

지르코니아 센서 이론

by Thomas H. Lotze

SSI 기술자료

실지로 지르코니아 카본
센서는 산소 센서입니다.
많은 세라믹 전해질에서
전류 흐름의 기본적인
원리는 이온 전도입니다. 즉,
지르코니아 센서의 경우
산소이온과 관련되어
있습니다. 대표적인 구성,
기본 원리, 개시 방정식 및
응용은 다음과 같습니다.

소개

본 자료의 목적은 대표적 지르코니아 카본 센서의 일반사항에 대한 설명을 하고 실제 적용에 필요한 지배적 수치 방정식에 대한 전반적 기본을 제공함에 있습니다.

상업 센서

상업 카본 센서의 기본 구성 소자는 FIG 1과 같습니다.:

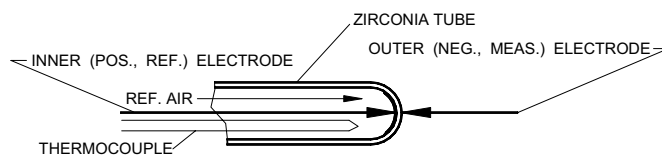


FIG.1

예시된 관상 지르코니아 센싱 소자는 **SSi Gold Probe™**에 적용된 형식입니다. 슬립 캐스팅하여 형상을 만들고, 조직을 치밀하고 기공이 없는 몸체를 만들기 위해 극단적인 높은 온도에서 구워냅니다. 이렇게 하여 관상 알루미나 몸체에 지르코니아 플러그를 접합시키는 방식의 프로브에서 일반적으로 발생하는 누설경로가 발생하지 않도록 하였습니다.

내부, 참조 전극은 지르코니아 내측 표면과 적절한 접촉을 유지하기 위해 스프링으로 지지되어 있습니다. 본 전극은 프로브 단자 블록과 연결되는 리드 강선을 특별한 모양으로 가공 구성되어 있습니다. 내부 참조용 소자는 특별히 참조 대기의 산화 조건에 견딜 수 있도록 되어 있습니다.

대부분의 상업적 프로브용 외부 측정 전극은 합금 보호 덮개의 전기, 기계적 부품입니다. 지르코니아 물질이 이 전극과 적절한 접촉을 유지하기 위해 스프링 지지 되어 있습니다. **SSi**의 외부 전극은 고품질, 내열합금으로 적절한 표면처리를 하여 가혹한 爐內 대기의 조건에 적합하도록 설계되어 있습니다.

프로브 제작자들이 다양한 재료와 형상을 적용하지만, 적절히 설계된 프로브는 모두 로 대기와 평형 상태에서 정확하게 같은 결과가 표시되도록 설계되어 있습니다. 이러한에도 불구하고 많은 조종 계기 제작자들은 상이한 메이커에서 생산한 프로브에 대해 각기 다른 알고리즘을 제공하고 있습니다. 이는 제작자들이 서로 완벽하게 동의되지 않은 다양한 데이터 소스에서 알고리즘을 도출하기 때문입니다.

운전의 원리

순수 산화 지르코늄은 $1832^{\circ}\text{F}(1000^{\circ}\text{C})$ 에서 커다란 부피 변화와 함께 단사정 결정 물질이 정방정계로 가역적 변환을 합니다. 이러한 성질은 일반적인 내열적 응용에 적합하지 않습니다. 그러나, 4~12%의 MgO , CaO 또는 Y_2O_3 고체 용체에 넣으면 일반적인 열처리 대리 온도의 범위에서 변환이 일어나지 않는 안정한 등축 정계로 변환이 됩니다. 이러한 안정용 산화물의 첨가를 통해, 산소이온 반격자점이 결정 격자에 설정됩니다. 산소 이온의 유동성이 크게 촉진 되었으며, 일정한 온도와 구성에서 전도성이 전적으로 산소 이온에 좌우됩니다. 이러한 조건은 순수한 등축정계 결정상의 존재와 공존하며, 후에 논의될 안정된 지르코니아의 산소 감각 능력을 제공합니다.

