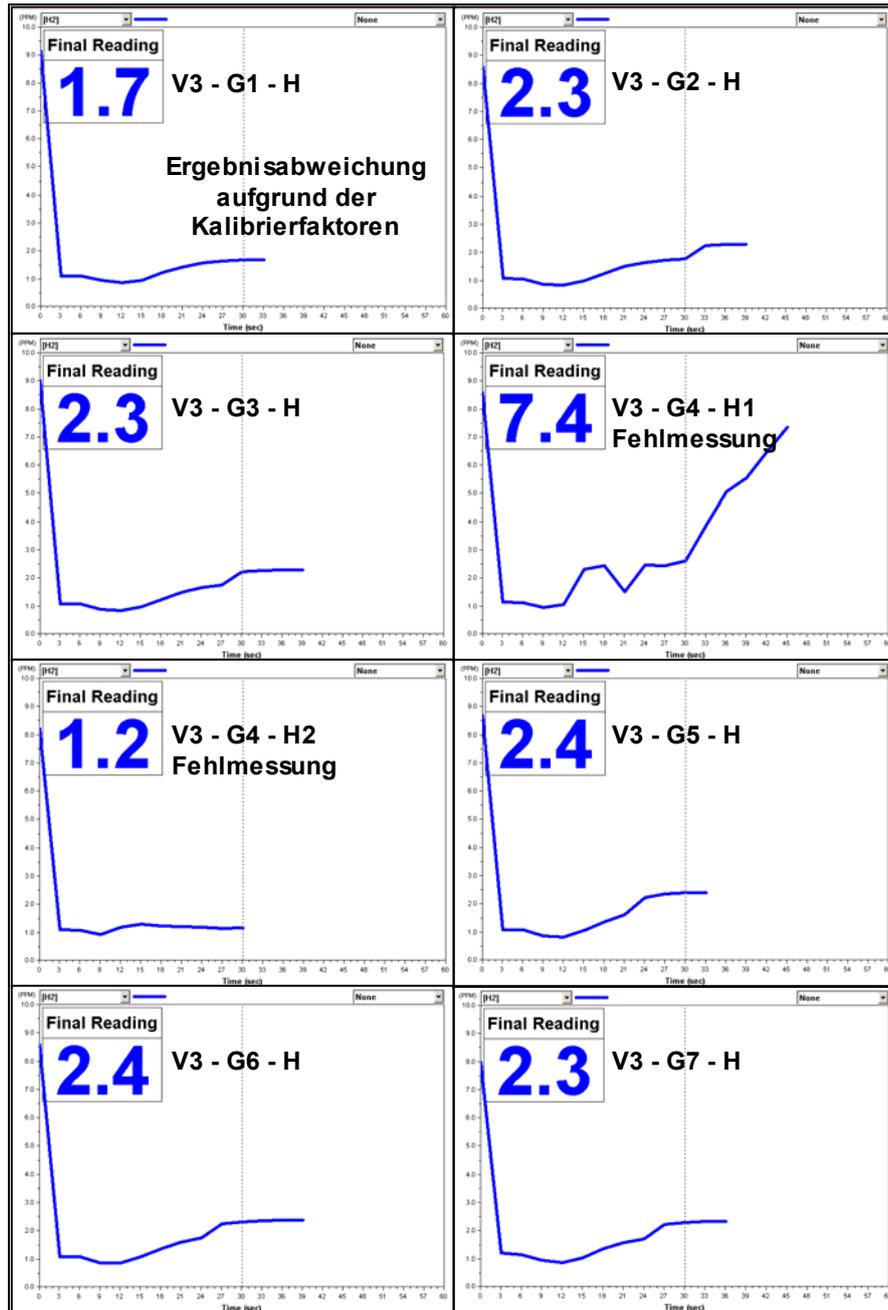


Abbildung 4–41: HydroVAS-Messkurven – Vergleichsversuch (V3)

Abbildung 4–42 zeigt die Analysenergebnisse aus der Labormethode. Hierbei sind je nach vorhandener Probengröße mehrere Analysen je Einzelprobe angefertigt worden. Die Mittelwerte aus der jeweiligen Einzelprobe stellen im normalen Betriebsablauf das Endergebnis für den Wasserstoffgehalt der Charge dar. Im nachstehenden Diagramm sind verschiedene Proben durch Symbole und die unterschiedlichen Versuchsgruppen durch Farben getrennt dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Analysen aus einer einzigen Probe relativ gut übereinstimmen, aber die Ergebnisse aus verschiedenen Proben signifikant voneinander abweichen.

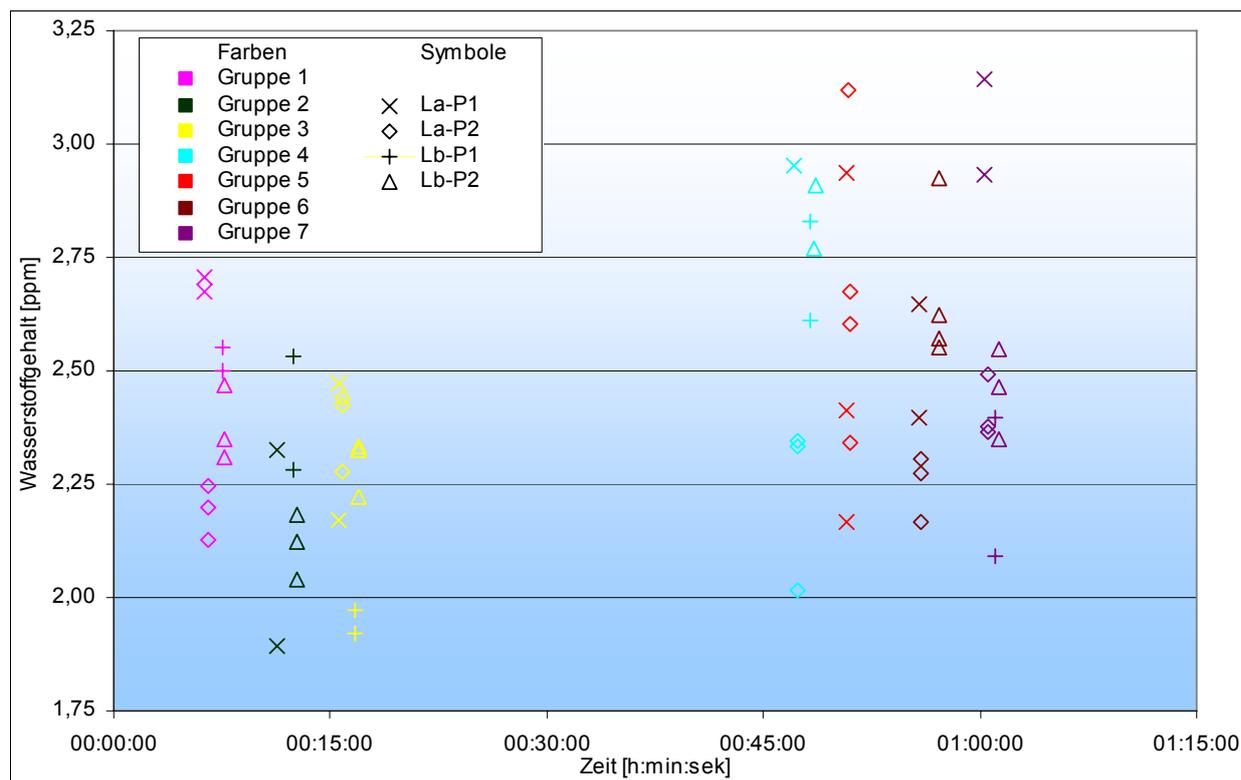


Abbildung 4–42: Einzelanalysen laut Labormethode – Vergleichsversuch (V3)

Die **Abbildung 4–43** zeigt die gleichen Daten, aber ohne die Mehrfachanalysen je Probe, sondern mit den jeweiligen Mittelwerten aus den Mehrfachanalysen. Sie stellt also jene Ergebnisse dar, die im Produktionsablauf als endgültige Wasserstoffanalysen angesehen werden. Es zeigt sich ein Schwankungsbereich der Laboreinzelwerte von etwa 1ppm.

Zusätzlich sind im Diagramm die aufgenommenen HydroVAS-Werte – korrigiert auf die Schmelztemperatur und die chemische Schmelzanalyse – eingetragen. Die als fehlerhaft identifizierten Messwerte sind nicht berücksichtigt.

HydroVAS zeigt eine geringe Schwankung der Einzelwerte im direkten Vergleich zur Labormethode und damit verbunden eine bessere Reproduzierbarkeit.

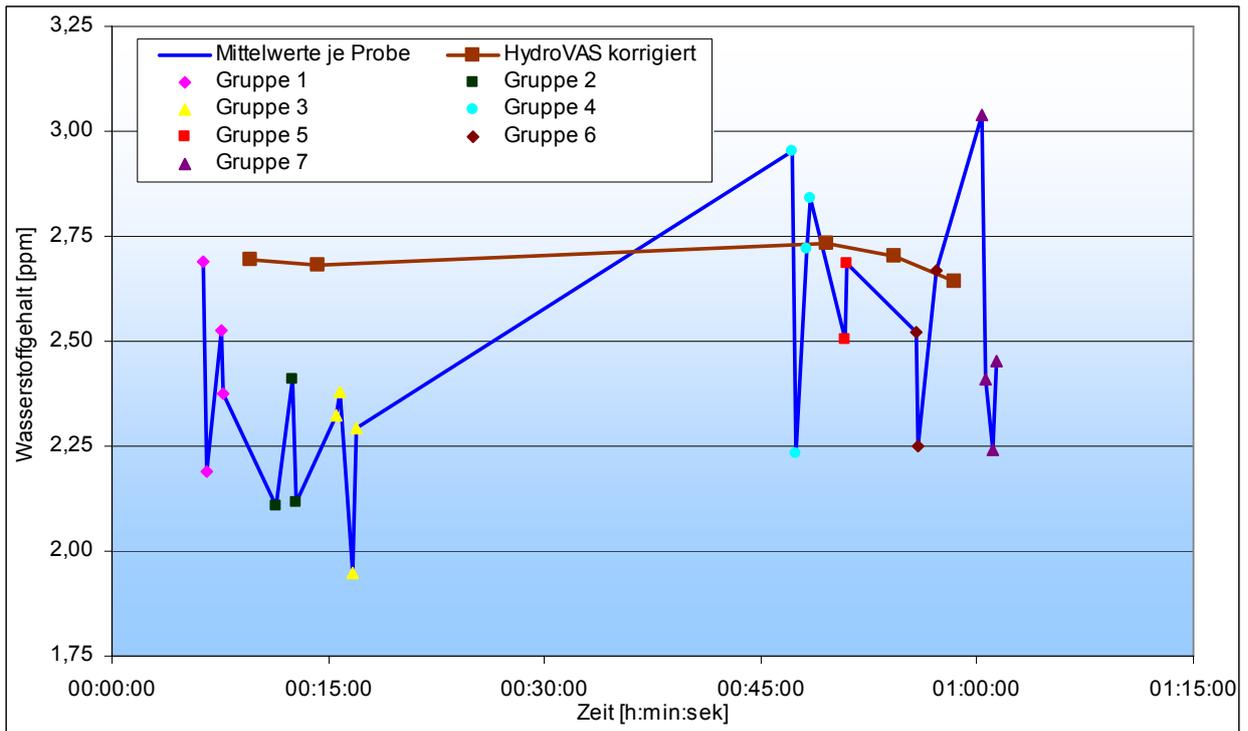


Abbildung 4-43: Wasserstoffverlauf – Vergleichsversuch (V3)

Den Wasserstofftrend für den Gesamtversuch laut Labor und HydroVAS gibt **Abbildung 4-44** wieder. Die HydroVAS-Trendlinie zeigt sich als konstant, während laut der Labormethode eine Zunahme des Wasserstoffgehaltes mit länger werdender Versuchsdauer erfolgt.

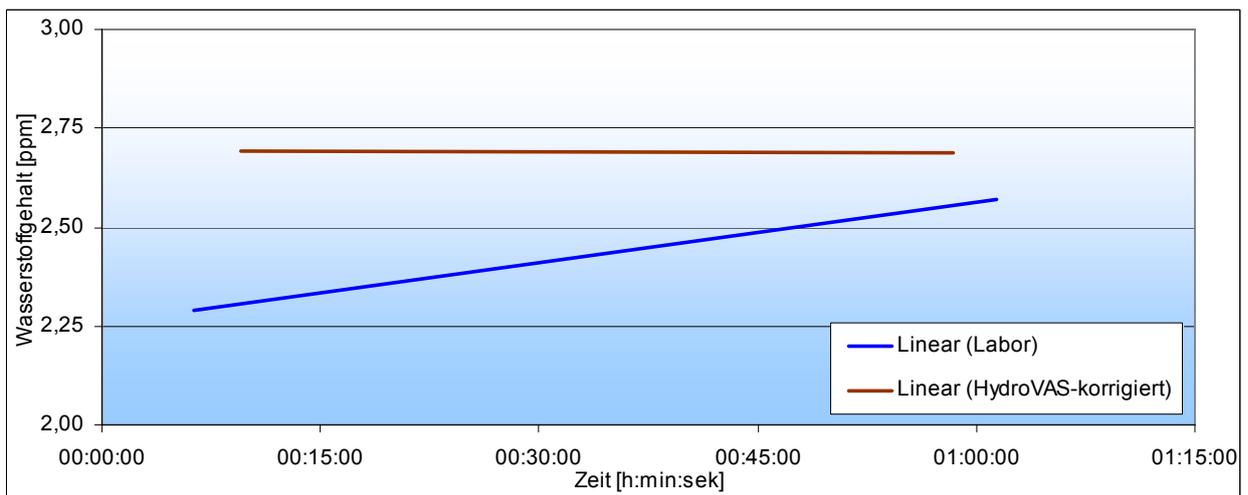


Abbildung 4-44: Trend des Wasserstoffverlaufes – Vergleichsversuch (V3)

Abbildung 4-45 zeigt den direkten Vergleich zwischen den einzelnen Gruppen und Löffeln, wobei die Fehlerindikatoren die jeweilige Standardabweichung aufzeigen.

