

Beskrivelse af keramisk iltsensor Oxygen Analysator

Indledning

Iltsensorer baseret på keramiske iltionledere indgår i stigende omfang i udstyr til overvågning og styring af industrielle processer. Som vigtige fordele ved disse sensorer kan nævnes deres ekstremt korte responstid, deres store måleområde, gode temperaturbestandighed og langtidsstabilitet.

En anden væsentlig fordel er disse sensorers ringe krydsfølsomhed overfor andre gasarter, hvilket gør dem specielt velegnede til iltmåling i blandingsgasser, i fugtige atmosfærer og forbrændingsprocesser.

Måleprincip

En keramisk iltsensor kan fysisk-kemisk karakteriseres som en iltionkoncentrationscelle af typen:

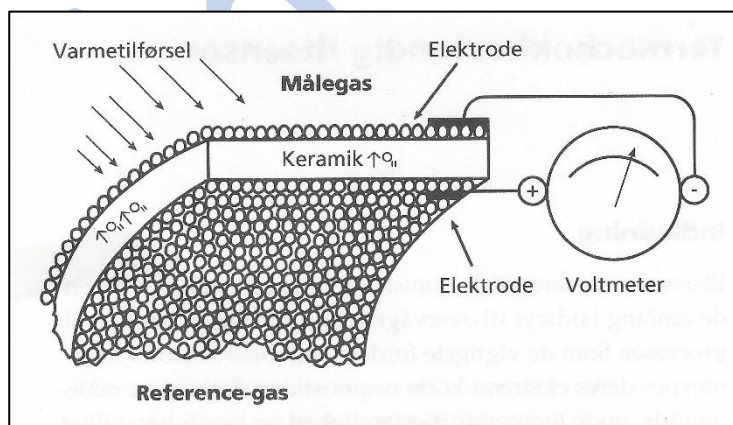


Forudsætningen for at en sensor af denne type kan virke er, at den keramiske iltionleder, der anvendes som faststofelektrolyt, har en god ledningsevne for iltioner, samt at den elektroniske ledningsevne er meget lille, og at den er fuldstændig gastæt.

Hvis disse forudsætninger er opfyldt, afgiver sensoren en spænding (EMK) udtrykt ved Nernst's ligning:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(p\text{O}_2'')}{(p\text{O}_2')}$$

R er gaskonstanten, T den absolutte temperatur, F er Faraday's tal og $p\text{O}_2'$ henholdsvis $p\text{O}_2''$ er iltpartialtrykket på de to side af den keramiske iltionleder. Antages det at $p\text{O}_2'$ er kendt (referencegas), typisk atmosfærisk luft ($\text{O}_2 = 20,9\%$) samt E og T måles, kan $p\text{O}_2''$ derfor let beregnes ud fra denne ligning. Figuren viser princippet i en keramisk iltsensor:



Beskrivelse af keramisk iltsensor Oxygen Analysator

Materialer

Ved at legeres zirkoniumoxid med enten Kaliumoxid (CaO), magnesiumoxid (MgO) eller yttriumoxid (Y_2O_3) opnås en sensorkeramik som ved temperaturer over 500°C er ledende for iltioner, og samtidig er isolerende for elektroner.

Afhængig af mængden af det tillegerede materiale, opnås en krystalstruktur, som enten er ren kubisk, eller en blanding af kubisk tetragonal og/eller monoklin. Hvis krystalstrukturen udelukkende er kubisk, kaldes materialet for fuldt stabiliseret zirkoniumoxid (FSZ), hvorimod et materiale som indeholder flere krystalstrukturer, (kubisk, tetragonal, monoklin) kaldes for delvis stabiliseret zirkoniumoxid (PSZ) fra den engelske forkortelse for Partially Stabilized Zirconia.

Generet har fuldt stabiliseret zirkoniumoxid en bedre ionledningsevne end delvis stabiliseret zirkoniumoxid, men på grund af at den delvis stabiliserede zirkoniumoxid har betydelig højere styrke og bedre termochokbestandighed, er det i dag altdominerende som faststofelektrolyt i keramiske iltsensorer.

Valg af legeringsoxid til zirkoniumoxid i forbindelse med sensor keramik afhænger helt af iltsensorens anvendelse – der er både fordele og ulemper. Med magnesiumoxid opnås god termochokbestandighed, men det sker på bekostning af en hurtig ældning ved temperaturer $>1000^\circ\text{C}$. Yttriumoxid er forholdsvis dyr, men er ikke mindst på grund af en række acceptable egenskaber det mest anvendte legeringselement indenfor sensorkeramik.

En anden vigtig parameter i forbindelse med sensorkeramik er materialets renhed. Indholdet af andre komponenter skal være ekstremt lille ($<0,01\%$). F.eks. vil aluminiumoxid og siliciumoxid bidrage til dannelse af glasfase i korngrænserne med reduktion af ionledningsevnen til følge. Tilstedeværelsen af f.eks. jern, nikkel og kobolt vil bidrage til elektronisk ledningsevne.