안정 산소이온의 최소량을 통해 지르코니아의 순수 등축정계 결정상의 존재를 확인합니다. 이 량이 존재할 경우, 지르코니아는 완벽하게 안정됩니다. 상업적 용도 적용이 가능한 산소 센서용 지르코니아는 이러한 최소수량보다 적은 산소 이온이 내재되어 보다 낮은 내열성과 부분적으로 안정된 전해성을 제공합니다. **SSi** 센서의 지르코니아는 약6몰%(10.5 weight %)의 Y_2O_3 를 포함하고 있습니다. Fig.1의 셀 구성은 이온족의 균일한 전도 수량을 갖는 전해물질의 대표적 특징을 제공합니다.; 프로브의 단자에는 두 표면에 해당 분자 농도에 밀접하게 연관된 기전력이 나타납니다. 등축정계 지르코니아의 경우 셀 기전력이 모두 친숙하신 **Nernst** 공식으로 나타낼 수 있습니다,

$$E_c = -.0275T_R \log_{10}(p_0/p_1) \text{ millivolts}$$

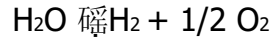
(1)

T_R 은 절대온도 $^{\circ}R(=F + 459.67)$, p_0 및 p_1 은 각각 내측과 외측 전극의 산소 농도입니다(보통 압력단위). 비록 산소농도 자체가 중요한 인자가 되는 응용 예도 있지만, 열처리 엔지니어는 로점 및 C_p 라는 다른 두 가지의 조종을 원하는 변수에 대해 관심을 갖고 있습니다. 다행히, 두 인자 모두 산소를 측정하여 직접 계산할 수 있습니다.

로점(DEW POINT)

이 변수는 열처리로에 기본적 분위기를 공급하는 변성로의 조종에 사용됩니다. 일반적으로 엔도 가스 혹은 R_x 가스라 부르는 이 분위기는 일산화탄소 20%, 수소 40%, 질소 40%의 혼합기를 제공하기 위해 변성로 내에서 공기와 천연가스나 프로판과 같은 폭발성 가스를 섞어 발생합니다.

물분자의 수소 및 산소 분자로의 가역적 분리작용은 다음과 같이 나타낼 수 있습니다.:



(2)

질량 반응 법칙의 원리를 적용하면 평형상태의 혼합기에서의 세 구성분자의 조성을 정확히 설명하는 식을 다음과 같이 표현할 수 있다.:

$$K_w = P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O}$$

(3)

여기서 K_w 는 온도에 따른 이 반응의 평형상수이고, P_{H_2} , P_{O_2} 및 P_{H_2O} 는 해당 물질의 부분압 입니다. 일반적으로 대기에서 정의합니다. 이 반응식에 의하면 평형상태가 유지되기 위해서는 어떤 한 가지 변수의 변화가 다른 변수들에 영향을 주는 것으로 나타나 있습니다. 평형상수는 다음 방정식에 의해 정확히 설명될 수 있습니다. (Wagman₁):

$$\log_{10}K_w = 2.82 - 23000/T_R$$

(4)

측정된 변수에 의해 로점을 계산하는 마지막 관계식은 다음과 같습니다.:

$$\log_{10}P_{H_2O} = 6.3979 - 4238.7 / (DP+460)$$

(5)

여기서 DP 는 로점($^{\circ}F$)을 나타냅니다. 식 (2)에서 (5)를 연립하면 로점을 산출하는 SSI 알고리즘을 다음과 같이 나타냅니다.:

$$DP = (4238.7 / (9.55731 - \log_{10}P_{H_2} + (E_c - 1267.8) / 0.05512T_R)) - 460$$

(6)

이 알고리즘에는 단 세 가지의 지정 변수밖에 없음을 염두에 두셔야 합니다. E_c 및 T_R 은 정밀한 계산을 위해 내장된 열전쌍을 포함한 센서에서 직접 측정되는 변수입니다. 세 번째 변수 P_{H_2} 는 다른 해석적 방법을 통해 측정할 수 있습니다. 보통 변성로에서는 P_{H_2} 를 약 0.4atm으로 가정합니다. 이 값은 조종 설정치, 센서의 게이지 압력 및 전력회사의 피크셰이빙에 따라 변동되기 때문에 조종 계기의 수정 팩터(factor)의 하나로 제공되는 것이 일반적입니다. 이 factor는 계산된 로점을 Alnor 로점계 등으로 수동으로 계측된 로점을 맞추기 위해 설정되도록 합니다. 각 수정 Factor는 아주 변동이 없는 편입니다. 따라서, 수동 로점계의 사용 빈도가 현저히 줄어들어 열처리 엔지니어는 확인할 수 있습니다.