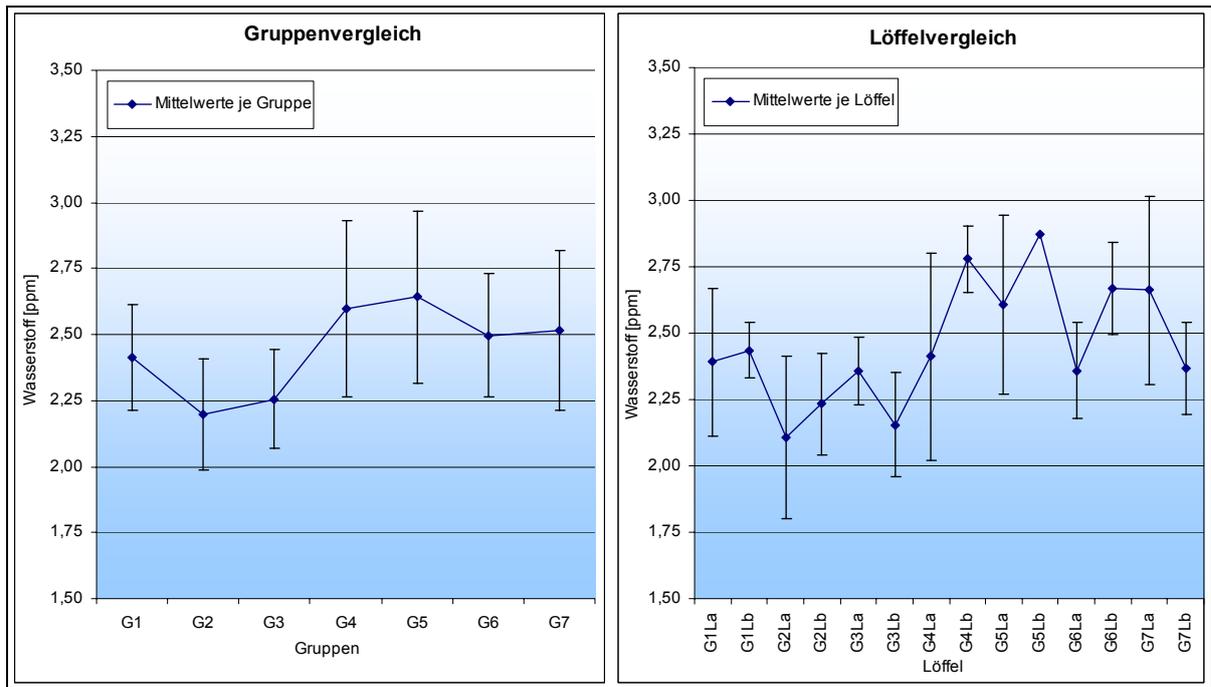


Abbildung 4–45: Gruppen- und Löffelvergleich – Vergleichsversuch (V3)

In **Abbildung 4–46** sind die einzelnen Standardabweichungen miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass die einzelne Probe einen relativ geringen Streubereich besitzt und innerhalb der Löffel die Abweichung signifikant höher ist. Daraus lässt sich schließen, dass die größte Unsicherheit bei der Labormethode in der Probenahme liegt, da die Einzelanalysen je Probe untereinander nur relativ wenig streuen. Die Probennahme mittels Vakuumröhrchen aus dem Löffel scheint der erste Unsicherheitsfaktor zu sein. Noch größer gestaltet sich die Abweichung bei den Probenahmen der Löffel aus dem Stahlbad.

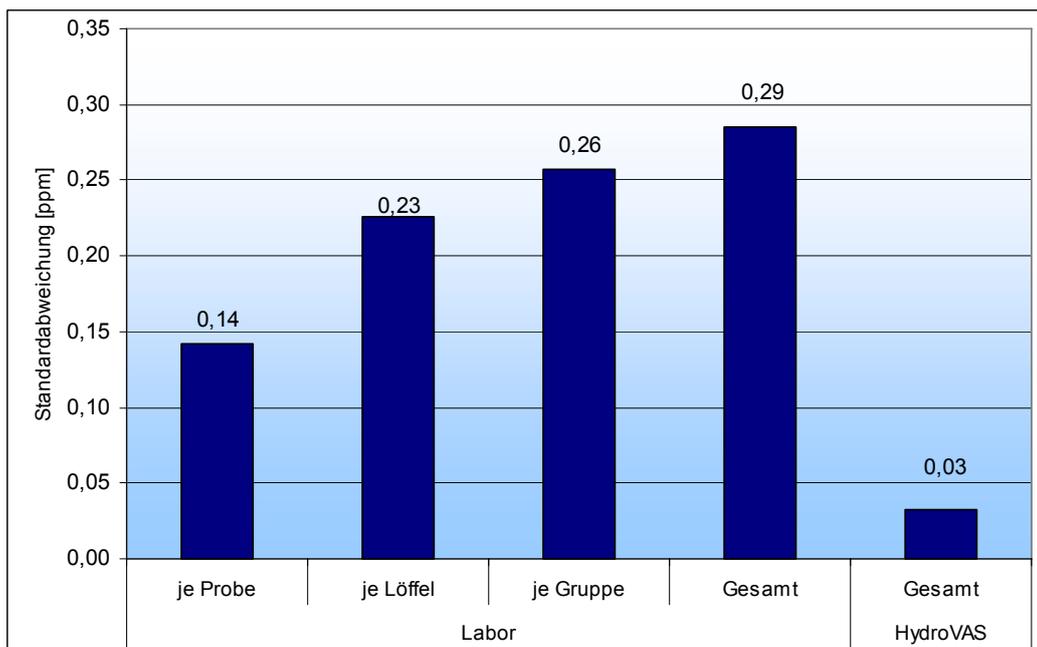


Abbildung 4–46: Durchschnittliche Standardabweichungen - Vergleichsversuch (V3)

4.6 Validierung der Kupferkokillenprobenahme

Die herkömmliche Probenahme mittels Pyrexröhrchen wird bei P-Marken, Stähle mit besonderem physikalischen Eigenschaften (Stickstofflegiert), nicht angewendet. Stattdessen wird mit dem Probenahmelöffel Schmelze aus dem Stahlbad entnommen und in eine Kupferkokille gegossen. Um eine Überprüfung dieser Probenahmemethode zu ermöglichen wurde eine Charge der Werksmarke T550 herangezogen und sowohl eine Auswertung nach der herkömmlichen Methode, als auch eine mittels der Kupferkokille ausgeführt. Zusätzlich wurden HydroVAS-Messungen vorgenommen, um einen Vergleich zu ermöglichen. Die Analysenergebnisse dieser Vorgehensweise sind in **Tabelle 4-9** aufgeführt. Es wurden in Summe vier Probenlöffel für die Auswertung unter Zuhilfenahme der Pyrexröhrchen gezogen und zwei Kupferkokillen mit jeweils einem Löffel gefüllt, wobei zu beachten ist, dass pro Kokille drei Proben entnommen werden können. Zusätzlich wurden drei Messungen mit dem HydroVAS-System durchgeführt.

Der Wert für die Probe V4-L4-P3 wurde als Ausreißer deklariert und deswegen aus der Auswertung gestrichen.

Bezeichnung		H [ppm]	Mittelwert	Standardabw.	Bezeichnung		H [ppm]	Mittelwert	Standardabw.	
Pyrexröhrchen	V4-L1-P5	2,5	2,63	0,12	Kok. 1	Cu-1	2,9	2,87	0,06	
	V4-L1-P6	2,7				Cu-2	2,9			
	V4-L1-P7	2,7				Cu-3	2,8			
	V4-L2-P1	2,5	2,53	0,06	Kok. 2	Cu-4	2,6	2,72	0,23	
	V4-L2-P2	2,5				Cu-5	2,8			
	V4-L2-P3	2,6				Cu-6	2,3			
	V4-L3-P1	2,7	2,65	0,25	HydroVAS-korr.					
	V4-L3-P2	3,0			HV 1	2,76	2,74	0,04		
	V4-L3-P3	2,5			HV 2	2,76				
	V4-L4-P1	2,7	HV 3	2,69						
	V4-L4-P2	2,8	2,75	0,07						
	V4-L4-P3	4,4								

Tabelle 4-9: Messergebnisse – Validierung der Kupferkokillenprobenahme (V4)

Abbildung 4-47 zeigt diese tabellarisch aufgeführten Daten zusätzlich in einer graphischen Darstellung. Hierbei wurde je Methodik der Mittelwert aus allen verfügbaren Werten errechnet und zusätzlich die Standardabweichung dieser Werte untereinander als Fehlerindikator eingetragen.

Es zeigt sich, dass die absoluten Ergebnisse aller drei Methoden relativ gut miteinander übereinstimmen und sich alle im zulässigen Streubereich befinden. Zusätzlich wird die gute Reproduzierbarkeit des HydroVAS-Systems ein weiteres Mal durch die geringe Standardabweichung bestätigt.

Die Genauigkeit der Probenahme mittels Kupferkokille scheint durch diesen Versuch relativ gut bestätigt, obwohl bei der Reproduzierbarkeit Mängel feststellbar sind.

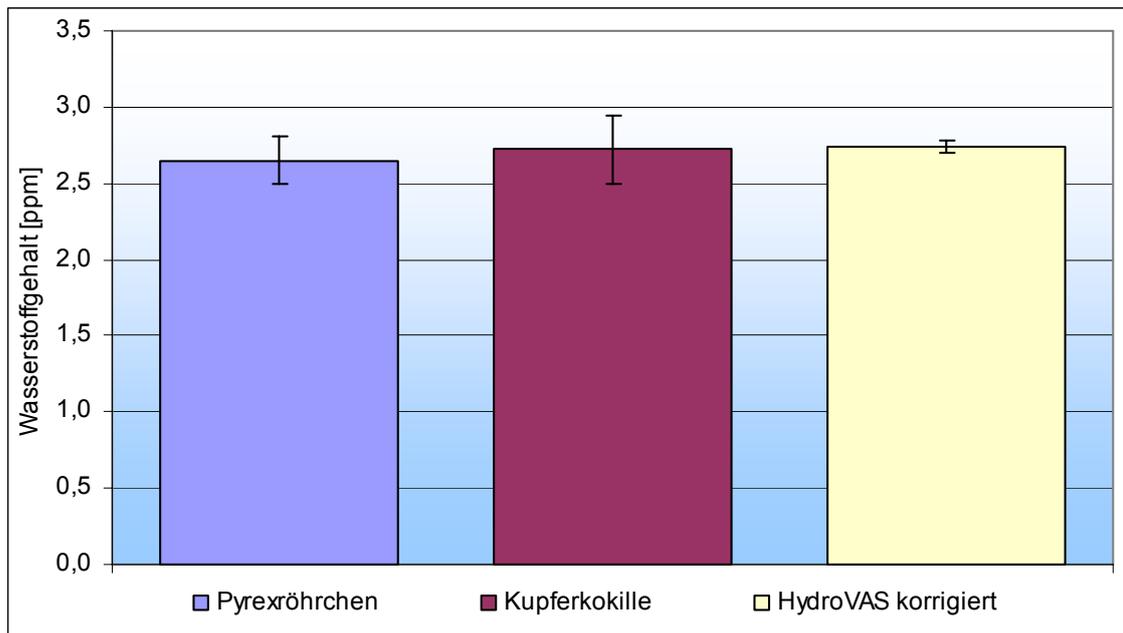


Abbildung 4–47: Validierung der Kupferkokillenprobenahme (V4)

4.7 Fehlereinflussanalyse

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, unterschiedliche Fehlermöglichkeiten der beiden zu untersuchenden Systeme (Labormethode und HydroVAS) aufzuzeigen und deren Einfluss auf das Messergebnis abzuklären.

4.7.1 Labormethode

Bereits bei dem Vergleichsversuch zwischen HydroVAS und Labor laut **Kapitel 4.5** konnte klar dargelegt werden, dass sich durch die Probenahme im Stahlwerk ein relativ großer Einfluss auf die Genauigkeit des Endergebnisses ergibt.

Zusätzlich sollen eventuelle Fehlermöglichkeiten, welche sich direkt im Labor ergeben können, untersucht werden. Es wurden vier verschiedene Fehlermöglichkeiten experimentell überprüft:

- Fehlereinfluss 1: Eine eventuelle Unterbrechung der Kühlung und eine damit verbundene Änderung des Wasserstoffgehaltes in der Probe kann durch offenes Liegenlassen der fertig vorbereiteten Probe an der Atmosphäre simuliert werden. Dementsprechend wurde die geschliffene Probe für zweieinhalb Stunden offen und ungeschützt im Labor der Umgebungsluft und –temperatur ausgesetzt.
- Fehlereinfluss 2: Der Vorgang des Schleifens wird manuell durchgeführt. Je nach intuitiver Beurteilung, des für die Probenvorbereitung zuständigen Angestellten, fällt diese Reinigung der Oberfläche stärker oder schwächer aus. Für diesen Fall wurde die Oberfläche nur für wenige Sekunden minimalst angeschliffen und gereinigt.
- Fehlereinfluss 3: Der Schleifvorgang ist hierbei stark übertrieben durchgeführt worden. Langes und sorgfältiges Schleifen führte zu einer merklichen Erwärmung der Probe. Die Kühlkette wurde hierbei definitiv unterbrochen.
- Fehlereinfluss 4: Vor Einlegen der Probe muss diese im Acetonbad aufgetaut werden. Eventuelle Verunreinigungen bzw. angefrorenes Oberflächenwasser werden dadurch entfernt. Nach Auftauen der Probe wird diese im Argongasstrom getrocknet und erst danach in das Analysengerät eingelegt. Eine Fehlerquelle ergibt sich durch Kontamination der Probenoberfläche nach dem Auftauen im Acetonbad. Das Versuchsstück würde nach der Trocknung auf den Boden fallen gelassen und mit bloßen Händen aufgehoben, um danach direkt in das Analysengerät eingeführt zu werden. Es ergibt sich eine eventuelle Verunreinigung durch Schmutzpartikel vom Boden bzw. Feuchtigkeit und Fett aus der Berührung mit der menschlichen Haut.

Um die Größe dieser Einflüsse experimentell eruieren zu können, wurden vier Probenlöffel aus der Schmelze gezogen und pro Schöpfer sechs Pyrexröhrchen entnommen. Die so

gewonnenen sechs Proben je Löffel wurden in drei Proben zur Ermittlung des Standardwertes und in drei Proben zur Fehlereinflussanalyse unterteilt. Durch diese Vorgangsweise ist es möglich die Standardproben, welche nach den herkömmlichen Vorschriften behandelt wurden, mit jenen die absichtlich falsch behandelt worden sind, zu vergleichen. Da die Versuchsstücke die untereinander gegenübergestellt wurden, alle aus demselben Löffel stammen, wurde ein diesbezüglicher Einfluss aus den Probenahmen entsprechend den Schwankungen aus der **Abbildung 4–46** minimiert. Die beschriebene Vorgangsweise findet sich in **Abbildung 4–48** wieder.

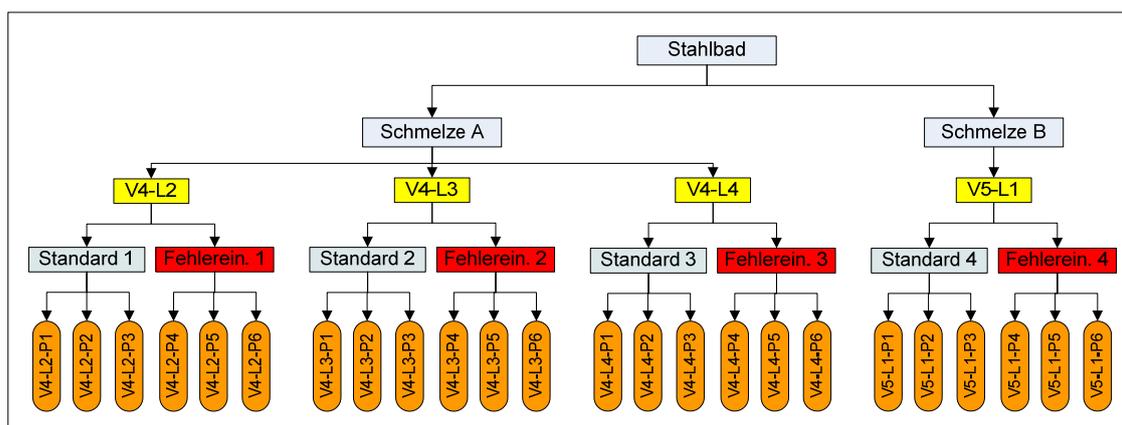


Abbildung 4–48: Versuchsvorgangsweise - Fehlereinflüsse Labor (V5)

Es ist zu beachten, dass sich im Verlauf des Experimentes herausstellte, dass die Proben im ersten gezogenen Löffel fehlerhaft waren. Deswegen ist nachträglich für die Bestimmung des vierten Fehlereinflusses ein zusätzlicher Löffel mit der Bezeichnung V5-L1 aus einer anderen Charge entnommen worden.

