

SENZOR KISIKA

Janez Holc

KLJUČNE BESEDE: senzor kisika, keramični senzor, keramika ZrO_2 , trdni elektrolit, priprava keramike, uporaba senzorja, eksperimenti

POVZETEK: V prispevku so opisane nekatere uporabe senzorja kisika ter priprava trdnega elektrolita na osnovi ZrO_2 keramike, ki je primeren za izdelavo senzorja kisika.

OXYGEN SENSOR

KEY WORDS: oxygen sensor, ceramic sensor, ZrO_2 ceramics, solid electrolyte, ceramics preparation, sensor application, experiments

ABSTRACT: Application of the oxygen sensors and preparation of solid electrolyte based on the stabilised ZrO_2 ceramic were described.

1. UVOD

Zadnje desetletje, ko je svet zajela energetska kriza, hkrati pa so se ljudje začeli zavedati in raziskovati ter nekeje že odpravljati posledice čezmerne emisije plinastih onesnaževalcev, ki nastanejo pri izgorevanju fosilnih goriv, se je razmahnilo iskanje načinov kako zmanjšati oz. racionalizirati porabo goriv ter hkrati zmanjšati količino onesnaževalcev kot so SO_2 , CO , NO_x in prostih ogljikovodikov. Zgorevanje fosilnih goriv je proces, ki ga tehnologi sicer zelo dobro obvladajo, vendar je za optimizacijo in kontrolo potrebno poznati določene parametre, ki jih dajo senzorji. Daleč največji delež dela je bil v tej smeri zaenkrat opravljen na senzorju kisika, dela pa se tudi na senzorjih za NO_x , SO_2 , CO , CO_2 .

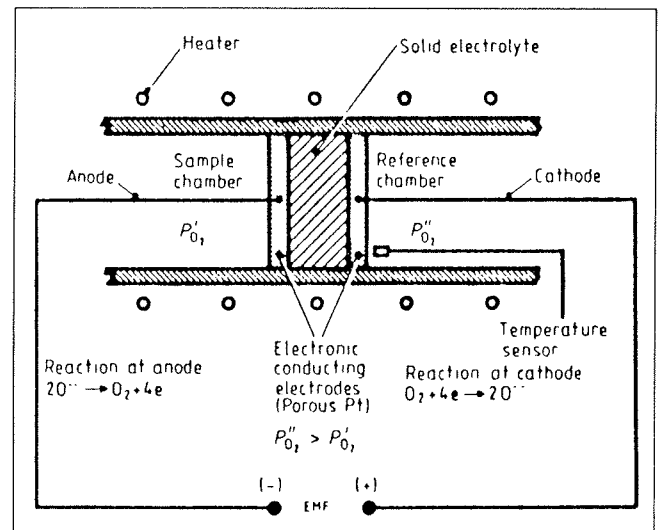
Zgorevanje poteka v prisotnosti zraka, zato je za popolno izgorevanje goriv važno razmerje obeh. Pri idealnem razmerju med zrakom in gorivom se porabijo vse gorljive komponente. V tem primeru je razmerje med zrakom in gorivom definirano kot lambda in je enako ena. Ko zgorevanje poteka v območju primankljaja zraka je to razmerje manjše kot 1 in večje kot 1, če poteka zgorevanje s prebitnim zrakom. Od tu izhaja tudi ime za senzor kisika, ki ga proizvaja firma Bosch - lambda sonda in ki je namenjen za vgradnjo v avtomobile.

V večini primerov je za merjenje parcialnega tlaka kisika uporabljen princip delovanja koncentracijskega galvanskega člana, katerega napetost je odvisna od razlike parcialnih tlakov kisika na eni in na drugi strani trdnega elektrolita. Napetost galvanskega člana je po Nernstovi enačbi enaka:

$$EMF = (R \cdot T / 4 \cdot F) \cdot \ln(p^2 / p^1)$$

kjer so: EMF - napetost galvanskega člana, R - plinska konstanta, T - absolutna temperatura, F - Faradejeva konstanta, p^2 - parcialni tlak kisika v referenčnem plinu in p^1 - parcialni tlak kisika v mernem plinu.

