

ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ ДАТЧИК АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА ДЛЯ СИЛЬНО АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Кузьмин А.В., Строева А.Ю., Хрустов А.В.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22
E-mail: a.kuzmin@ihte.uran.ru*

Одним из направлений современной науки является разработка энергосберегающих и экологически чистых технологий. Использование кислородных датчиков в различных теплоэнергетических установках позволяет значительно сократить расход топлива, а также повысить экологические характеристики. Датчики с твердыми электролитами на основе ZrO_2 , используемые в настоящее время имеют ряд существенных минусов: недостаточная химическая устойчивость в сильно агрессивных средах, низкая термостойкость, наличие электронной проводимости в сильно восстановительных атмосферах. Данные проблемы предлагается решить путем замены циркониевого электролита на твердый электролит на основе HfO_2 .

Целью настоящего проекта является разработка датчика активности кислорода с твердым электролитом на основе HfO_2 для промышленных и лабораторных применений в сильно агрессивных средах: сухой водород, расплавы щелочных металлов и солей, аммиачные среды.

Одна из важнейших задач настоящего проекта заключалась в создании твердого электролита на основе HfO_2 , обладающего стабильной структурой, применение которого, без снижения проводимости по сравнению с лучшими аналогами, не сопровождается растрескиванием керамики и отслаиванием электродов.

В ходе выполнения проекта проведен синтез ряда керамических образцов твердых электролитов в системе HfO_2 - Y_2O_3 - Sc_2O_3 , изучен их фазовый состав, определены коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), проведены измерения температурных зависимостей электропроводности.

Синтез образцов на основе HfO_2 проведен твердофазным методом. Спрессованные со связкой в стальной пресс-форме ($P=200$ МПа) образцы спекали при температуре 1900°C в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями в течение 1 часа. **Рентгенофазовый анализ** (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku mark в CuK_α -излучении с монохроматором. **Дилатометрические измерения** проводили на автоматической установке с использованием высокоточного программируемого терморегулятора “Термодат-16”, кварцевого дилатометра и цифрового измерителя ”Тесатроник ТТ-80”. **Электропроводность** измеряли на постоянном токе четырехзондовым

компьютеризированным методом (значения сопротивлений исследуемых образцов при каждой температуре рассчитывались по тангенсу угла наклона вольтамперной зависимости, состоящей из пяти точек).

В отличие от наиболее близких аналогов, отвечающих формуле $(1-x)\text{HfO}_2+x\text{Sc}_2\text{O}_3$, имеющих ромбоэдрически искаженную структуру типа флюорита и испытывающих структурные превращения, полученные электролиты имеют стабильную кубическую структуру типа флюорита и не испытывают структурных превращений, имея при этом проводимость, сравнимую с электропроводностью цирконий-иттриевого электролита. Температурный коэффициент линейного расширения твердых электролитов хорошо сопоставим с керамикой на основе Al_2O_3 .

На основе полученного материала была разработана конструкция датчика для определения состава газовой фазы (рис. 1). Датчик предназначен для определения парциального давления кислорода $p\text{O}_2$ непосредственно в обеспыленных газовых смесях, и способен измерять $p\text{O}_2$ в диапазоне от чистого кислорода ($p\text{O}_2=1$ атм) до сильно восстановительных сред, содержащих водород, азот, водяной пар. Технические характеристики датчика: рабочая температура – 500-700° С; диапазон измерений ЭДС – от 0 до 1300 мВ; входное сопротивление внешнего измерительного прибора не ниже 10 Мом; длина погружной части – 350 мм; газ сравнения – воздух. Лабораторные испытания продемонстрировали, что показания сконструированного датчика практически соответствуют показаниям контрольного датчика на основе диоксида циркония.



Рисунок 1 – Датчик активности кислорода на основе оксида гафния

Разработанные датчики активности кислорода могут применяться в самых разнообразных теплоэнергетических установках, устройствах для контроля состава защитных и технологических газовых сред в электронной промышленности и процессах термохимической обработки материалов, обжиговых печах керамической промышленности, где требуется высокая надежность и устойчивость к разнообразным внешним условиям: механическим нагрузкам, высоким температурам, агрессивным средам.

По результатам работы подготовлены заявки на патенты на состав твердого электролита и конструкцию датчика.