In **Tabelle 4-10** sind die Analysenergebnisse des erläuterten Versuchsablaufes aufgeführt. Der Wert für die Probe mit der Bezeichnung V4-L4-P3 wurde als Ausreißer deklariert und deswegen aus der Auswertung gestrichen. Die einzelnen Wasserstoffwerte der Proben resultieren aus dem Mittelwert von bis zu drei Einzelanalysen je Probe (Abhängig von der Probengröße).

	Schmelze	Bezeichnung	H [ppm]	MW	St.Abw		Schmelze	Bezeichnung	H [ppm]	MW	St.Abw
Unterbrechung der Kühlung für 2,5 Stunden	Standard 1	V4-L2-P1	2,5	2,53	0,06	Schleifvorgang überleben - Wärmeentwicklung	Standard 3	V4-L4-P1	2,7	2,75	0,07
		V4-L2-P2	2,5					V4-L4-P2	2,8		
		V4-L2-P3	2,6					V4-L4-P3	4,4		
	Fehler 1	V4-L2-P4	2,6	2,60	0,20		Fehler 3	V4-L4-P4	2,1	2,43	0,31
		V4-L2-P5	2,8					V4-L4-P5	2,5		
		V4-L2-P6	2,4					V4-L4-P6	2,7		
Schleifvorgang nur Minimal	Standard 2	V4-L3-P1	2,7	2,73	0,25	Kontamination der Probe durch Schmutz/Feuchtigkeit	Standard 4	V5-L1-P1	1,6	1,47	0,15
		V4-L3-P2	3,0					V5-L1-P2	1,3		
		V4-L3-P3	2,5					V5-L1-P3	1,5		
	Fehler 2	V4-L3-P4	2,5	2,73	0,40		Fehler 4	V5-L1-P4	2,7	2,83	0,12
		V4-L3-P5	2,5					V5-L1-P5	2,9		
		V4-L3-P6	3,2					V5-L1-P6	2,9		

Tabelle 4-10: Messergebnisse - Fehlereinflüsse Labor (V5)

Die in der oben stehenden Tabelle aufgeführten Daten sind in **Abbildung 4–49** graphisch dargestellt.

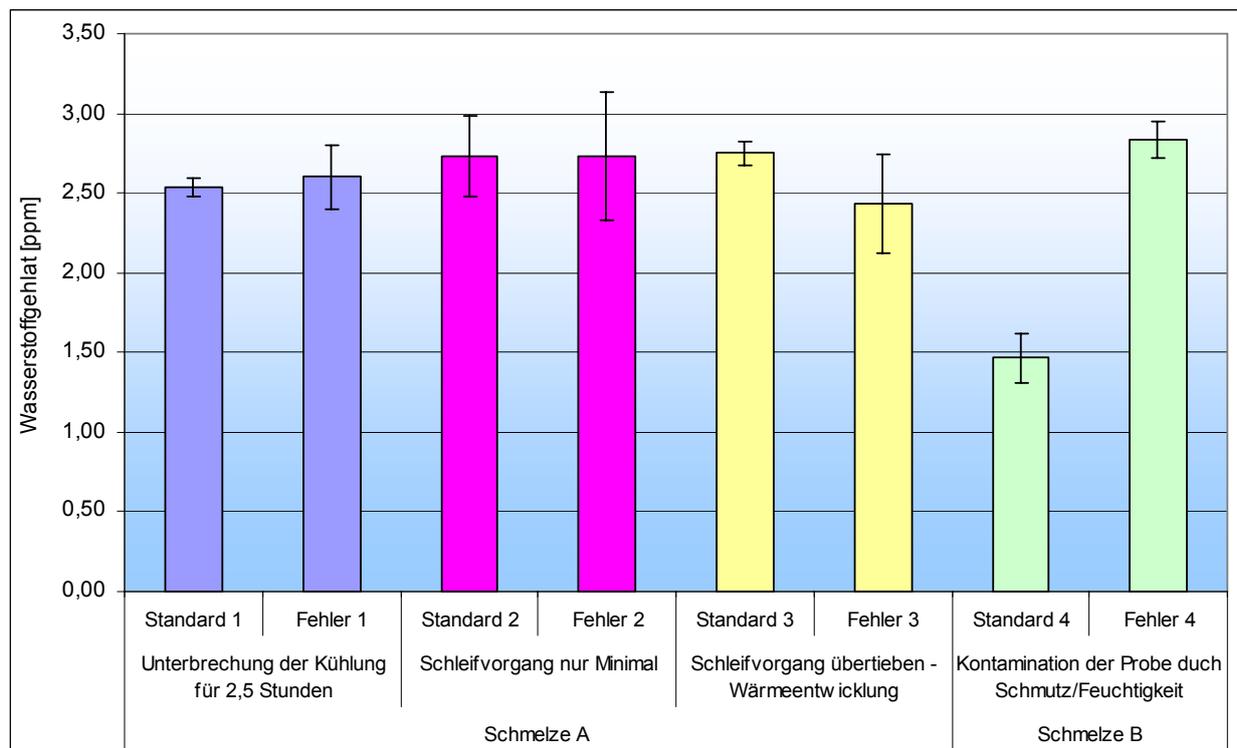


Abbildung 4–49: Fehlereinflussanalyse des Labors (V5)

Es zeigt sich, dass sowohl bei der Unterbrechung der Kühlung und auch bei dem unvollständig ausgeführten Schleifvorgang, keine nennenswerten Abweichungen feststellbar sind.

Der simulierte Fehler durch extremes Anschleifen und die damit verbundene Wärmeentwicklung zeigt etwas größere Abweichungen der Mittelwerte von Standard und Fehler. Es hat den Anschein, dass durch die Wärmeentwicklung Wasserstoff aus der Probe diffundiert. Aufgrund der hohen Streuungen, dargestellt durch die Fehlerindikatoren, lässt sich aber keine fundierte Aussage treffen.

Einen klaren Einfluss zeigt die Kontamination der Probe durch Schmutzpartikel bzw. Feuchtigkeit und Fett von der menschlichen Haut. Eine Abweichung der Messung von über 1,3ppm zeigt deutlich, dass eine Verschmutzung unbedingt zu verhindern ist, was auch aus den laborinternen Arbeitsvorschriften eindeutig hervorgeht.

4.7.2 HydroVAS

4.7.2.1 Langzeitversuch

Im Rahmen dieser Untersuchung sollte festgestellt werden, wie sich die HydroVAS-Messkurve bei extrem langer Wasserstoffmessung im Stahlbad ausbildet. Da eine Standardsonde hierzu aufgrund der hohen Wärmebelastung nicht geeignet ist, wurden von der Firma Minco eigene Langzeitsonden hergestellt und zur Verfügung gestellt. **Abbildung 4–50** zeigt diese Sonderanfertigung im Vergleich zu einer Standardsonde. Durch die größere Menge an Feuerfestmaterial, um die Hitzebeständigkeit der Sonde zu steigern, vergrößert sich natürlich auch der Sondendurchmesser. Grundsätzlich sind aber sowohl Aufbau und Funktionsweise der Langzeitsonde äquivalent zu jener der Standardsonde.



Abbildung 4–50: Vergleich von Standardsonde und Langzeitsonde

Der Versuchsablauf gestaltete sich folgendermaßen:

- Zu Beginn wurde mittels einer Standardsonde eine Referenzmessung durchgeführt, deren Ergebnis in der **Abbildung 4–51** aufgeführt ist, um die nachfolgenden Messungen mit den Langzeitsonden zu bestätigen. Es ergab sich ein unkorrigierter Wasserstoffgehalt vom 1,5ppm.

-

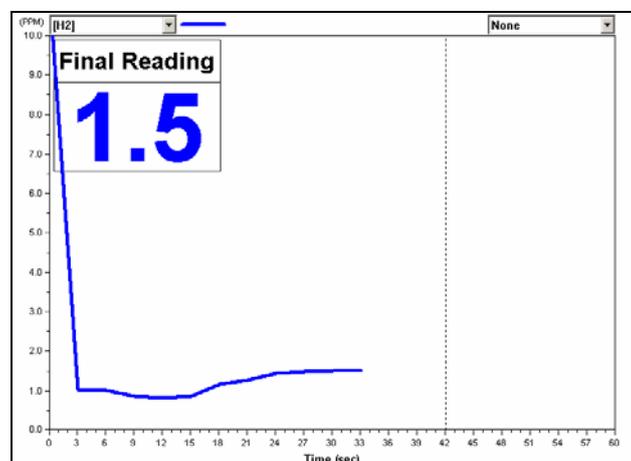


Abbildung 4–51: Referenzmessung vor der Langzeitmessung

- Anschließend wurde die erste Messung mit einer Langzeitsonde durchgeführt. Die Messdauer betrug etwa 120 Sekunden. Die zugehörige Messkurve ist in **Abbildung 4–52** aufgeführt.

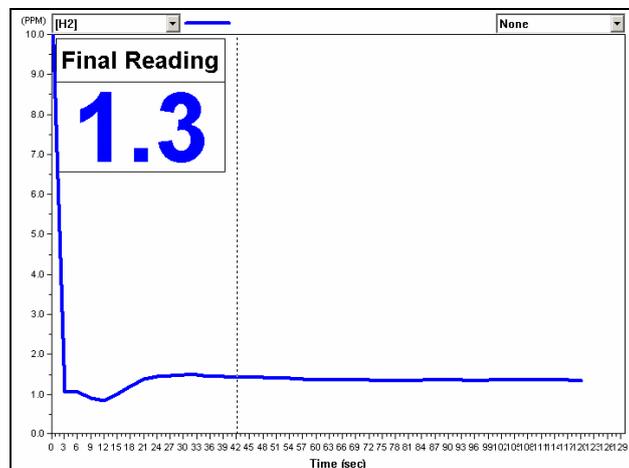


Abbildung 4–52: Messkurve der ersten Langzeitmessung

Es zeigt sich bei Betrachtung der Kurve, dass sich das Plateau nach zirka 30 Sekunden einstellt und auch bis zur Beendigung der Messung konstant eingehalten wird. Der ermittelte Wasserstoffgehalt von 1,3ppm stimmt recht gut mit jenem aus der Referenzmessung überein.

- Eine zweite Langzeitsondenmessung wurde direkt darauf durchgeführt, um das Ergebnis der ersten zu bestätigen. Wie bei der ersten betrug auch hier die Messdauer 120 Sekunden und das Plateau stellte sich nach etwa 35 Sekunden ein. Der ermittelte Wasserstoffgehalt in der Schmelze von 1,4ppm passt gut mit den vorangegangenen Resultaten überein. Die Messkurve ist in **Abbildung 4–53** dargestellt.

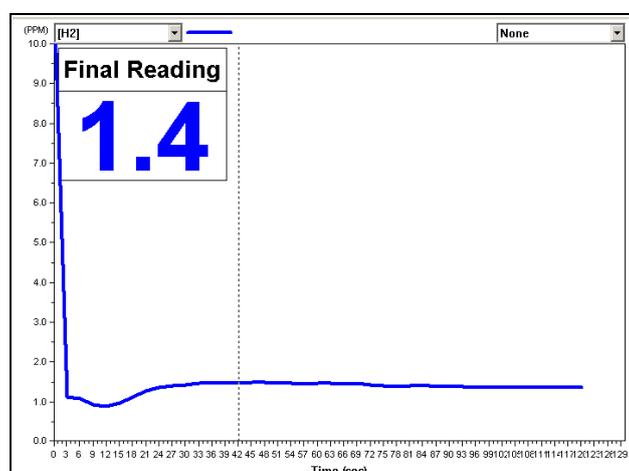


Abbildung 4–53: Messkurve der zweiten Langzeitmessung

- Abschließend wurde eine dritte und letzte Langzeitmessung durchgeführt. Hierbei war es das Ziel, den Einfluss des Eintauchwinkels der Sonde auf das Ergebnis festzuhalten. Wie bei den anderen Messungen betrug die Eintauchdauer in die Schmelze 120 Sekunden. Das Plateau stellte sich nach zirka 30 Sekunden ein. Der Unterschied hierbei bestand nun darin, dass nach etwa 54 Sekunden die Sonde stark (in etwa 45°) nach rechts gekippt wurde, um einen falschen Eintauchwinkel zu simulieren. In **Abbildung 4–54** zeigt sich dies durch einen Knick im Plateau, welches sich aber unmittelbar danach wieder einstellte, obwohl die Lanze nach wie vor gedreht war.

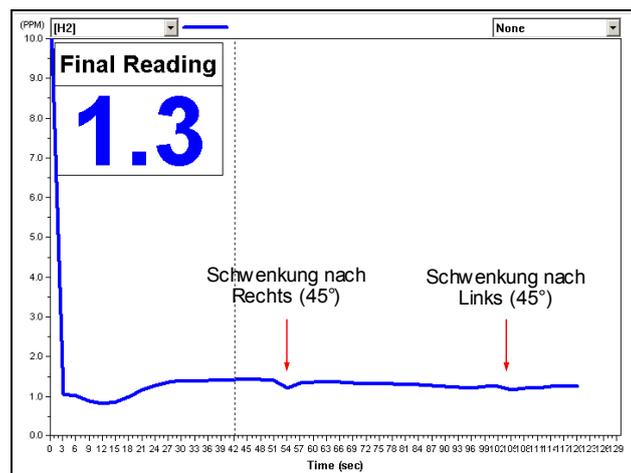


Abbildung 4–54: Messkurve der dritten Langzeitmessung

Nach zirka 105 Sekunden wurde die Lanze im gleichen Winkel nach links gekippt. In der Messkurve zeigt sich wiederum ein Knick, aber das Plateau stellte sich trotzdem sofort wieder ein. **Abbildung 4–55** zeigt, dass der Neigungswinkel im Versuch doch beträchtlich war.



Abbildung 4–55: Eintauchwinkel beim dritten Langzeitversuch

4.7.2.2 Messkurvenanalyse

Aufgrund der vom HydroVAS-System aufgenommenen Messkurven lässt sich in vielen Fällen feststellen, ob es sich um eine korrekte oder falsche Ermittlung des Wasserstoffgehaltes handelt. Diese Tatsache stellt einen relativ großen Vorteil der behandelten Analysenmethode dar. Nachfolgend sollen hierzu einige Beispiele behandelt werden, die von der Firma Minco angegeben sind.