Sensoropbygning

Selve den keramiske sensor er oftest udformet som et rør lukket i den ene ende. Røret er både indvendigt og udvendigt pålagt en porøs platinelektrode og påmonteret elektrodeudtag.

Iltsensorer baseret på alternative måleprincipper, kan normalt kun måle på tørre gasser. I modsætning til disse kan der opbygges måleudstyr med keramiske iltsensorer til to helt forskellige målemetoder.

In-situ måling, hvor sensoren er placeret direkte på målestedet, og målegassen tilføres sensoren ubehandlet og i samme tilstand som i processen. Metoden kræver derfor ikke et separat prøveudtagningssystem og målesystemet kræver minimal vedligeholdelse.

Ekstraktiv måling, hvor sensoren er placeret uden for selve processen og hvor målegassen tilføres sensoren med en pumpe eller et injectorsystem.

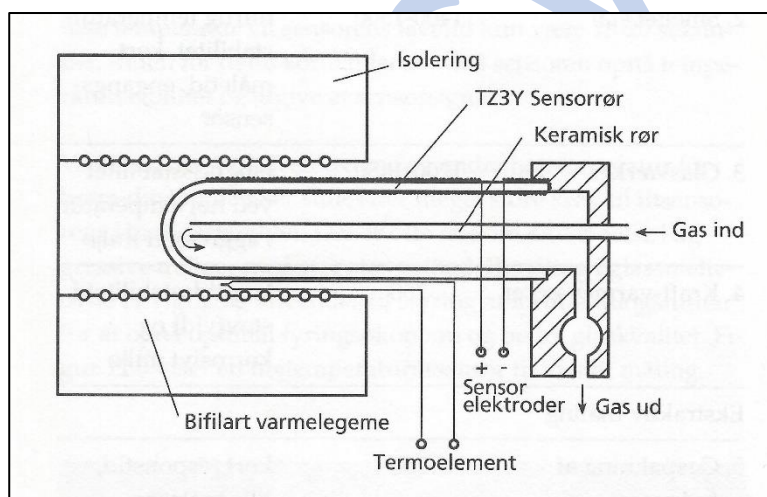
Beskrivelse af keramisk iltsensor Oxygen Analysator

Ekstraktiv måling kan igen opdeles i henholdsvis "tør måling" og "våd måling". Ved tør måling skal målegassen være ren og uden fugt. Typisk må en procesgas derfor konditioneres, hvilket vil sige, at den tørres for eventuel fugtighed og renses for partikler (støv og sod) og andre skadelige elementer, før den tilføres sensoren. Ved våd måling, hvor sensoren er placeret umiddelbart uden for processen, bliver målegassen tilført sensoren ubehandlet og ved en temperatur, som er over dugpunktet for den pågældende målegas.

Rør af stabiliseret zirkoniumoxid fremstilles kommercielt ved ekstrudering eller ved isostatisk presning og leveres i længder op til 1000 mm. Ved anvendelse af diffusionsbonding kan et lille rørstykke eller et fingerbøl af stabiliseret zirkoniumoxid fastgøres til et bærerør af det langt billigere aluminiumoxid (Al_2O_3). En sensor fremstillet ved at sammensætte forskellige keramiske materialer stiller imidlertid store krav til de enkelte materials udvidelseskoefficient ligesom dimensionsforskelle får indflydelse på den færdige sensors termochokbestandighed og stabilitet ved høje temperaturer.

I en sonde til in-situ måling er den keramiske iltsensor ofte omgivet af et beskyttelsesrør af Al_2O_3 . Beskyttelsesrøret tjener dels til at afskærme iltsensorens platinelektrode mod at blive sandblæst, dels til at forøge sensorsystemets samlede varmekapacitet og dermed reducere iltsensorens belastning for termochok.

Ved ekstraktiv måling er sensoren indbygget i en separat elektrisk varmeovn som holder iltsensoren på en konstant temperatur på ca. 700°C. Figuren viser opbygningen af en iltsensor til ekstraktiv måling:



Praktiske anvendelse af iltensorer

Som tidligere beskrevet har den keramiske iltsensor et meget stort anvendelsesområde og er på næsten alle områder alternative måleprincipper overlegen. Når anvendelsen hidtil har været forholdsvis begrænset, skyldes det hovedsageligt, at det først inden for de seneste år har været muligt at fremstille tilstrækkeligt gode keramiske materialer.

