

# ZIRCONIA SENSOR THEORY

by Thomas H. Lotze

Technical Data

氧化锆的碳传感器其实是一个氧传感器，最主要的工作原理是电流在氧化锆中的离子传到性，此文章包括典型结构和基本原理，公开的方程式以及应用。

## 前言

此文章的目的是对通常条件下典型的氧化锆碳传感器进行描述，并且给出了现在在实际生产中的计算方程给予详细的介绍

## 商业探头

所有商业化生产的碳传感器的基本结构如 Fig. 1所示

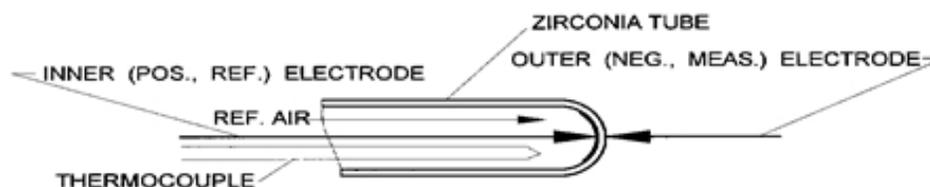


FIG. 1

此图中示意的传感器的锆管是参照SSi

Gold

Probe™绘制，粉浆成型然后再非常高的温度下烧结而成，传感器锆管通体密封无孔，此种结构不会像通常用氧化锆和氧化铝管粘合的结构，如果粘合技术不过关，会有漏气的可能

内部，是参比电极，采用弹簧安装来保证电极与锆管的内表面紧密接触，参比电极通过特殊成型的导线与探头的接线端子相连，内部参比电极为特制的可以高温工作在氧化气氛环境中。

大部分商业化生产的探头是以合金外套管作为电极的构成和电气组成部分，氧化锆底部采用弹性安装保证锆管与此电极的紧密接触。SSi的探头，外电极采用优质的耐热合金并且对其表面进行特殊的处理，可以适应各种复杂严苛热处理炉气的工作环境。

# ZIRCONIA SENSOR

## THEORY

### Technical Data

虽然探头的制造商采用了各种不同的材料以及几何形状，但是所有合理设计的探头在平和的炉气环境中都能准确的显示出相同的输出信号，尽管如此，好多控制仪表的制造厂家会对不同的探头制造厂家的探头采用不同的算法，主要原因是因为制造商采用的原始数据不同，这个数据并没有一个完全的统一的标准。

#### 工作原理

纯的氧化锆是单斜相的晶体结构，在1832°F时会可逆地转变为四方相结构，这种特性可以使得它有不同于正常状态的特殊应用。如果在其中溶入4%~12%的MgO, CaO 或者  $Y_2O_3$ , 就会形成在热处理气氛环境下保持稳定的固溶体，由于加入了这些及有稳定效果的氧化物，在晶格中产生了大量的氧离子空位。氧离子的活性大大增强，在特定的温度和条件下，氧化锆形成的固溶体的导电性完全取决于氧离子，此现象与固溶体的晶体结构有关，也是我们下面要讨论的氧传感器的工作原理。

加入最少量的稳定氧化物可以确保纯氧化锆的立方晶体结构不被破坏，这样的话，氧化锆可以说完全稳定。商业化的氧探头使用的氧化锆会比这里说的最少量添加稳定氧化物的量还要少，这样可以形成“部分稳定的电解环境”，可以有很好的抗热冲击性，SSi的探头中氧化锆中含有6%摩尔浓度（10.5%质量浓度）的 $Y_2O_3$ ，的，氧探头的组成如图1所示的典型传感器在特定的条件下就会有一定数量的离子迁移；在探头的电极部位就有电势出现，这个电势可以精确的反应出传感器两个表面的分子浓度，电势可以由下面的能斯特方程来表示。

$$E_c = -0.0275 T_R \log_{10} \left( \frac{p_1}{p_0} \right) \text{ millivolts} \quad (1)$$

式中的  $T_R$  是绝对温度用华氏度数表示 ( $= ^\circ F + 459.67$ ),  $p_0$  以及  $p_1$  分别表示的是内外电极的氧浓度, 可以以其他单位表示 (通常是在气氛中的分压). 虽然在应用中只有氧是关键变量，但是在热处理中还希望用它来控制露点和碳势，幸运的是，这两个参数都可以使用所测的氧来计算出来。

# ZIRCONIA SENSOR THEORY

## Technical Data

### 露点

此变量通常被用来控制为热处理炉提供基本气氛环境的吸热式发生器，此气氛，通常被称作吸热型气体或者 $R_x$ 气，此气体是通过发生器使用空气以及可燃气体如天然气，丙烷制造出来的，气体组成通常为20%的一氧化碳，40%的氢气以及40%的氮气。