Abbildung 4–56 zeigt die Darstellung einer absolut korrekten Messkurve. Signifikant hierfür ist vor allem der gleichmäßige Anstieg des Graphen bis zum Erreichen des Plateaus, welches nach spätestens 60 Sekunden erreicht sein sollte. Sobald im Verlauf der Messung Probleme bzw. Abweichungen entstehen weicht die Kurve von dieser „Soll-Funktion“ ab.

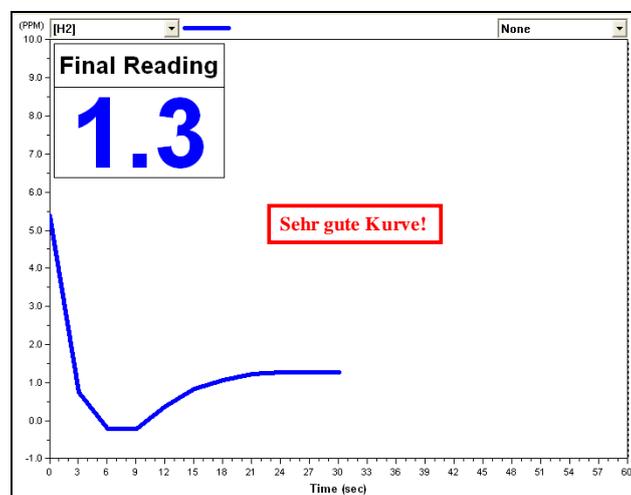


Abbildung 4–56: Messkurve korrekt

Das Verstopfen der keramischen Filterscheibe, mit welcher die Sonde ausgestattet ist, durch Verunreinigungen bzw. durch komplette Bedeckung mit flüssigem Stahl kann besonders dann vorkommen, wenn sie erst mehr als 5 Sekunden nach Aufleuchten des Startsignals zur Messung in die Schmelze getaucht wird. Zwei Beispiele für das Messergebnis zeigt **Abbildung 4–57**. In beiden Fällen stellt sich innerhalb der erlaubten Zeit kein Plateau ein und die inkorrekte Messung ist deutlich zu erkennen.

Durch die Verstopfung wird der Vakuumdruck im System größer als erlaubt, was von diesem selbstständig detektiert wird und zu einer automatisch generierten Fehlermeldung „Vacuum lower than lower limit“ führt.

Der Vakuumdruck sollte im Bereich von -12mmHg liegen, eine Abweichung nach oben bzw. unten ist definitionsgemäß limitiert mit $\pm 1,5\text{mmHg}$. Dieses Intervall wird in beiden Darstellungen deutlich unterschritten.

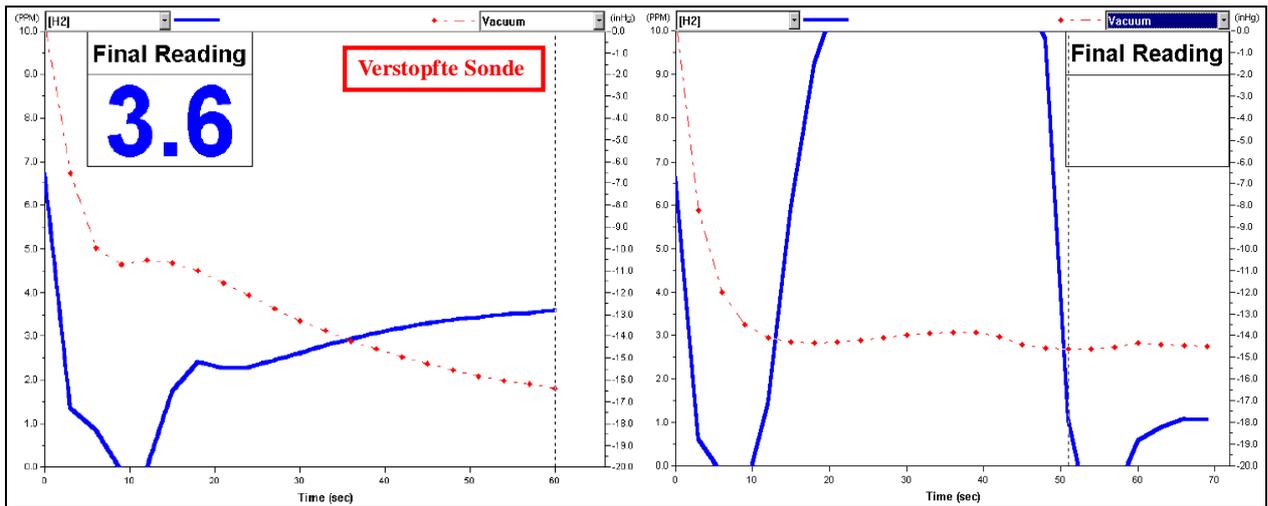


Abbildung 4–57: Messkurve bei verstopfter Sonde [39]

Den gegenteiligen Fall stellt **Abbildung 4–58** dar. Im Vergleich zum oben behandelten Fall stellt sich hier ein zu niedriger Vakuumdruck ein. Dies rührt davon, dass die maximal zulässige Eintauchtiefe der Sonde überschritten wurde. Dadurch steigt der ferrostatische Druck auf das Messmittel an und es wird weniger Vakuum benötigt, um das Gas zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor zu befördern. Das System generiert die Fehlermeldung „Vacuum higher than higher limit“, da die Messkurve über -10,5mmHg ansteigt. Der leichte Knick kurz bevor das Plateau erreicht wird ist in einer Sondenbewegung begründet.

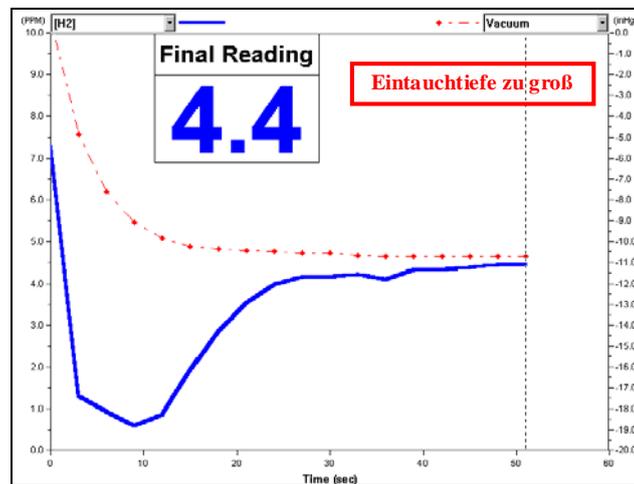


Abbildung 4–58: Messkurve bei zu hoher Eintauchtiefe [39]

Bei starker Bewegung der Sonde kommt dies noch stärker zum Ausdruck. Wie bereits erklärt, ändert sich der Vakuumdruck aufgrund von Verschiebungen des Messgerätes innerhalb des Beobachtungszeitraumes. **Abbildung 4–59** stellt diesen Fall deutlich dar. Sowohl in der Vakuumkurve als auch in der Wasserstoffkurve sind starke Schwankungen festzustellen. Die Detektion einer Fehlmessung mit Hilfe des Graphen stellt hier kein Problem dar.

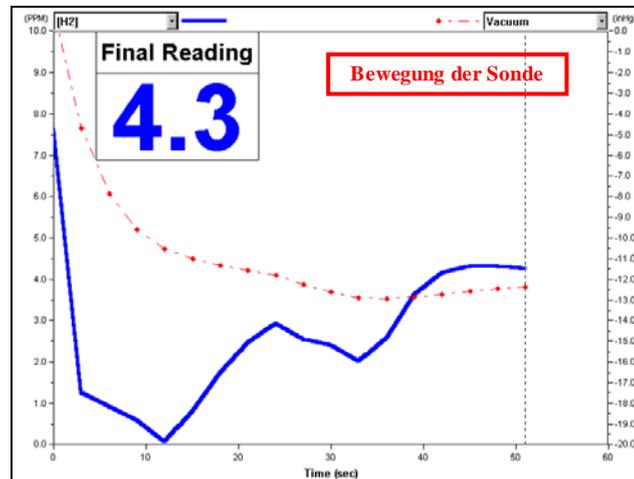


Abbildung 4–59: Messkurve bei Bewegung der Sonde [39]

Die Ausbildung des Graphen bei verspätetem Eintauchen der Messsonde in die Schmelze durch den Anwender ist in **Abbildung 4–60** aufgeführt. In beiden Darstellungen war das Messmittel bei Beginn der Messung, was etwa 10 Sekunden nach Betätigen des Startknopfes eintritt, noch nicht in die Schmelze getaucht. Der Graph steigt unverhältnismäßig stark an und nähert sich nach Senkung der Lanze in das Stahlbad von oben herab dem Plateau an.

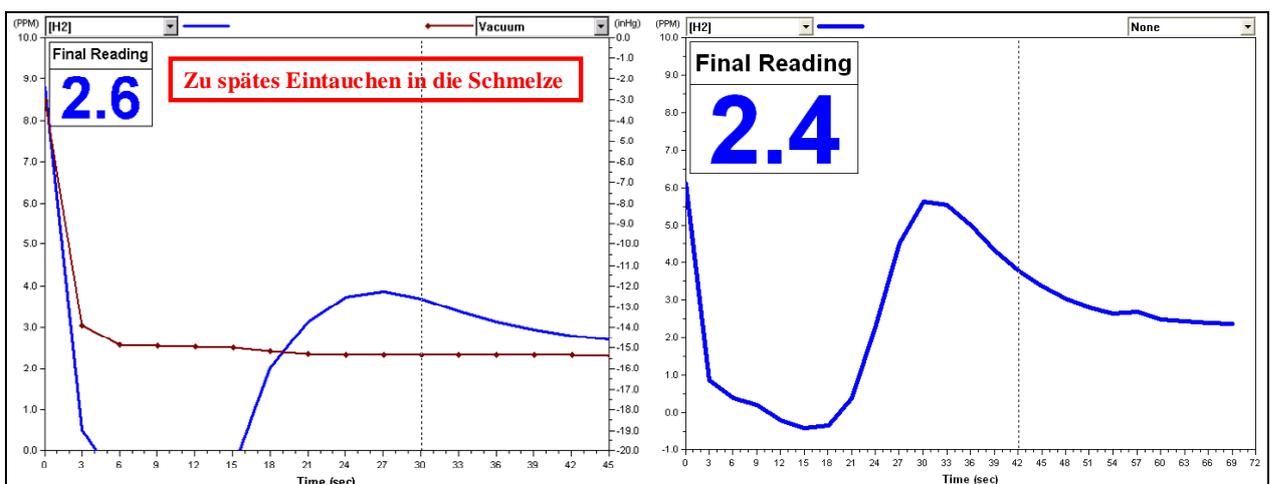


Abbildung 4–60: Messkurve bei zu spätem Eintauchen in die Schmelze

Durch Beschädigungen beim Transport oder wenn sich vor dem Eintauchvorgang eine Kruste über der Schmelze gebildet hat, kann es durch starke mechanische Beanspruchung dazu kommen, dass die Quarzgläser im inneren der Sonde brechen. Auch diese Möglichkeit einer Fehlmessung wird durch eine charakteristische Messkurve laut **Abbildung 4–61** angezeigt. Das Plateau wird nicht erreicht bzw. fällt der Vakuumdruck aus dem zulässigen Bereich heraus.

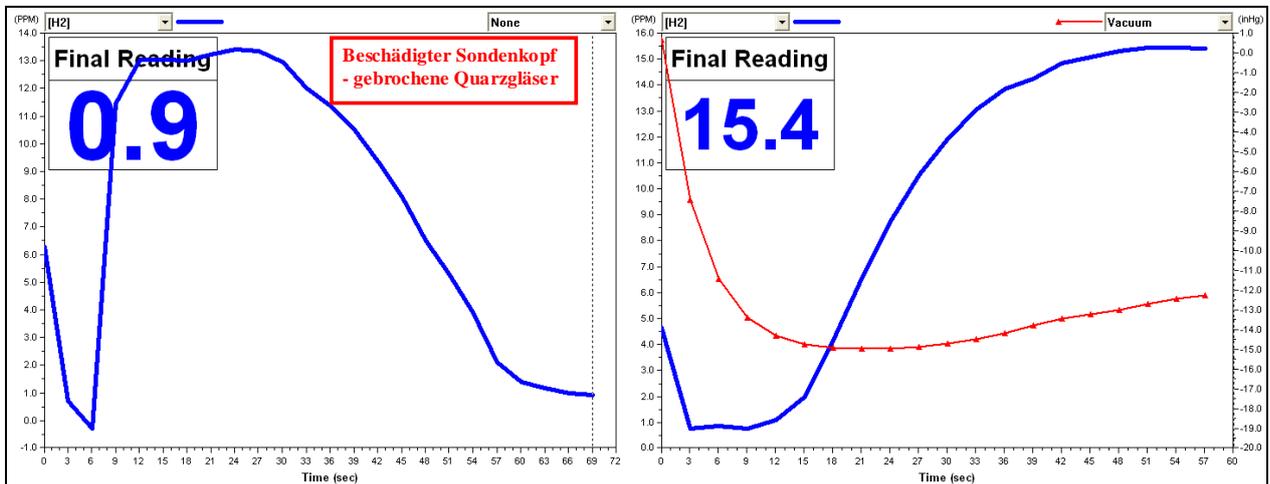


Abbildung 4–61: Messkurve bei gebrochenen Quarzgläsern

Der Langzeiteintauchversuch aus **Kapitel 4.7.2.1** zeigt, dass das System gegen Eintauchwinkel die von der senkrechten abweichen, relativ unempfindlich zu sein scheint. Falls dieser Winkel aber doch zu groß wird ergibt sich ein Ergebnis laut **Abbildung 4–62**. Es wird auch hierbei kein Plateau erreicht und der Vakuumdruck fällt aus dem zulässigen Intervall.

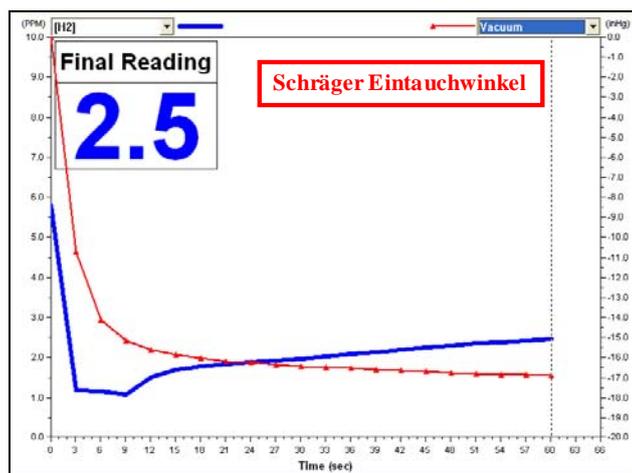


Abbildung 4–62: Messkurve bei schrägem Eintauchwinkel

4.7.2.3 Einfluss der Kalibrierfaktoren

Die HydroVAS-Software bietet die Möglichkeit, die erhaltenen Messergebnisse durch Kalibrierfaktoren anzupassen. Das Messspektrum wird hierbei in drei Bereiche unterteilt und die Ergebnisse, je nach dem in welchen Bereich sie fallen, mit einem diesbezüglichen Faktor multipliziert. Die eingestellten Standardkalibrierfaktoren, wie sie auch für den gesamten Verlauf der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, sind in der **Tabelle 4-11** aufgeführt.