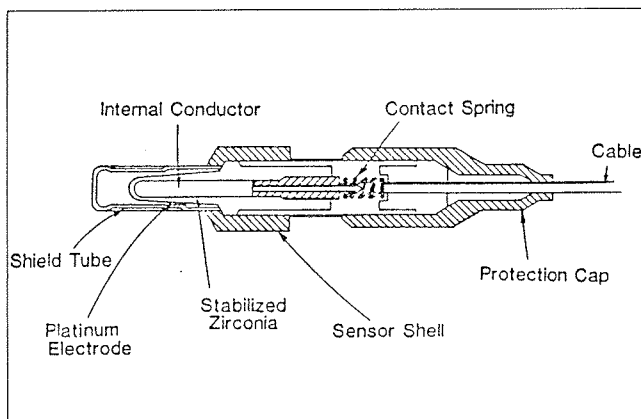
Običajno se ena stran senzorja kisika prepihuje z zrakom, ki ima 21 % kisika in ki služi kot referenca. Za določevanje vsebnosti kisika v neki zmesi pa se lahko izrabi tudi obraten proces, na člen se pritisne določena napetost, tok skozi člen pa je odvisen od razlike parcialnih tlakov kisika. Ker kisik potuje z mesta z večjo koncentracijo na mesto z manjšo koncentracijo imenujemo tako napravo tudi kisikova črpalka. Ta princip se izrablja tako za določevanje vsebnosti kisika kot tudi za odstranjevanje kisika iz zmesi plinov ali elektrolizo vodne pare⁽¹⁾.



Slika 1: Shema kisikovega senzorja s trdnim elektrolitom

Shematsko je senzor kisika prikazan na sliki 1⁽²⁾. Trdni elektrolit je ZrO_2 cev, ki ima kontakte z notranje in zunanje strani. Merni plin se pretaka skozi cev, referenčni plin - zrak pa oblija zunanjo stran cevi. Ker je ionska prevodnost ZrO_2 trdnega elektrolita pri sobni temperaturi izredno majhna, ga moramo segreti do 400 - 800 °C, kar je običajna temperatura delovanja senzorja kisika, ki deluje na tem principu. V avtomobilih se za merjenje vsebnosti kisika v izpušnih plinih uporablja

podoben senzor kisika. Na sliki 2 je prikazan senzor, ki ga je razvila nemška firma Bosch ⁽¹⁾. Uporablja se za merjenje vsebnosti kisika v izpušnih plinih, signal iz senzorja pa se uporablja za regulacijo razmerja med gorivom in zrakom v vplinjaču. Pri razmerju lambda je malo večje kot 1 je emisija CO in NO_x minimalna, zgori pa vse gorivo.



Slika 2: Boschov avtomobilski senzor kisika.

Metalurški senzor kisika se uporablja za določevanje kisika, ki je raztopljen v talinah kovin in zlitin. Senzor ima različne oblike, največkrat je to epruveta iz stabilizirane ZrO₂/MgO keramike, za referenčno vrednost za kisik na drugi strani trdnega elektrolita pa je uporabljena mešanica Cr in Cr₂O₃ ⁽³⁾. Senzor je največkrat kombiniran s termoelementom, ki izmeri temperaturo taline. Sonda se potopi v talino, pravo vrednost pokaže v 10 - 30 s in je za enkratno uporabo.

Zaenkrat se kot trdni elektrolit najpogosteje uporablja ZrO₂ keramika. Električna prevodnost ZrO₂ je posledica gibljivosti kisikovih ionov, ta pa je v čistem ZrO₂ relativno majhna. Povečamo jo z dodatki MgO, CaO ali Y₂O₃, ki tvorijo v rešetki ZrO₂ kisikove vrzeli, hkrati pa stabilizirajo kubično ali tetragonalno modifikacijo ZrO₂, da med segrevanjem ali ohlajanjem ne pride do faznih transformacij, ki jih ima čisti ZrO₂. Uporablja se popolnoma stabilizirana - kubična ali delno stabilizirana - tetragonalna oblika ZrO₂. Precej dela pa zadnje čase posvečajo delno - tetragonalno stabilizirani ZrO₂ keramiki, posebno zaradi tega, ker se jo lahko pripravi s sintranjem pri nižjih temperaturah, to je okoli 1500 °C. Tudi mehanska trdnost te keramike je izredna ⁽⁴⁾, zato je uporabna tudi kot konstrukcijska keramika za izdelavo ognjeodpornih in mehansko odpornih delov.