以下是水分解成氢和氧的可逆方程



按照质量[浓度]原理，可以写出一个能够描述处于平衡状态三种组分的混合的表达式

$$K_w = P_{H_2}^H \times P_{O_2}^{O_2} / P_{H_2O}^{H_2O} \quad (3)$$

此处 $K_w$ 表示的是此可逆反应取决于温度的平衡常数， $PH_2$ ， $P_{O_2}$ 以及 $PH_{2O}$ 表示对应成分的分压通常在平衡气氛中，此方程可以在其中任何一个变量发生变化时会引起其他的变量变化，保持平衡此方程式就有效，此平衡可以被下面的方程准确的描述(from Wagman<sup>1</sup>),

$$\log_{10}K_w = 2.82 - 23000/T_R \quad (4)$$

最后能够通过测量已知变量计算露点的关系式为<sup>2</sup>:

$$\log_{10}PH_{2O} = 6.3979 - 4238.7 / (DP + 460) \quad (5)$$

式中，DP，在这里以华氏温度表示，我们结合方程2以及5，得出了SSi的露点计算公式

$$DP = (4238.7 / (9.55731 - \log_{10}PH_2 + (E_C - 1267.8) / (0.05512 T_R))) - 460 \quad (6)$$

在这里，必须要注意的是，计算式中有三个变量但是只有 $E_C$  and  $T_R$ 可以被传感器和传感器自带的热电偶测量出来进行精确的计算，但是第三个变量， $PH_2$ 也可以采用其他分析的方法测量，在大多数情况下用于吸热型气体发生器，都是假定此变量为大约0.4，由于此值可能可以随着控制的设定值变化而变化，传感器的压力以及其他的因素像峰值修正会被有实力的仪表厂家考虑，通常情况下都在仪表里被折合成一个修正系数。此系数可以手工使用像Alnor这样的露点仪的测量，然后定出系数，让计算值和露点仪测出的度数一致。因此，热处理工作者经常使用手工的方法来检验露点会减少仪表误差的几率。





# ZIRCONIA SENSOR THEORY

## Technical Data

### 碳势

热处理气氛的碳势的定义为暴露在气氛中的定碳片在达到平衡时的含碳量，平衡达到的时间会因定碳片的厚度和炉子的温度不同而不同，表1列出了通常的一些数据

Table 1 平衡时间 (minutes)

TEMP ( F )	定碳片厚度		
	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

按照方程2计算露点的过程中，在炉气中有以下的可逆反应



质量平衡方程式如下:

$$K_{\text{CO}} = a_c \times P_{\text{O}_2}^{1/2} / P^{\text{CO}} \quad (8)$$

此处  $K_{\text{CO}}$  为取决于温度的平衡系数， $P_{\text{O}_2}$  以及  $P^{\text{CO}}$  是相应成分的分压  $a_c$  是碳活性系数综合来看相当于一个分压，和前面提到的一样，此方程可以推导成温度方程 (Wagman et al)<sup>1</sup>:

$$\log_{10} K_{\text{CO}} = 4.5713 + 10638/T_R \quad (9)$$

最总，碳活性系数  $a_c$  可以用实验的方法得出一个与 %C 有关的关系式 (Collin et al)<sup>3</sup>:

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

在这里  $q$  是一个合金计算参数，按照附件A的列出的信息进行计算，合并方程1，8，9和10然后合并

我们得出了SSi的与测量变量相关的碳势计算公式  $g$

$$\%C = 3.792 e^Z / ((324.3q / \text{PCO}) + e^Z) \quad (11)$$

这里

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

# ZIRCONIA SENSOR THEORY

## Technical Data

注意，这里的 $q/PCO$ 是一个修正系数，（或者仅仅就是一个修正系数），在大多数商业化生产的控制器中都提供这个功能，用于确保控制器的计算结果与定碳结果一致。

### 实际应用注意事项

正确的维护状态下，氧化锆探头可以在热处理中测量出高度可重复性的数值，定期的使用定碳片或者露点仪进行测试，一直保证正确的修正系数将能够确保测量数据的可重复性，从而确保产品的质量。也许有些特别相信数据和计算准确性的人会对这个“没谱的系数”皱起眉头，但是实际的经验数据毫无质疑的可以指导实际的应用。在实际应用中，我们可能会发现这个修正系数是不始终是变化的，在极端的温度或者碳势下，修正系数必须在操作过程中始终跟踪，然后正确的修正。

### 附件 A- 合金计算参数 “q”

碳钢的 $q$ 值接近1.00,当碳钢中加进合金元素时，这时候就需要计算一个附加的系数来调整 $q$ ,使用下表中的公式(参考文献Neumann and Person)<sup>4</sup>:

修正内容	需要给 $q (= 1.00)$ 附加的数值
Silicon	$0.15 \%Si + 0.33 o/oSi^2$
Manganese	$0.0365 \%Mn$
Chromium	$-0.13 \%Cr + 0.0055 \%Cr^2$
Nickel	$0.03 \%Ni + 0.00365 \%Ni^2$
Molybdenum	$-0.025 \%Mo - 0.01 o/oMo^2$
Aluminum	$-0.03 \%Al - 0.02 \%Al^2$
Copper	$-0.016 \%Cu - 0.0014 \%Cu^2$
Vanadium	$-0.22 \%V + 0.01 \%V^2$

### 参考文献

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.

# ZIRCONIA SENSOR THEORY

**Technical Data**

---

Notes