Messbereich [ppm]	Kalibrierfaktor
≤ 2	0,9
$> 2 \leq 4$	1,1
> 4	1,2

Tabelle 4-11: Standardkalibrierfaktoren

Diese Faktoren haben praktisch zur Folge, dass noch während der Messung, mit Überschreiten der Bereichsgrenzen, der ermittelte Wasserstoffwert mit dem zugehörigen Kalibrierfaktor multipliziert wird. In der Messkurve stellt sich dies durch einen Knick dar – wie aus **Abbildung 4–63** ersichtlich. Hier wird die Grenze für den Grundwert knapp überschritten und somit erfolgt dessen Multiplikation mit dem Faktor 1,1. Da in den Messkurven nur alle drei Sekunden ein Punkt abgebildet wird, erscheint die Multiplikation als schräge Linie in der Darstellung.

Des Weiteren ist zu beachten, dass der Beginn des Knickes in der Darstellung nicht direkt an der festgesetzten Grenze von 2,0ppm aufscheint, sondern etwas darunter liegt. Dies hat seine Ursache darin, dass die Messkurve mit etwas Verzögerung abgebildet wird. Der Detektor hat bereits den Grenzwert überschritten und die Multiplikation eingeleitet, in der Kurve wird aber erst das Signal der letzten Messung dargestellt.

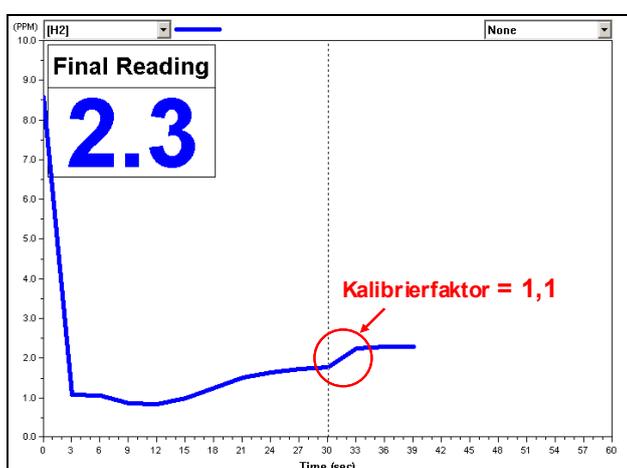


Abbildung 4–63: Einfluss der Kalibrierfaktoren auf die Messkurve ($H_2 < 4,0\text{ppm}$)

Für den Fall dass die Grenzen für die Kalibrierfaktoren zweimal überschritten werden, die Messung also über 4,0ppm liegt, ergeben sich Messkurven laut **Abbildung 4–64** und **Abbildung 4–65**.

Hier ist der besagte Knick in der Kurve bei beiden Grenzdurchgängen zu erkennen. Zuerst erfolgt die Multiplikation des Grundwertes mit dem Kalibrierfaktor 1,1 und ab der Grenze von 4,0ppm die weitere Multiplikation des Grundwertes mit dem Kalibrierfaktor 1,2. Es ist wiederum zu beachten, dass die Grenzen für die Multiplikation immer vom gemessenen Grundwert ausgehen. Deshalb liegt der Knick in der bereits kalibrierten Messkurve bei etwa 4,4ppm, es handelt sich aber hierbei um den mit dem Faktor 1,1 multiplizierten Wert, der Grundwert beträgt in Wahrheit genau 4,0ppm.

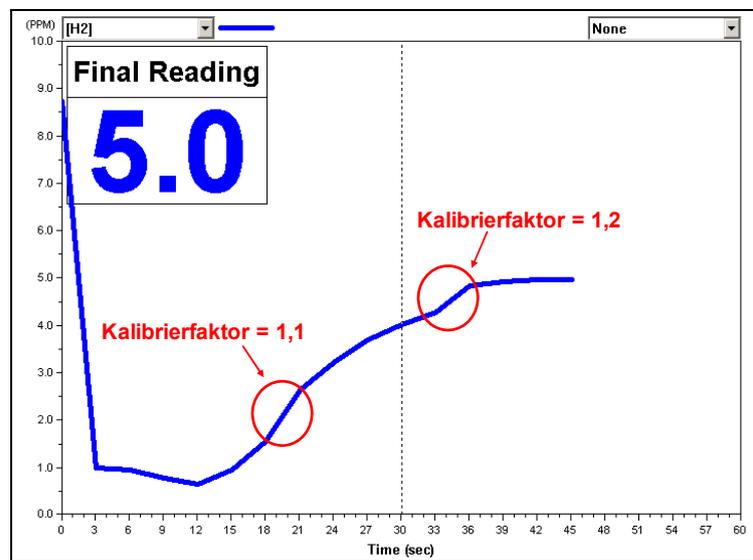


Abbildung 4–64: Einfluss der Kalibrierfaktoren auf die Messkurve (H₂ > 4,0ppm)

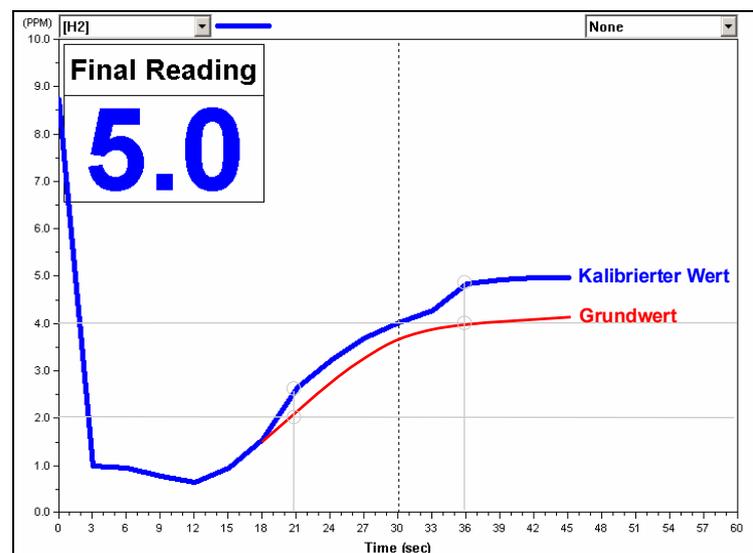


Abbildung 4–65: Vergleich - Messkurve mit/ohne Kalibrierfaktor

Abbildung 4–66 zeigt die Auswirkungen der Kalibrierfaktoren auf das Messergebnis im Vergleich zu den Messwerten aus der Labormethode. Für die vorliegende Aufstellung wurden die Daten aller Markengruppen aus dem **Kapitel 4.2** herangezogen. Es handelt sich hierbei also um ein Durchschnittsergebnis aus allen untersuchten Werksmarken.

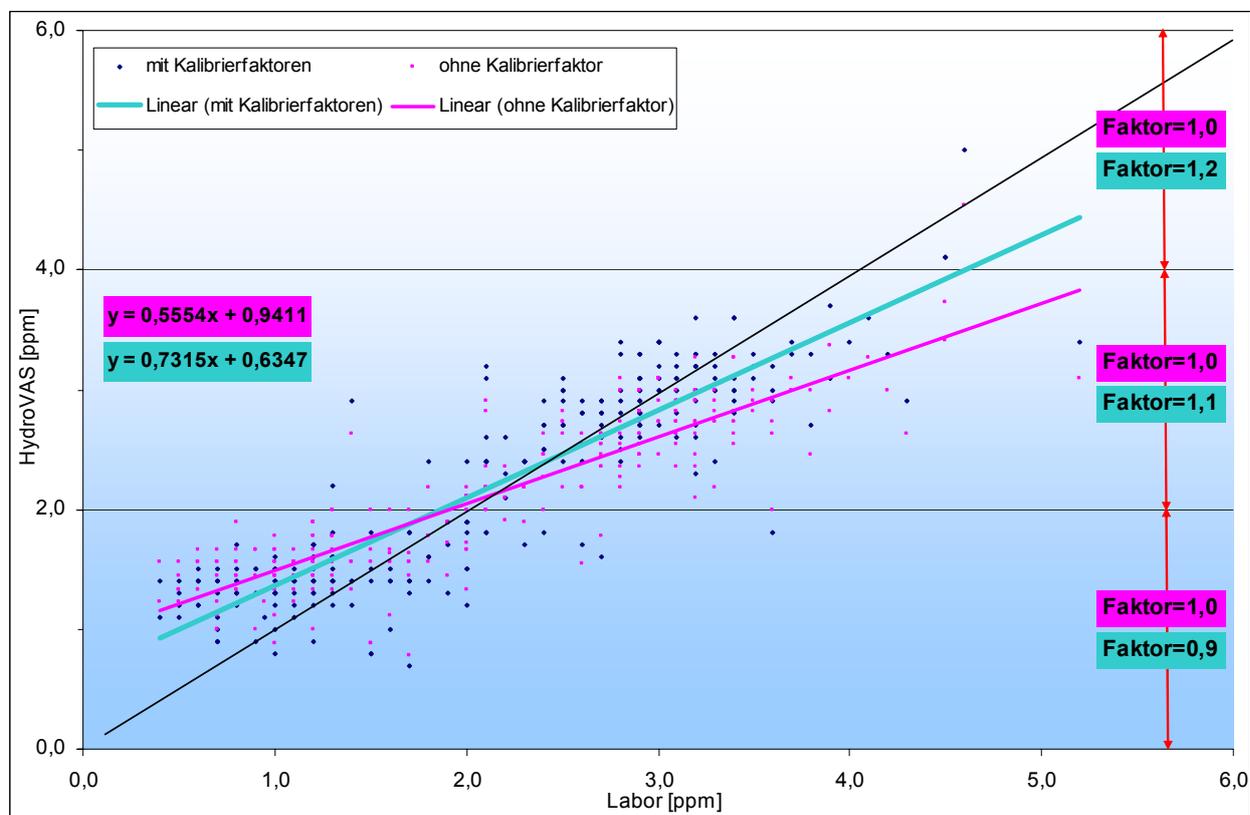


Abbildung 4–66: Auswirkung der Kalibrierfaktoren auf das Messergebnis

Aus den vorhandenen Messwerten mit den Standardkalibrierfaktoren wurde nachträglich auf einen Kalibrierfaktor von 1,0 für alle drei Bereiche zurückgerechnet, dies entspricht dem Grundwert ohne Verwendung der Multiplikatoren. Es zeigt sich, dass durch den Kalibriervorgang eine Annäherung der Werte auf jene aus der Labormethode erfolgt.

Die Abweichung der HydroVAS-Messergebnisse wird zwar minimiert, aber eine vollkommene Anpassung erfolgt nicht. Um eine weitere Annäherung der HydroVAS-Werte an die Ergebnisse aus der Labormethode zu erzielen, müssten die vorhandenen Kalibrierfaktoren durch neue, modifizierte – laut **Tabelle 4-12** - ersetzt werden.

Messbereich [ppm]	Kalibrierfaktor
≤ 2	0,65
$> 2 \leq 4$	1,25
> 4	1,5

Tabelle 4-12: Modifizierte Kalibrierfaktoren

Abbildung 4–67 zeigt die Auswirkungen der modifizierten Kalibrierfaktoren auf das Messergebnis im Vergleich zu den Standardkalibrierfaktoren und der Messung ohne die Multiplikatoren.

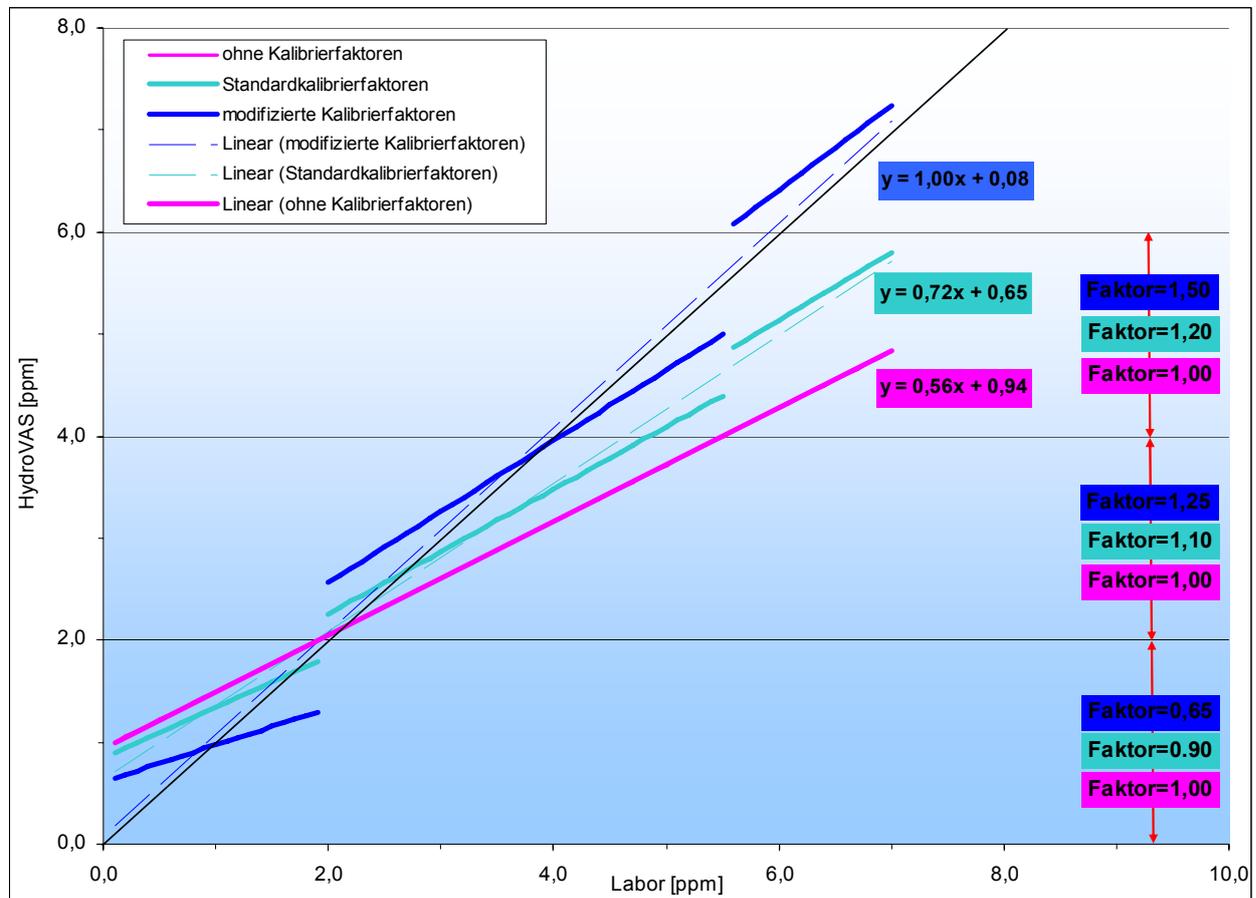


Abbildung 4–67: Auswirkung der modifizierten Kalibrierfaktoren auf das Messergebnis

Es zeigt sich, dass durch die modifizierten Kalibrierfaktoren eine sehr gute Anpassung des Messergebnisses auf die Werte aus der Labormethode möglich ist. Jedoch ist diese Aussage nur für den Durchschnitt über das gesamte Messspektrum gültig, da sich im Bereich der Grenzen zwischen den verschiedenen Multiplikatoren Intervalle ergeben in denen kein Messergebnis existiert.