Elektrode na trdnem elektrolitu so običajno izdelane iz plemenitih kovin, lahko pa se uporabi tudi nerjavna jekla, Ni, Cr-Ni zlitine itd. Pasta iz Pt se žege pri 1300 - 1400 °C, da se doseže čim boljša adhezija. Kot alternativa Pt elektrodam nekateri proizvajalci izdelujejo elektrode iz fluoritne trdne raztopine (Sc,U) O_{2+x} ⁽⁵⁾. Te elektrode imajo veliko elektronsko prevodnost ter velik difuzijski koeficient kisika. Ker so take elektrode izostrukturne s fluoritno strukturo ZrO₂, imajo zelo dobro adhezijo na keramiki, česar kovinske elektrode nimajo.

Namen našega dela je bil pripraviti keramiko za trdni elektrolit senzorja kisika iz delno stabiliziranih prahov ZrO₂/Y₂O₃ in ZrO₂/MgO ter raziskati vpliv nekaterih parametrov priprave na električne in termomehanske lastnosti keramike.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Za pripravo ZrO₂ keramike, stabilizirane z Y₂O₃, smo uporabili prah firme Dynamit Nobel. Prah ima že dodane 3 mol. % Y₂O₃ povprečne velikosti delcev 0,35 mikrometra. Prah za pripravo ZrO₂ keramike stabilizirane z MgO, smo naredili z mešanjem prahu ZrO₂ iste firme in MgO v attritorju. Kot elektrode za merjenje električnih lastnosti smo uporabili Pt pasto ESL 5545, ki je specialna pasta za izdelavo elektrod na senzorjih kisika.

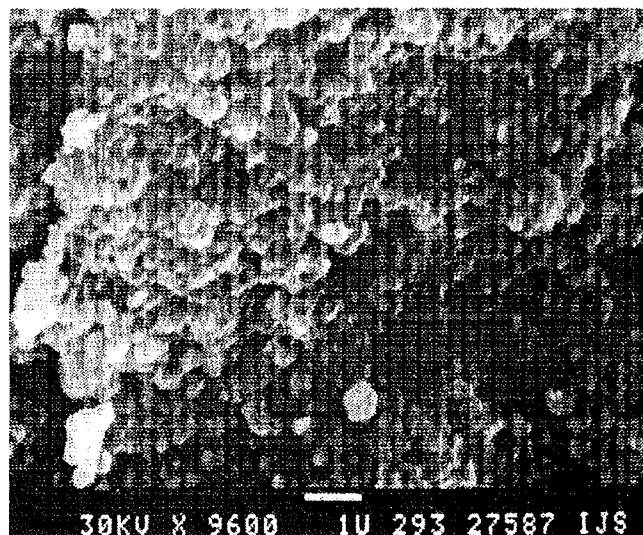
Vzorci smo stisnili s pritiskom 100 MPa v modelu in jih sintrali pri različnih temperaturah. Po sintranju smo vzorce karakterizirali z merjenjem gostote, mikrostrukture, električne prevodnosti in fazne sestave.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