Beskrivelse af keramisk iltensor Oxygen Analysator

Det er derfor også naturligt, at eksempler på praktisk anvendelse findes inden for de områder, hvor de keramiske iltensores fordele udnyttes. Tabellen viser nogle typiske data for forskellige praktiske anvendelser:

Anvendelse	Temperatur [°C]	Vigtige egenskaber
In-situ målinger		
Automobiler	500-900	God termochokbestandighed og mekanisk styrke, kort responstid og lav pris
Smeltet stål	1400-1500	Hurtig temperaturstabilitet, kort måletid, engangssensor
Glasværker	1200-1450	Langtidsstabilitet ved høj temperatur i aggressivt miljø
Kraft- varmegærker	750	Langtidsstabilitet i støvfylt og korrosivt miljø
Ekstraktiv målinger		
Gaspakning af fødevarer	750	Kort responstid på lille målevolumen
Svejseprocesser	750	Robusthed, måleområde i ppm O ₂
Atmosfærekontrol	750	Stort måleområde (100% - 0,1 ppm O ₂), stor målenøjagtighed og langtidsstabilitet

I det følgende gennemgås de enkelte eksempler mere detaljeret.

Iltsensoren, som også kaldes en Lambda-sonde, er placeret i bilers udstødningssystem og sensorsignalet anvendes til kontrol og styring af brændstof/luftforholdet, som tilføres motoren. På markedet findes både Lambda-sonder, som alene opvarmes af udstødningsgassen, og sonder som har indbygget et lille elektrisk varmelegeme, der holder sensortemperaturen konstant.

Der stilles store krav til Lambda-sondens termochokbestandighed (temperaturændringer på 50-100°C/sekund) og mekanisk styrke, da sonden udsættes for kraftige vibrationer.

Ved måling af ilt i smeltet stål stikkes selve sensoren ned i det smeltede stål. Det kræver ekstreme krav til termochokbestandigheden, hvorfor denne type iltensorer fremstilles af magnesium stabiliseret zirkoniumoxid. På grund af den meget høje temperatur vil sensorens levetid være 15-20 sekunder. Inden for dette korte tidsrum skal sensoren opnå temperaturstabilitet og afgive et sensorsignal.

Beskrivelse af keramisk iltsensor Oxygen Analysator

Ved iltmåling i glassmelteovne og andre højtemperatur forbrændingsprocesser stilles der meget store krav til iltsensorens langtidsstabilitet. Ofte er der tale om anvendelse i aggressive miljøer med stor støvtæthed. Iltmåling i glassmelteovne er vigtig og anvendes til styring af forbrændingsluften for at opnå optimal fyringsøkonomi og bedste glaskvalitet.

Iltmåling i forbindelse med elektricitet- og varmeproduktion foretages udelukkende med keramiske iltensorer. Også her er formålet at styre forbrændingsluften for at opnå optimal fyringsøkonomi og minimering af emission af svovldioxid (SO₂) og kvælstofilter (NO og NO₂).

Måling af rest-ilt i forbindelse med gaspakning af fødevarer foretages under selve pakkeprocessen. Der stilles krav til hurtige målinger (10-30 gange/minut), og gasmængden, som er til rådighed, er nogle få milliliter (1/1000 liter).

Ved gaspakning anvendes typisk en blandingsgas bestående af kuldioxid (CO₂) og nitrogen (N₂). Blandingsforholdet afhænger af det der pakkes. Slagterivarer pakkes typisk i 20-30% CO₂, medens ost og kaffe pakkes i ren CO₂. Kvalitetskriteriet er dog i alle tilfælde, at indholdet af rest-ilt udgør en vital del af den løbende kvalitetskontrol og er med til at give større sikkerhed for angivelse af korrekt holdbarhed.

Kontrol af rest-ilt i beskyttelsesgassen på bagsiden af en svejsning af rustfri stål under svejseprocessen er en vigtig parameter for svejsningens evne til at modstå korrosion. Ved svejsning af almindeligt rustfrit stål skal rest-iltindholdet være mindre end 30 ppm (30 milliontedele). Dette kan opnås ved anvendelse af et hensigtsmæssigt baggasværktøj, som er tilsluttet en iltmåler. På grund af det lave indhold af ilt i svejsegassen, er den keramiske iltsensor til denne anvendelse andre måleprincipper overlegen.

Iltmåling i forbindelse med atmosfærekontrol dækker over et bredt anvendelsesområde lige fra procesovervågning ved fremstilling af gasser til laboratoriemålinger i området 100% - 0,1 ppm ilt. Der stilles store krav til sensorens målenøjagtighed og langtidsstabilitet, men også her er den keramiske iltsensor konkurrerende måleprincipper overlegen, ikke mindst på grund af dens meget store måleområde og mindre krydsfølsomhed overfor tilstedeværelsen af andre gasser.

Notatet er forfattet af Henning Jensen og er fra bogen "Materialekendskab – Teknisk keramik". ISBN 87-7756-237-2. Udgivet af Dansk Ingeniørakademi, Dansk Teknologisk Institut, FORCE-institutterne og Forsøgscenter Risø