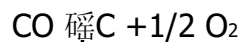
Cp(CARBON POTENTIAL)

열처리 분위기의 탄소포텐셜(%C)은 Shim Stock 편을 평형상태에 도달할 때까지 로의 분위기에 노출하여 시편의 표면에 농축된 탄소의 값으로 정의합니다. 이 평형 상태에 도달하는 시간은 시편의 두께 및 로의 온도에 따라 변동됩니다. 표1은 대략의 영향을 설명합니다.

표 1 평형 도달 시간(분)

온도	시편두께		
	0.003"	0.005"	0.007"
1550	63	117	173
1600	50	91	136
1650	39	72	107
1700	32	58	86
1750	26	47	70

로점을 계산하기 위한 반응(2)와 일치하는 가역적 반응이 로의 분위기에서 발생합니다.:



(7)

이 반응의 질량 반응 평형 방정식은 다음과 같습니다.:

$$K_{CO} = a_c \times PO_2^{1/2} / PCO$$

(8)

K_{CO} 는 온도에 종속적인 평형 상수이고, PO_2 및 PCO 는 산소와 일산화탄소의 부분압이며, a_c 는 탄소 활성도(부분압과 유사한 농도항)입니다. 이전 로점과 관련된 설명과 동일하게 본 평형 상수도 온도함수입니다. (Wagman et al)₁:

$$\log_{10}K_{CO} = 4.5713 + 10638/T_R$$

(9)

결국, 탄소 활성도는 실험적으로 %C와 다음과 같은 관련이 있음이 밝혀져 있습니다.
(Collin *et al*)³:

$$a_c = 1.07 q (10^{3751/T})(C/(1-19.6C))$$

(10)

q는 열처리 물질의 함수이고, 부록A에 보이는 바와 같이 계산됩니다. (1), (8), (9) 및 (10)을 연립하면 센서로부터 측정된 변수를 %C와 연관시키는 다음과 같은 SSI 알고리즘을 도출할 수 있습니다.:

$$\%C = 3.792 e_z / ((324.3q / PCO) + e_z)$$

(11)

여기서

$$Z = (E_c - 820.7) / 0.0239 T_R$$

q/PCO는 (대부분의 상업적 컨트롤러에서 제공하는) Ship stock 시험의 결과와 일치하도록 하는 수정 Factor(또는 수정 Factor의 단순한 기능)임을 주의 하십시오.

실무적 고려

적절히 관리를 하면 지르코니아 센서는 열처리 엔지니어가 신뢰할 수 있는 반복성을 제공합니다. 적절한 수정 Factor를 선정하기 위해 정기적인 Shim Stock Test 또는 로점 시험으로 표준화를 할 경우 센서의 반복성을 확신할 수 있으며, 그 결과 품질에 확신을 할 수 있습니다. 순수주의자들은 그러한 임시변통 Factor를 사용함에 주저하겠으나, 실제 현장에서 이러한 수치의 사용은 절대적 유용합니다. 온도 및 Cp에 따라 수정 Factor의 값이 변함을 로 관리자들은 잘 알고 있을 것입니다. 운전 구역에 해당하는 적절한 값을 정하여 신중히 적용하여 주십시오.

부록 A- 합금 Factor "q"의 계산

탄소강의 q값은 1.00에 가깝습니다. 합금 분자가 강에 혼합되어 있으면, 다음 표에 있는 공식을 이용하여 q 값을 설정하기 위한 수정 Factor를 계산하는 것이 바람직 합니다.
(Neumann and Person)⁴:

첨가 물질	q에 합산할 값 (= 1.00)
실리콘	0.15 %Si + 0.33 o/oSi ₂
망간	0.0365 %Mn
크롬	-0.13 %Cr + 0.0055
니켈	

몰리브덴	%Cr ₂
알루미늄	0.03 %Ni + 0.00365
구리	%Ni ₂
바나듐	-0.025 %Mo-0.01
	o/oMo ₂
	-0.03 %Al - 0.02 %Al ₂
	-0.016 %Cu - 0.0014
	%Cu ₂
	-0.22 %V + 0.01 %V ₂

참조 서적

1. D.D. Wagman *et al.* J. Res. Burl Standards, 1945, 34, 143.
2. Metals Handbook 9th Ed., Vol. 4, 145.
3. R. Collin *et al.* J.I.S.I., Oct. 1972, 788.
4. F. Neumann and B. Person, Hart.-Techn. Mitt., 1968, 23, 296.