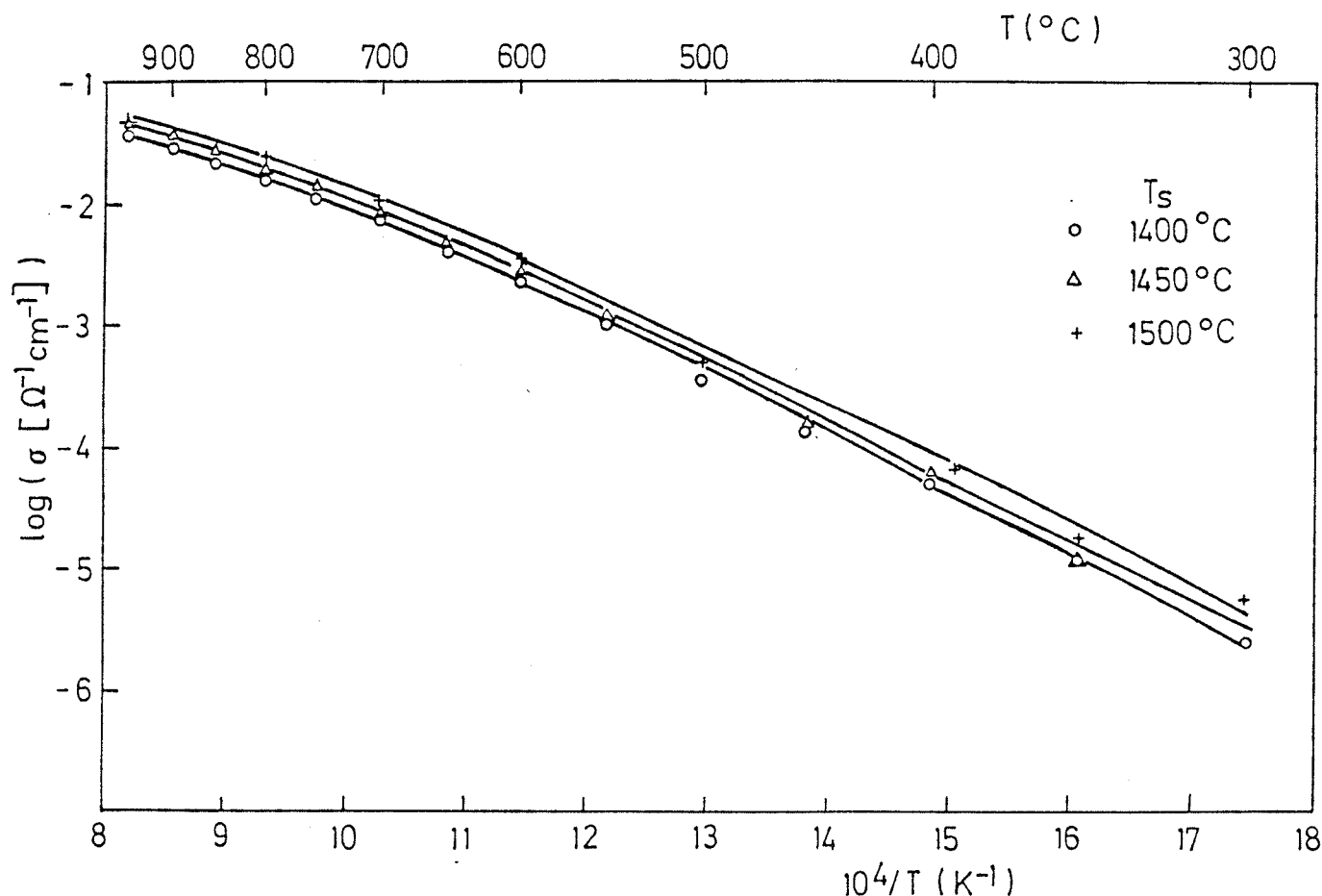
3.1. ZrO₂/Y₂O₃ KERAMIKA

Ta keramika se uporablja za izdelavo trdnega elektrolita senzorja kisika, ki je uporaben za merjenje vsebnosti kisika v plinih.

Vzorci te keramike smo sintrali pri temperaturah od 1400 do 1550 °C. Vzorci so imeli po sintranju dve uri pri 1500 °C 99% teoretične gostote, vsebovali pa so skoraj 100% tetragonalne modifikacije ZrO₂ ⁽⁶⁾. Izgled mikrostrukture tega vzorca je na sliki 3. Zrna trdne raztopine ZrO₂/Y₂O₃ so velika okoli 0,3 mikrometra, kar je velikost delcev izhodnega prahu, torej med sintranjem pri tej temperaturi pri tem prahu ne pride do rasti zrn.