- Wenn keine Kalibrierfaktoren verwendet werden liegen alle Ergebnisse auf einer Geraden, deren Steigung und Ordinatenabschnitt aber relativ weit vom Laborwert abweicht.
- Bei Verwendung der modifizierten Kalibrierfaktoren ergeben sich drei Teilgeraden, deren Trendlinie sehr gut mit den Laborwerten übereinstimmt. Im Bereich des Wechsels zwischen den Multiplikatoren ergeben sich aber hohe Abweichungen.
- Die Verwendung der Standardkalibrierfaktoren stellt einen Kompromiss zwischen diesen Beiden Vorgehensweisen dar.

Dieser Sprung im Messergebnis im Bereich des Überganges von einem Multiplikator auf den anderen lässt sich, wie in der **Abbildung 4–68** aufgeführt, mit Hilfe der Messkurven erklären. Hierbei handelt es sich um Kurven die mit den Standardkalibrierfaktoren aufgenommen wurden.

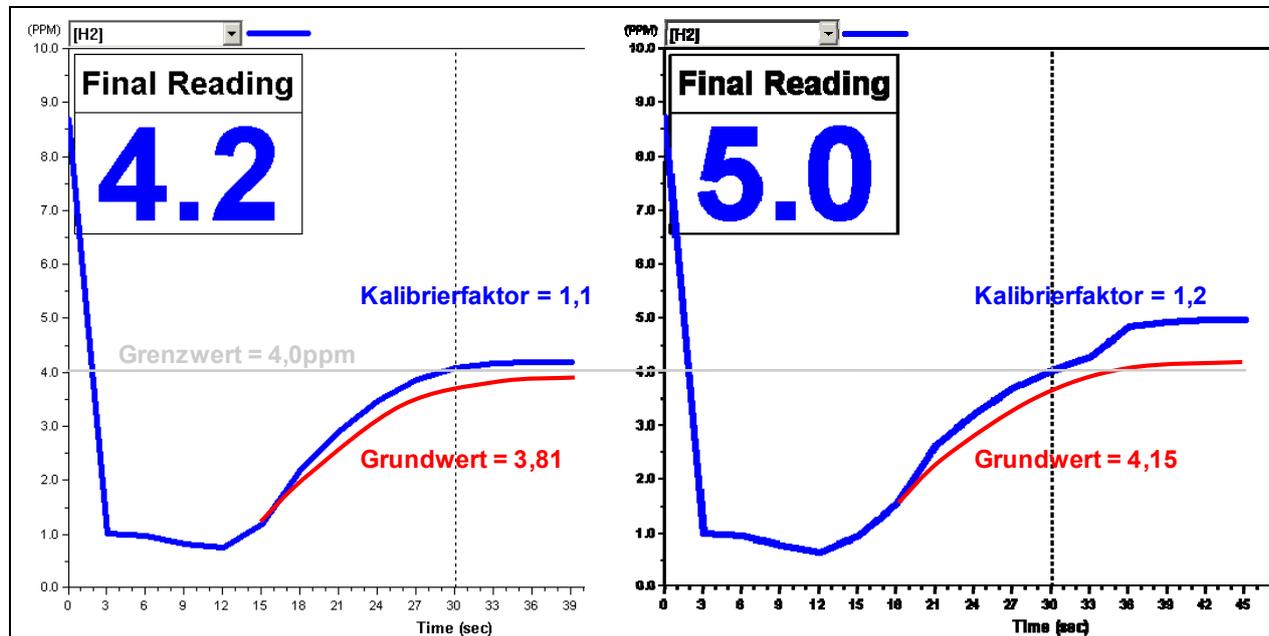


Abbildung 4–68: Ergebnissprung aufgrund der Kalibrierfaktoren

Beide Messergebnisse liegen relativ nahe beieinander, nur überschreitet die rechte Kurve knapp den Grenzwert von 4,0ppm und die linke Kurve liegt knapp darunter. Somit wird die rechte Kurve mit dem Faktor 1,2 und die linke Kurve mit dem Faktor 1,1 multipliziert. Dadurch ergibt sich eine Differenz im Endergebnis von 0,8ppm, die bezogen auf den Grundwert aber nur 0,34ppm beträgt.

Bei Anwendung der modifizierten Kalibrierfaktoren würde sich diese Abweichung beträchtlich erhöhen, da die Differenz zwischen den Faktoren erheblich größer ist als bei den Standardfaktoren.

Bei der Kalibrierung der HydroVAS-Ergebnisse auf die Laborwerte muss also ein Kompromiss zwischen Lücken in den Messergebnissen und einer systematischen Abweichung eingegangen werden. Eine Möglichkeit diese Tatsache zu umgehen bietet sich durch eine regelmäßig verlaufende Anpassung der HydroVAS-Werte, ohne Kalibrationsgrenzen an.

Die Regressionsgerade der HydroVAS-Werte ohne Kalibrierfaktoren laut **Abbildung 4–66** stellt sich wie folgt dar - vergleiche **Gleichung (4.5)**.

$$y = 0,5554 \cdot x + 0,9411 \quad (4.5)$$

Auf Basis dieser Beziehung kann eine Anpassung der HydroVAS-Werte laut der **Gleichung (4.6)** vorgenommen werden.

$$[H]_{\text{angepasst}} = \frac{[H]_{\text{Grundwert}} - 0,9411}{0,5554} \quad (4.6)$$

Das Ergebnis der HydroVAS-Messung muss hierzu dem Grundwert ohne Kalibrationsfaktoren entsprechen. Diese müssen also auf den Wert 1,0 gestellt werden. Nachfolgend wird das Messergebnis laut der obigen Beziehung modifiziert und man erhält einen an die Laborwerte angepassten Wasserstoffwert als Endergebnis.

In der **Abbildung 4–69** sind die Daten aus dem **Kapitel 4.2** wie beschrieben behandelt worden.

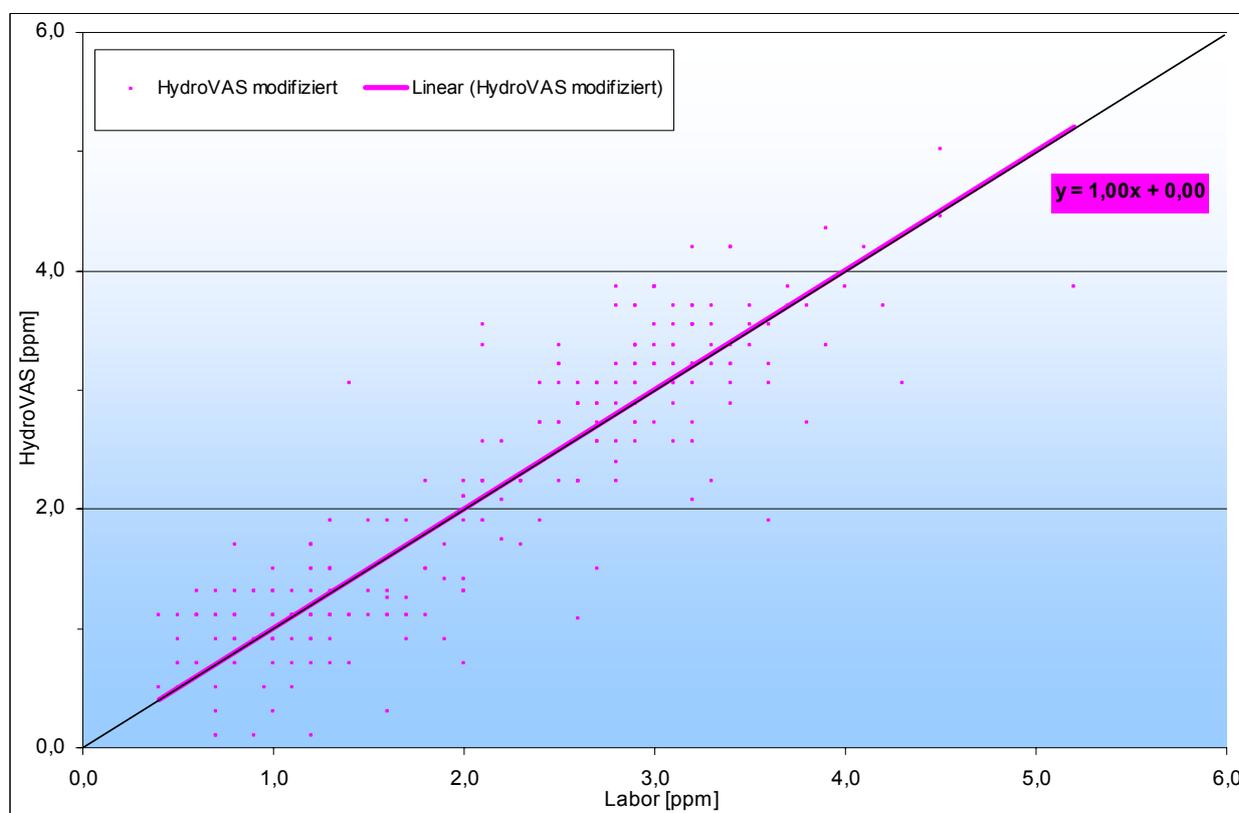


Abbildung 4–69: HydroVAS mit Regressionsformel modifiziert

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der modifizierten Ergebnisse mit denen der Labormethode. Durch die Anwendung dieser Methodik scheint es möglich die systematischen Abweichungen zwischen den beiden Messmethoden zu kompensieren und eine gute Anpassung bzw. Kalibrierung des HydroVAS-Systems vorzunehmen. Diese Anpassung müsste aber erst softwaremäßig erfasst bzw. programmiert werden.

5 Diskussion

Aufgrund der im **Kapitel 4** vorgenommenen Untersuchungen können, durch praktische Versuche abgesicherte, Aussagen über die Zweckmäßigkeit bzw. die Grenzen der Einsetzbarkeit des HydroVAS-Systems getroffen werden.

Die theoretische Überprüfung des mathematischen Formelmodells und den dazugehörigen Wirkparametern und Aktivitätskoeffizienten unter deren zu Hilfenahme der Wasserstoffgehalt in der Schmelze berechnet wird, ergab erwartungsgemäß ein positives Ergebnis. Die vom Messsystem verwendeten Konstanten stimmen im Allgemeinen mit den Angaben aus der Literatur überein. Lediglich bei der Berechnung der jeweilig gültigen Gleichgewichtskonstanten stellte sich heraus, dass die vom Hersteller angegebene Formel nicht mit den Literaturempfehlungen übereinstimmt. Dies ist darin begründet, dass die Software einen Anpassungsfaktor enthält, aufgrund dessen automatisch vom gemessenen elektrischen Signal auf den Wasserstoffpartialdruck umrechnet wird.

Des Weiteren zeigte sich, dass bei der Ermittlung dieser eben genannten Gleichgewichtskonstante die Temperatur des Stahlbades ausschlaggebend ist. Hierbei findet sich aber eine Schwachstelle im Messsystem, da es für jede Charge von einer Standardtemperatur von 1535°C ausgeht. Durch diese Tatsache können im schlimmsten Fall Abweichungen im Endergebnis von bis zu 15% auftreten. Um diesen Fehler ausschließen zu können, müsste vor jeder HydroVAS - Messung eine Temperaturmessung erfolgen und der ermittelte Wert automatisch von der Software eingelesen werden.

Beim Vergleich der aufgezeichneten Daten zwischen den Laborwasserstoffwerten und jenen des zu evaluierenden Verfahrens konnte klar festgestellt werden, dass die Ergebnisse im Bereich zwischen 1,3ppm bis hin zu 4ppm Wasserstoffgehalt recht gut übereinstimmen. Im darüber liegenden Abschnitt zeigt sich, dass die HydroVAS-Ergebnisse konstant unter denen des Labors liegen. Im Sektor unter 1,3ppm ist das Gegenteil der Fall – hier liegen die Laborergebnisse unterhalb. Aufgrund dieser Tatsache wurden, unter Einsatz von Kalibriergasen mit einem definierten Wasserstoffgehalt, Validierungsmessungen im Abschnitt von 0,75ppm bis 9,09ppm durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Abschweifung bei niedrigen Gehalten auf einen nicht linear messenden Wärmeleitfähigkeitsdetektor zurückzuführen sind. Die durch die Kalibriergase bestimmten Fehlerintervalle stimmen sehr gut mit jenen Abweichungen überein, die zwischen Labor und HydroVAS festgestellt worden sind, wodurch klar wurde, dass es sich um einen Fehler des letzteren Verfahrens handelt. Aufgrund einer Modifikation bzw. Anpassung der Software könnten aber die Fehlergebnisse im unteren Bereich

relativ einfach auf jene des Labors angeglichen werden, ohne am Gerät Änderungen vornehmen zu müssen.

In weiterer Folge wurden Reproduzierbarkeitsüberprüfungen vorgenommen. Bei den beiden Versuchen mit dem Lanzensystem, wo acht bzw. sechs Messungen vorgenommen wurden, konnte festgestellt werden, dass sich die Wiederholbarkeitsrate bezüglich dem Ergebnis bei HydroVAS als ausgezeichnet erweist. Dies wurde auch durch einige zusätzliche Messungen bestätigt, welche nicht direkt der Bestimmung der Reproduzierbarkeit dienen.

Bei der Überprüfung der Laborwerte wurden ebenfalls zwei verschiedene Versuchsreihen abgearbeitet, eine für niedrige und eine für hohe Wasserstoffgehalte. Besonders auffallend in den Ergebnissen waren die relativ hohen Streuungen der Einzelergebnisse je Versuch und die dadurch bedingten hohen Standardabweichungen mit 0,4ppm für den hohen und 0,3ppm für den niedrigen Messbereich. Des Weiteren wurde versucht, bei diesen Versuchsreihen Aussagen über eventuelle Fehlermöglichkeiten bei den Probenahmen zu treffen. Der Verlauf des Wasserstoffgehaltes im Probelöffel bzw. die Abhängigkeit des Ergebnisses von der Aufenthaltsdauer der Probe im Abschreckwasser wurden überprüft, aber es konnte kein einheitlicher Trend festgestellt werden, so dass sich hierzu keine klare Aussage treffen lässt.

Das Hauptexperiment bestand darin, einen direkten Vergleich zwischen Labor und HydroVAS zu bewerkstelligen. Um dies zu ermöglichen wurden parallele Messungen über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde an einer Charge vorgenommen und sichergestellt, dass alle Randbedingungen, die einen eventuellen Einfluss auf das Messergebnis haben könnten unverändert blieben. Es zeigte sich das nach den vorangegangenen Versuchen erwartete Ergebnis. Die Lanzenmethode lieferte sehr konstante Werte und die Ergebnisse der Labormesskette streuten im Kontrast hierzu relativ stark mit einer Standardabweichung von 0,3 gegenüber der von HydroVAS mit 0,03 was einen Unterschied von einer Zehnerpotenz darstellt! Die Mittelwerte beider Verfahren wichen um 0,13ppm voneinander ab, was sich als zufriedenstellend erweist, vor allem da dadurch der Bereich zwischen 1,3ppm und 4,0ppm Wasserstoffgehalt ein weiteres Mal als der Übereinstimmungsbereich beider Methoden identifiziert werden konnte.