Slika 3: Mikrostruktura vzorca sintrane keramike ZrO₂/Y₂O₃ sintrane pri 1500 °C 6 ur.



Slika 4: Enosmerna električna prevodnost vzorcev $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ keramike sintranih pri različnih temperaturah v odvisnosti od temperature.

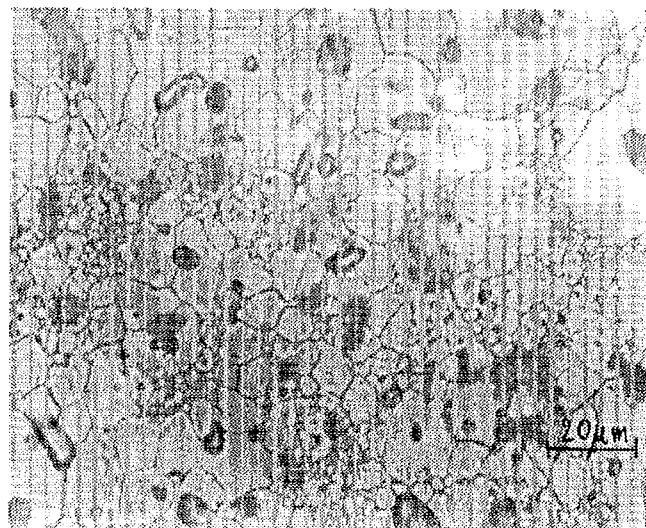
Trdni elektrolit mora biti nepropusten za pline, kar je doseženo z visoko gostoto, hkrati pa mora imeti tudi čim manjšo električno upornost, da je notranja upornost člena čim manjša. Ker je ta odvisna od temperature smo izmerili temperaturno odvisnost enosmerne električne upornosti od temperature. Na sliki 4 je podana ta odvisnost za vzorce, sintrane pri različnih temperaturah. Električna prevodnost je večja pri vzorcih sintranih pri višjih temperaturah, kar je posledica manjše poroznosti.

Iz te keramike smo izdelali pretočni senzor kisika in sicer tako, da smo disk iz tega materiala s pomočjo Pt obroča spojili s korundno cevko. Zunanost senzorja oblika zrak za referenco, plin, ki se analizira pa se prečrpava prek notranje strani senzorja. Celoten senzor na delovno temperaturo okoli 700°C segreva majhna elektrouporovna peč.

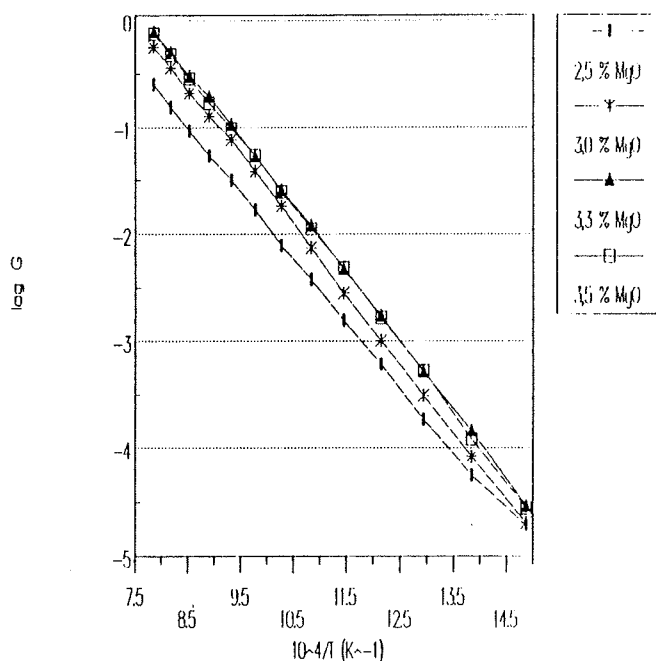
3.2. ZrO_2/MgO KERAMIKA

To vrsto trdnega elektrolita razvijamo za potrebe izdelave metalurškega senzorja kisika. Trdni elektrolit metalurškega senzorja kisika mora ustrezati predvsem dveh zahtevam, da ima pri temperaturi raztaljenega železa, oz. zlitin čim večjo prevodnost, kar dosežemo z ustrezno sestavo keramike ter da je odporen na temperaturni šok, kajti senzor mora prenesti hiter potop v talino, kar pa dosežemo z ustrezno fazno sestavo sintrane keramike.

Zmes ZrO_2 in 3,3 mol. % MgO smo sintrali pri različnih temperaturah (1450 do 1600°) različne čase (1 do 5 ur) ⁽⁷⁾. Predvsem so zanimivi rezultati sintranja pri višjih temperaturah, kajti zaželeno je, da nastane pri sintranju čim več kubične modifikacije ZrO_2 , ker ima ta največjo električno prevodnost. Na sliki 5 je prikazana tipična mikrostruktura vzorca sintranega pri 1550°C 4 ure. Velika zrna kubične modifikacije ZrO_2 so obdana z manjšimi zrni tetragonalne in monoklinske modifikacije ZrO_2 .



Slika 5: Mikrostruktura ZrO_2/MgO keramike sintrane pri 1600°C 1,5 ure.



Slika 6: Enosmerna električna prevodnost vzorcev ZrO_2/MgO keramike sintranih pri različnih temperaturah v odvisnosti od temperature.

Na sliki 6 je prikazana odvisnost električne prevodnosti vzorcev z različno vsebnostjo dodanega MgO v odvisnosti od temperature merjenja prevodnosti. Vzorci, ki imajo dodano od 3 do 3,3 ut.% MgO imajo največjo prevodnost, torej je za uporabo v metalurškem senzorju kisika najustreznejša keramika s to količino dodanega MgO .

Odpornost na termične šoke se da pri tej vrsti keramike doseči s popuščanjem že sintranega komada pri temperaturah okoli 1100° ⁽⁴⁾. Na mejah med zrnji kubične faze se precipitira dodatna monoklinska modifikacija, ki kompenzira nastale notranje napetosti pri hitrem segrevanju, tako postane keramika odporna na hitre temperaturne spremembe in mehanske obremenitve. Tovrstna

keramika je uporabna poleg tega tudi za izdelavo mehanskih komponent kot npr. rezila, obloge, mlini itd ⁽⁴⁾.

Sintranje vzorcev ZrO_2/MgO keramike smo popuščali pri temperaturi 1100° različne čase in dobili keramiko, ki je bila odporna na hitre temperaturne spremembe. Keramika je prenesla hitro segrevanje do $1500^\circ C$ in ohlajanje na sobno temperaturo.

4. SKLEPI

S sintranjem prahov ZrO_2 stabiliziranih z Y_2O_3 in MgO smo pripravili keramiko, ki je primerna za izdelavo trdnega elektrolita senzorja kisika. ZrO_2 keramika stabilizirana z Y_2O_3 je uporabna za izdelavo senzorja kisika za merjenje vsebnosti kisika v plinih, keramika stabilizirana z MgO pa za izdelavo senzorja kisika za merjenje vsebnosti kisika v talinah kovin in zlitin.

5. LITERATURA

1. Oliver de Pous, World Ceramics, vol.2, (1985), 99
2. R.M.A. Kocache, J. Swan, D. F. Holman, J. Phys. E: Sci. Instr., vol.14, (1984), 47
3. D. Janke, Metall. Trans., vol.13B, (1982), 227
4. A. H. Heuer, J. of American Ceramic Soc., vol.70(10), 1987, 689
5. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, W. G. Garrett, J. Phys. E: Sci. Instrum., vol. 20, 1987, 531
6. J. Holc, Zbornik referatov X. Jug. posvetovanja o modernih anorganskih materialih, Jug. savez za ETAN Beograd 1988, 51
7. J. Holc, J. Slunečko, D. Kolar, bo objavljeno v zborniku konference ETAN Novi Sad, 1989

dr. Janez Holc dipl.ing
Inštitut Jožef Stefan,
Jamova 39,
61000 Ljubljana

Prispelo: 31.01.1990 Sprejeto: 25.02.1990