Zusätzlich konnte aufgrund dieses Experimentes festgehalten werden, dass ein Großteil der auftretenden Streuung in den Laborwerten und der damit verbundenen Fehler des Einzelwertes, auf die Probenahme zurückzuführen ist. Dies war möglich indem eine Probe in mehrere Stücke unterteilt wurde, die einzeln analysiert wurden. Stücke aus ein und derselben Probe zeigten nur minimale Abweichungen, welche größer wurden wenn zwei verschiedene Proben aus ein und demselben Probelöffel analysiert wurden. Die größten Abweichungen zeigten sich zwischen Versuchsstücken aus verschiedenen Probenahmelöffeln.

Ein weiterer Punkt war es, die Probenahme mittels Kupferkokille auf ihre Richtigkeit zu überprüfen. Hierzu wurden einfach Standardlaboranalysen, HydroVAS-Messungen und Probenahmen mittel Kupferkokille durchgeführt und die Endergebnisse miteinander verglichen. Es zeigte sich in allen drei Fällen das gleiche Resultat, womit die Kupferkokille als Probenahmemethode verifiziert ist. Zusätzlich bestätigte sich zum wiederholten Mal, dass die Labor- und HydroVAS-Werte im bereits definierten Übereinstimmungsbereich äquivalent sind. Bezüglich der Streuung der Einzelwerte ergab sich ebenfalls das gewohnte Ergebnis

Im abschließenden Kapitel wurden mögliche Fehler und deren Einflüsse auf das Endergebnis besprochen. Sowohl Labor als auch HydroVAS wurden unter die Lupe genommen.

Seitens der Auswertung im Laboratorium zeigte sich, dass zu langes und intensives Anschleifen verbunden mit einer Wärmeentwicklung zu einem minimalen Verlust an Wasserstoff in der Probe führen kann. Ein erheblicher Anstieg des Analysenergebnisses verursacht hingegen die Kontamination der Probenoberfläche durch Schmutzpartikel, bzw. durch Berührung mit der menschlichen Haut. Beide Fälle sind unbedingt auszuschließen, um einen vernünftigen und glaubhaften Wasserstoffgehalt zu erlangen, was aber in den Laborinternen Arbeitsvorschriften klar hinterlegt ist. Es zeigte sich aber ebenso, dass eine Unterbrechung der Kühlkette und ein damit verbundener Kontakt mit der Umgebungsluft und –temperatur für etwa zweieinhalb Stunden, einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Endergebnis liefert. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass minimales Anschleifen der Probenoberfläche zu Reinigungszwecken das Resultat kaum verfälscht.

Um eventuelle Fehlereinflüsse im HydroVAS-System abzuklären, ist mit speziell angefertigten Langzeitsonden eruiert worden, wie sich das Plateau in der Messkurve über einen längeren Zeitraum hinweg verhält. Es konnte keine Veränderung im konstanten Bereich des Graphen mit fortschreitender Zeitdauer festgestellt werden. Zusätzlich wurde der Einfluss eines veränderten Eintauchwinkels während des Messvorganges untersucht. Ein Kippen der Lanze verursacht einen kleinen Knick in der Messkurve, kurz darauf stellt sich aber wieder das Plateau ein und das richtige Resultat wird angezeigt.

Weitere Fehlereinflüsse, wie verstopfte Sonde, zu große Eintauchtiefe, Bewegung der Sonde während des Messvorganges, zu spätes Sondeneintauchen, beschädigter Sondenkopf oder viel zu schräger Eintauchwinkel stellen sich alle mitsamt, laut der Herstellerfirma, durch eine charakteristische Abweichung der Messkurve von der Soll-Kurve dar. Die Möglichkeit Fehlmessungen aufgrund des Verlaufes des Graphen zu identifizieren erweist sich als einer der größten Vorzüge des untersuchten Messmittels. Eine Problematik ergibt sich hierbei noch dadurch, dass die Beurteilung der Messkurvenkorrektheit dem jeweiligen Anwender unterliegt. Eine Automation diesbezüglich mittels Bildverarbeitungssoftware könnte sich als vorteilhaft erweisen.

Der abschließende Punkt der Fehlereinflussanalyse bestand darin, die Kalibrierfaktoren der HydroVAS-Software zu überprüfen. Dabei stellte sich heraus, dass mit den momentan vorhandenen Faktoren nur eine ungenügende Kalibrierung vollzogen wird. Eine Anpassung der Multiplikatoren erwies sich aber nicht als zielführend, da sich im Bereich der Grenzen zwischen den verschiedenen Multiplikationsfaktoren Bereiche ergeben in denen aufgrund des Rechenalgorithmus keine Wasserstoffgehalte existieren. Aus diesem Grund wurde eine Anpassungsformel für die HydroVAS-Ergebnisse an die Werte aus der Labormethode ermittelt, mit der, unter Vernachlässigung der Kalibrierfaktoren, die Messabweichungen zwischen den beiden Verfahren kompensiert werden können.

Als Resümee der vorliegenden Arbeit kann die Anwendung des HydroVAS-Systems zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts in der Schmelze empfohlen werden. Diese Messtechnik zeichnet sich durch ihre ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, minimale Streubreite und kleinste Standardabweichung, kurze Messzeiten, sofort verfügbares Endergebnis, die Möglichkeit Fehlmessungen zu identifizieren und schlussendlich vor allem durch die Beachtung der chemischen Schmelzzusammensetzung zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus.

Um die Genauigkeit der zukünftigen Messergebnisse zu perfektionieren, sollte vor allem die zum Zeitpunkt der Wasserstoffdetektion vorhandene Schmelztemperatur Beachtung finden, um die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten auf die tatsächlich vorherrschenden Randbedingungen anzupassen. Des Weiteren sollte eine Anpassung der Systemsoftware für Messungen im Bereich unter 1,3ppm erfolgen, da sich gezeigt hat, dass der Wärmeleitfähigkeitsdetektor in diesem Sektor systematische Abweichungen vom theoretischen Wert liefert. Aus welchem Grund sich Abweichungen zwischen den Laborwerten und den HydroVAS-Werten über Wasserstoffgehalten von 4,0ppm ergeben, konnte nicht geklärt werden.

Da es aufgrund von Kundenwünschen heutzutage notwendig ist, zertifizierte Messergebnisse mit dem Produkt auszuliefern, stellt sich hierbei noch ein Problem für die Zukunft dar. Das HydroVAS-System kann nicht wie die Labormethode durch Analyse eines geeichten Standards überprüft werden. Die Prüfung durch Kalibriergase alleine ist für eine Zertifizierung nicht ausreichend, da dieser Vorgang nicht in der Lage ist die komplette Messkette abzubilden. Diesbezüglich sollte Rücksprache mit der Herstellerfirma gehalten werden, um in beiderseitigem Interesse eine Lösung für diese Frage zu finden.

6 Zusammenfassung

Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit wurden zunächst thermodynamische Grundlagen – den Wasserstoff betreffend – wie z.B. Sieverts'sches Gesetz, Wasserstofflöslichkeit im Stahl, usw. aufgearbeitet. Im Anschluss daran sind die Herkunftsmöglichkeiten sowie die Auswirkungen dieses Elementes auf das Endprodukt erläutert worden.

Durch praktische Versuche konnten bezüglich des HydroVAS-Systems folgende Aussagen getroffen werden:

- Ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, geringe Streuung der Werte, geringe Standardabweichungen
- Mit der Labormethode vergleichbare Messergebnisse im Bereich zwischen 1,3ppm und rund 4,0ppm (Markenabhängig), darunter Abweichungen die klar auf eine Fehlfunktion des systeminternen Wärmeleitfähigkeitsdetektors zurückzuführen sind
- Möglichkeit Fehlmessungen zu identifizieren
- Schnelle, einfache Messmethode mit sofort verfügbarem Endergebnis
- Momentan noch Probleme, wenn die Schmelztemperatur signifikant von 1535°C abweicht, da dies als Standardtemperatur definiert ist.
- Unstetigkeiten in den Messergebnissen aufgrund der Verwendung von verschiedenen Kalibrierfaktoren in einzelnen Messbereichen.
- Eine Kompensation der Messabweichungen zwischen den HydroVAS-Werten und den Laborwerten durch eine Anpassungsformel scheint zweckmäßig.

Bezüglich der Laborauswertung können folgende Punkte aufgeführt werden:

- Im Vergleich zu HydroVAS höhere Streuungen und schlechtere Reproduzierbarkeit. Für einen bestimmten Wasserstoffgehalt in der Schmelze können bei zwei Messungen die Ergebnisse bis zu zirka 1,0ppm auseinander liegen.
- Bei niedrigem Wasserstoffgehalt genauerer Durchschnittsanalysenwert als HydroVAS.
- Größten Einfluss auf das Endergebnis hat die Probennahme im Stahlwerk. Die Analyse im Labor an sich arbeitet relativ genau.
- Selbst wenn die Arbeitsvorschriften nicht exakt eingehalten werden, haben Fehler, die bei der Probenvorbereitung im Labor passieren, nur einen geringen bzw. keinen Einfluss auf das Messergebnis.

Das HydroVAS-System scheint aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit sehr gut geeignet zu sein die bestehende Probenahme und Messkette in naher Zukunft abzulösen und sogar die Genauigkeit bzw. Glaubhaftigkeit der ermittelten Wasserstoffwerte zu verbessern.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Jungreithmeier, A.: Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Stahlschmelzen mit dem Messsystem HYDRIS. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben (1989).
- [2] Sieverts, A.: Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie 60 (1907), 129ff.
- [3] Sieverts, A.: Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, Eisen und Nickel. Zeitschrift für Physikalische Chemie 67 (1911), 591-613.
- [4] Sieverts, A.: Die Aufnahme von Gasen durch Metalle. Zeitschrift für Metallkunde 2 (1929), 37-46.
- [5] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. Verlag Wiley-VCH, 3. Auflage, 2002, ISBN 3-527-30236-0.
- [6] Schenck, H. und K. Lange: Untersuchungen über die Wasserstofflöslichkeit in Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und deren binären Legierungen. Archiv für das Eisenhüttenwesen 37 (1966), Heft 9, 739-748.
- [7] Schöberl, A. und E. Pink: Der Wasserstoffgehalt im basischen Siemens-Martin-Stahl. Radex-Rundschau (1964), Heft 3, 162-174.
- [8] Riecke, E.: Wasserstoff in Eisen und Stahl. Archiv für das Eisenhüttenwesen 49 (1978), Heft 11, 509-520.
- [9] Horstmann, D.: Das Zustandschaubild Eisen-Kohlenstoff. Stahleisenverlag, 5. Auflage, 1985, ISBN 3-514-00337-8.
- [10] Froberg, G.: Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, 1994, ISBN 3-342-00533-5.
- [11] Gudenau, H. W.: Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie. Verlag trans aix press, 4. Auflage, 1998.
- [12] Schenck, H. und E. Steinmetz: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen. Stahleisen-Sonderberichte, 1966, Heft 7.

-
- [13] Schürmann, E., M. Sittard und R. Völker: Systematic of the equivalent influence of alloying elements on the nitrogen and hydrogen solubility in iron, cobalt, and nickel base alloys. *Steel Research* 57 (1986), 547-551.
- [14] Schürmann, E. und W. Kätzlitz: Äquivalente Wirkung der Legierungselemente auf die Konzentrations- und temperaturabhängige Wasserstofflöslichkeit in eisenreichen Drei- und Mehrstoffschmelzen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 52 (1981), Heft 8, 295-301.
- [15] Mitra, M. und K. Lange: Bestimmung der Wirkungskoeffizienten, Lösungsenthalpien und Lösungsentropien von Wasserstoff im flüssigen System Eisen-Kobalt-Silicium. *Zeitschrift für Metallkunde* 74 (1983), Heft 7, 451-455.
- [16] Lee, B.T., J.Y. Lee und S.H. Hwang: The effect of alloying elements on the hydrogen solubility of ferritic iron at atmospheric hydrogen pressure and elevated temperatures. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 53 (1982), Heft 2, 71-76.
- [17] Catellier, C. und H. Gaye: Considérations fondamentales relatives au comportement de l'azote et de l'hydrogène dans l'acier les laitiers liques. *La Revue de Métallurgie – CIT* (1986), 25-42.
- [18] Sommer, P.: Dem Wasserstoff auf der Spur - Teil 1: Einführung. *Der Wärmebehandlungsmarkt* (1999), Heft 3.
- [19] Pobinger, P.R.: Beitrag zur Flockenbildung in Stahl und Effusionsverhalten des Wasserstoffs an der Grenzfläche Stahl-Luft. Dissertation, Montanuniversität Leoben (1970).
- [20] Riecke, E.: Einfluss von Gitterbaufehlern auf die Wasserstoffdiffusion in Eisen bei Raumtemperatur. *Gase in Metallen*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel (1982), 161-174.
- [21] Grabke, H. J., F. Gehrman und E. Rieke: Hydrogen in microalloyed Steels, *Steel Research* 72 (2001), Heft 5/6, 225-234.
- [22] Vibrans, G.: Beitrag zur Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Stahl. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 32 (1961), Heft 10, 667-673.
- [23] Krahl, A.: Über Verhalten und Auswirkung von Wasserstoff in Stahl und Schweißgut. *Stahl und Eisen* 90 (1970), Heft 2, 85-91.
- [24] Lange, G.: Der Einfluss von Poren auf die Effusion von Wasserstoff aus Eisen bei Raumtemperatur. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 40 (1969), Heft 8, 635-639.

-
- [25] Schuhmann, H. und F. Erdmann-Jesnitzer: Der Einfluss des Werkstoffzustandes auf die Wasserstoffdiffusion in unlegiertem Stahl. Archiv für das Eisenhüttenwesen 24 (1953), Heft 7/8, 353-360.
- [26] Lange, G.: Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle. Verlag Informationsgesellschaft, 3. Auflage, 1992, ISBN 3-88355-070-1.
- [27] Speith, K. G., H. Ende und R. Specht: Die Wasserstoffgehalte flüssiger Elektro-, Siemens-Martin-, Thomas- und Sauerstoffaufblas-Stähle. Stahl und Eisen 82 (1962), Heft 13, 808-821.
- [28] Ende, H. und K. Hagen: Das Verhalten des Wasserstoffs zwischen Gas, Schlacke und Stahl in basischen Frischprozessen. Archiv für das Eisenhüttenwesen 40 (1969), Heft 6, 27-36.
- [29] Wahlster, M. : Über die Wasserstoffbewegung zwischen Metall und Schlacke bei der Stahlherstellung. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 111 (1966), Heft 11, 553-563.
- [30] Lange, G.: Die Gefährdung hochfester Stähle durch Wasserstoff. Radex-Rundschau (1972), Heft 3/4, 230-236.
- [31] Engel, L.: Beitrag des Rasterelektronenmikroskops zur Beurteilung wasserstoffinduzierter Brüche. Archiv für Eisenhüttenwesen 44 (1977), Heft 10, 555-560.
- [32] Schwarz, S.: Dem Wasserstoff auf der Spur - Teil 2: Wasserstoffaufnahme von Stählen aus Gasen und Flüssigkeiten. Der Wärmebehandlungsmarkt (1999), Heft 4.
- [33] Pobinger, P.: Zur Theorie der Flockenbildung. Archiv für Eisenhüttenwesen 43 (1972), Heft 7, 577-581.
- [34] Schwarz, S.: Dem Wasserstoff auf der Spur - Teil 3: Wasserstoffinduzierte Werkstofftrennungen und deren Folgen. Der Wärmebehandlungsmarkt (2000), Heft 1.
- [35] Haumann, W., W. Heller, H. A. Jungblut, H. Pircher, R. Pöpperling und W. Schwenk: Der Einfluss von Wasserstoff auf die Gebrauchseigenschaften von unlegierten und niedriglegierten Stählen. Stahl und Eisen 107 (1987), Heft 12, 585-594.
- [36] Fruehan, R.J.: A Review of Hydrogen Flaking and its Prevention. Iron and Steelmaker 24 (1997), Heft 8, 61-69.

- [37] Trenkler H. und W. Krieger: Gmelin-Durrer Metallurgie des Eisens, Band 5b, Springer-Verlag, 4. Auflage, 1978, ISBN 3-540-93361-1.
- [38] Pochmarski, L. und H. Deutsch: Herstellung hochreiner Stähle für Langprodukte. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 140 (1995), Heft 11, 463-469.
- [39] Junker, T.: Minco HydroVAS2™ User's Manual. Version 3.0, 2001.
- [40] Eltra GmbH: H-500, Hot Extraction Hydrogen Determinator. Firmenprospekt, 2003.
- [41] Thieman, E. : Dem Wasserstoff auf der Spur - Teil 4: Bestimmung des Wasserstoffgehalts in Stählen. Der Wärmebehandlungsmarkt (2000), Heft 2.
- [42] Rist, A., M. F. Ancey-Moret, C. Gatellier und P. V. Riboud: Equilibres thermodynamiques dans l'élaboration de la fonte et de l'acier. Techniques de l'Ingénieur (1974), Heft 2, 1-42.
- [43] Nadif, M. und C. Gatellier: Influence d'une addition de calcium ou de magnésium sur la solubilité de l'oxygène et du soufre dans l'acier liquide. La Revue de Métallurgie – CIT (1986), 377-394.
- [44] Trenkler H. und W. Krieger: Gmelin-Durrer - Metallurgie des Eisens, Band 5a, Springer-Verlag, 4. Auflage, 1978, ISBN 3-540-93361-1.

8 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 2-1: Vergleich: Diffusionskoeffizient von Wasserstoff mit anderen Elementen [18]	10
Tabelle 4-1: Gegenüberstellung der Wirkparameter e_H^x	52
Tabelle 4-2: Wasserstoffaktivitätskoeffizienten f_H für einige Werksmarken	53
Tabelle 4-3: Vergleich der Gleichgewichtskonstante K_h laut HydroVAS und Gmelin-Durrer	54
Tabelle 4-4: Wasserstoffwerte von Labor, HydroVAS und HydroVAS mit Temperaturkorrektur	58
Tabelle 4-5: Übereinstimmungsbereich von Labor und HydroVAS	67
Tabelle 4-6: Ergebnisse – Reproduzierbarkeitsversuch 1	73
Tabelle 4-7: Ergebnisse – Reproduzierbarkeitsversuch 2	75
Tabelle 4-8: Verhalten von f_h – Vergleichsversuch (V3)	86
Tabelle 4-9: Messergebnisse – Validierung der Kupferkokillenprobenahme (V4)	91
Tabelle 4-10: Messergebnisse - Fehlereinflüsse Labor (V5)	94
Tabelle 4-11: Standardkalibrierfaktoren	103
Tabelle 4-12: Modifizierte Kalibrierfaktoren	105
Abbildung 2-1: Wasserstofflöslichkeit in Eisen [7]	4
Abbildung 2-2: Wasserstofflöslichkeit in Eisen – Literaturvergleich [6]	4
Abbildung 2-3: Raumgittermodifikationen des Eisens [9]	5
Abbildung 2-4: Veranschaulichung der Wirkparameter [10]	6
Abbildung 2-5: Einfluss von Drittelementen auf den Wasserstoffaktivitätskoeffizient [14]	7
Abbildung 2-6: Einfluss von Drittelementen auf die Wasserstofflöslichkeit [17]	7
Abbildung 2-7: Der Zwischengittermechanismus [18]	8
Abbildung 2-8: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten [20],[21]	9
Abbildung 2-9: Wasserstoffabgabe in Abhängigkeit vom Porenvolumen [24]	11
Abbildung 2-10: Wasserstoffabgabe poröser Proben – Vergleich mit Fickschen Gesetz [24]	11
Abbildung 2-11: Wasserstoffdurchgang in Abhängigkeit vom Kaltwalzgrad [25]	12
Abbildung 2-12: Wasserstoffdurchgang angelassener Bleche mit 90% Kaltverformung [25]	13
Abbildung 2-13: Anhängigkeit der Härte von kaltgewalzten Blechen von der Anlasstemperatur [25]	13
Abbildung 2-14: Sättigung von Schlacke und Stahl mit Wasserstoff [28]	15
Abbildung 2-15: Wasserstoffgehalt in Bad und Schlacke im Lichtbogen [29]	16
Abbildung 2-16: Wasserstoffgehalt von Elektrostählen während der Erschmelzung [27]	17
Abbildung 2-17: Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit der Kalkfeuchtigkeit [27]	18
Abbildung 2-18: Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Temperatur [27]	18
Abbildung 2-19: Jahreszeitlicher Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Wasserstoff [7]	19
Abbildung 2-20: Jahreszeitlicher Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Wasserstoff [29]	20
Abbildung 2-21: Einfluss der Entkohlungs geschwindigkeit auf den Wasserstoffgehalt [27]	21
Abbildung 2-22: Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Sauerstoff [27]	22
Abbildung 2-23: Änderung des Wasserstoffgehalts beim Abstich [27]	23
Abbildung 2-24: Schematische Darstellung der Ansammlung von Wasserstoff im Stahl [31]	25

Abbildung 2–25: Schematische Darstellung des Help-Mechanismus [34].....	27
Abbildung 2–26: Spannungs-Dehnungs-Kurven mit und ohne Wasserstoffbeladung [34].....	28
Abbildung 2–27: Einflussfaktoren für die Wasserstoffempfindlichkeit eines Werkstoffs [34].....	29
Abbildung 2–28: Schema des Aussehens interkristalliner spröder Gewaltbrüche [31]	30
Abbildung 2–29: Interkristalliner spröder Gewaltbruch [31]	31
Abbildung 2–30: Flocke im Stahlguss [31]	32
Abbildung 2–31: Fischauge in einer Schweißnaht [31]	32
Abbildung 2–32: Wasserstoffgrenzwerte in Abhängigkeit der Dicke bei Schmiedestücken [35].....	33
Abbildung 2–33: Wasserstoffgrenzwerte für Grobblech bei Luftabkühlung [35].....	34
Abbildung 2–34: Wasserstoffgrenzwerte in Abhängigkeit des Mangangehalts [35].....	34
Abbildung 2–35: Zusammenhang zwischen Flockenbildung und Schwefelgehalt [36]	35
Abbildung 2–36: Löslichkeit von Stickstoff und Wasserstoff in Eisenschmelzen [37].....	36
Abbildung 2–37: Wasserstoffbewegung in Bad und Schlacke bei RH-Behandlung [29]	37
Abbildung 2–38: Methoden der Pfannenentgasung – schematisch.....	38
Abbildung 2–39: Einfluss des Argonspülens auf den Wasserstoffgehalt beim Pfannenentgasen [36] ...	38
Abbildung 2–40: Wasserstoffbewegung bei der Glühbehandlung [36]	39
Abbildung 2–41: Wärmebehandlungsablauf gegen Flockenbildung [36].....	40
Abbildung 2–42: Bloomabkühlung unter Isolierhauben [38].....	41
Abbildung 2–43: Wasserstoffabbau durch verzögerte Abkühlung in Isolierhauben [38]	41
Abbildung 3–1: Stofffluss bei Böhler Edelstahl	42
Abbildung 3–2: HydroVAS-Station [39]	43
Abbildung 3–3: HydroVAS-Lanze.....	43
Abbildung 3–4: HydroVAS-Sonde	44
Abbildung 3–5: Messprinzip HydroVAS	45
Abbildung 3–6: Praktischer Messablauf HydroVAS	47
Abbildung 3–7: Messkurve HydroVAS	47
Abbildung 3–8: Messprinzip Eltra H-500 [40].....	48
Abbildung 3–9: Wärmeleitfähigkeitsmessung bei Eltra H-500 [40]	49
Abbildung 3–10: Pyrexröhrchen [41]	49
Abbildung 3–11: Eltra H-500 Hydrogen Determinator [40].....	50
Abbildung 3–12: Übersicht über die praktischen Untersuchungen	51
Abbildung 4–1: Vergleich der Wasserstoffaktivitätskoeffizienten f_H laut HydroVAS und Gmelin-Durrer .	53
Abbildung 4–2: Vergleich der Gleichgewichtskonstante K_H laut HydroVAS und Gmelin-Durrer.....	55
Abbildung 4–3: Vergleich des Quotienten K_H/f_H laut HydroVAS (a) und Gmelin-Durrer (b)	56
Abbildung 4–4: Temperaturbedingte Messabweichung - Absolutwerte	57
Abbildung 4–5: Temperaturbedingte Messabweichung – prozentuell	57
Abbildung 4–6: Temperatureinfluss auf HydroVAS-Messung.....	59
Abbildung 4–7: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für D, V, M – Marken	61
Abbildung 4–8: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für D, V, M – Marken	61
Abbildung 4–9: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für W und T - Marken.....	62
Abbildung 4–10: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für W und T - Marken	62

Abbildung 4–11: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für K - Marken.....	63
Abbildung 4–12: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für K - Marken.....	63
Abbildung 4–13: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für N - Marken.....	64
Abbildung 4–14: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für N - Marken.....	64
Abbildung 4–15: Gegenüberstellung - Labormethode vs. HydroVAS für P - Marken.....	65
Abbildung 4–16: Abweichungen zwischen HydroVAS und Labor für P - Marken.....	65
Abbildung 4–17: Übereinstimmungsbereiche von HydroVAS und Labor – maximale Abweichung 10%	66
Abbildung 4–18: Gegenüberstellung der Messergebnisse und der Prüfgase.....	68
Abbildung 4–19: Prüfgaskurve für den Standardgasdurchfluss	69
Abbildung 4–20: Prozentuelle Messabweichung von den Prüfgasen	69
Abbildung 4–21: Vergleich zwischen Betriebsergebnissen und Prüfgastests	70
Abbildung 4–22: HydroVAS-Messung mit Stativ	72
Abbildung 4–23: Reproduzierbarkeit von HydroVAS - Versuch 1.....	73
Abbildung 4–24: Eintauchtiefen der Sonden - Versuch 1	74
Abbildung 4–25: Reproduzierbarkeit von HydroVAS - Versuch 2.....	75
Abbildung 4–26: Eintauchtiefen der Sonden - Versuch 2	76
Abbildung 4–27: Versuchsprotokoll - Hohe H ₂ -Gehalte (V1)	77
Abbildung 4–28: Zeitverlauf - Hohe H ₂ -Gehalte (V1)	78
Abbildung 4–29: Gesamttrend - Hohe H ₂ -Gehalte (V1)	79
Abbildung 4–30: Trend je Probenlöffel - Hohe H ₂ -Gehalte (V1)	79
Abbildung 4–31: Trend über Probenahmezeit aus Probenlöffel - Hohe H ₂ -Gehalte (V1).....	80
Abbildung 4–32: Trend über Abschreckzeit - Hohe H ₂ -Gehalte (V1).....	80
Abbildung 4–33: Versuchsprotokoll - Niedrige H ₂ -Gehalte (V2)	81
Abbildung 4–34: Zeitverlauf - Niedrige H ₂ -Gehalte (V2)	82
Abbildung 4–35: Gesamttrend - Niedrige H ₂ -Gehalte (V2)	82
Abbildung 4–36: Trend je Probenlöffel - Niedrige H ₂ -Gehalte (V2).....	83
Abbildung 4–37: Trend über Probenahmezeit aus Probenlöffel - Niedrige H ₂ -Gehalte (V2).....	83
Abbildung 4–38: Trend über Abschreckzeit - Niedrige H ₂ -Gehalte (V2).....	84
Abbildung 4–39: Protokoll - Vergleichsversuch zwischen Labor und HydroVAS (V3).....	85
Abbildung 4–40: Randbedingungen - Vergleichsversuch (V3)	86
Abbildung 4–41: HydroVAS-Messkurven – Vergleichsversuch (V3)	87
Abbildung 4–42: Einzelanalysen laut Labormethode – Vergleichsversuch (V3).....	88
Abbildung 4–43: Wasserstoffverlauf – Vergleichsversuch (V3)	89
Abbildung 4–44: Trend des Wasserstoffverlaufes – Vergleichsversuch (V3)	89
Abbildung 4–45: Gruppen- und Löffelvergleich – Vergleichsversuch (V3)	90
Abbildung 4–46: Durchschnittliche Standardabweichungen - Vergleichsversuch (V3)	90
Abbildung 4–47: Validierung der Kupferkokillenprobenahme (V4)	92
Abbildung 4–48: Versuchsvorgangsweise - Fehlereinflüsse Labor (V5)	94
Abbildung 4–49: Fehlereinflussanalyse des Labors (V5).....	95
Abbildung 4–50: Vergleich von Standardsonde und Langzeitsonde	96
Abbildung 4–51: Referenzmessung vor der Langzeitmessung.....	96

Abbildung 4–52: Messkurve der ersten Langzeitmessung	97
Abbildung 4–53: Messkurve der zweiten Langzeitmessung	97
Abbildung 4–54: Messkurve der dritten Langzeitmessung	98
Abbildung 4–55: Eintauchwinkel beim dritten Langzeitversuch	98
Abbildung 4–56: Messkurve korrekt	99
Abbildung 4–57: Messkurve bei verstopfter Sonde [39].....	100
Abbildung 4–58: Messkurve bei zu hoher Eintauchtiefe [39]	100
Abbildung 4–59: Messkurve bei Bewegung der Sonde [39]	101
Abbildung 4–60: Messkurve bei zu spätem Eintauchen in die Schmelze.....	101
Abbildung 4–61: Messkurve bei gebrochenen Quarzgläsern	102
Abbildung 4–62: Messkurve bei schrägem Eintauchwinkel	102
Abbildung 4–63: Einfluss der Kalibrierfaktoren auf die Messkurve ($H_2 < 4,0\text{ppm}$).....	103
Abbildung 4–64: Einfluss der Kalibrierfaktoren auf die Messkurve ($H_2 > 4,0\text{ppm}$).....	104
Abbildung 4–65: Vergleich - Messkurve mit/ohne Kalibrierfaktor.....	104
Abbildung 4–66: Auswirkung der Kalibrierfaktoren auf das Messergebnis.....	105
Abbildung 4–67: Auswirkung der modifizierten Kalibrierfaktoren auf das Messergebnis	106
Abbildung 4–68: Ergebnissprung aufgrund der Kalibrierfaktoren	107
Abbildung 4–69: HydroVAS mit Regressionsformel modifiziert	108