

Langzeitstabile Messung und Regelung des Sauerstoffpartialdruckes bei hohen Temperaturen

Schwerpunkt: Hochtemperatursensorik

Michal Schulz, Holger Fritze
 Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien, TU Clausthal
 Am Stollen 19B, 38640 Goslar
 Tel. 05321 6855 172, Fax: 05321 6855 159, michal.schulz@tu-clausthal.de

Christian Stenzel,
 ASTRIUM – Space Transportation, Department TO5,
 88039 Friedrichshafen

1. Einleitung

Die Untersuchung von Materialparametern bei hohen Temperaturen erfordert in vielen Fällen Methoden zur Messung und Regelung des Sauerstoffpartialdruckes (p_{O_2}). Ein Beispiel bildet die Bestimmung der Viskosität von Metallen bei Schwebeschmelzversuchen. Bei diesem Verfahren wird eine leitfähige Probe mit Hilfe eines elektrischen Wechselfeldes zum Schweben gebracht und geschmolzen. Somit ist eine berührungslose Ermittlung von Viskosität und Oberflächenspannung ohne zusätzliche Verunreinigung der Materialien möglich. undefinierte Atmosphären müssen vermieden werden, da es in Abhängigkeit des Materialsystems bereits bei sehr niedrigen p_{O_2} wie 10^{-20} bar zur Oxidation der Oberfläche und damit zur Verfälschung der Messergebnisse kommen kann. Daher ist es notwendig, den p_{O_2} während der Experimente zu messen bzw. einzustellen.

Mit Hilfe konventioneller Gasmischsysteme kann eine p_{O_2} -Regelung nicht im gesamten avisierten Bereich von 10^{-24} bis 10^0 bar realisiert werden. Oberhalb von 10^{-7} bar ist das Ziel durch die Zumischung von Sauerstoff zu Inertgasen wie Argon erreichbar. Puffergemische wie beispielsweise CO/CO₂ oder H₂/H₂O ermöglichen die Einstellung des p_{O_2} unterhalb 10^{-15} bar. In beiden Fällen werden üblicherweise mechanische Massenflussregler eingesetzt, welche über eine Auflösung von 50 mm³/min verfügen. Letztere ist in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung der o. g. (und immer vorhandenen) Gasgemische nicht ausreichend, da geringste Fluktuationen der Gasdosierung zu einer starken Verschiebung des p_{O_2} führen.

In diesem Beitrag wird ein komplettes System zur Messung und Regelung des p_{O_2} bei höheren Temperaturen vorgestellt. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines potentiometrischen Sensors. Demgegenüber werden zur Einstellung des p_{O_2} zwei verschiedene Lösungen dargestellt und miteinander verglichen.

2. Messung des Sauerstoffpartialdruckes

Der aus 8% Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid (YSZ) bestehende potentiometrische Sensor beruht auf dem Prinzip einer Konzentrationszelle und ermittelt den Unterschied der Sauerstoffpartialdrücke in zwei voneinander getrennten Volumina, $p_{O_2}^{ref}$ und $p_{O_2}^{gas}$. Die elektromotorische Kraft ΔU ergibt sich anhand der Nernst-Gleichung

$$\Delta U(T) = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{ref}}{p_{O_2}^{gas}} \right),$$

wobei R die Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday-Konstante sind. Da das elektrische Potential eines solchen Sensors nur von der Temperatur und dem p_{O_2} der Gase abhängt, benötigt eine potentiometrische Messzelle im Prinzip keine Kalibrierung. Ein solcher Sensor verfügt über eine sehr lange Lebensdauer und erlaubt die Messung des Sauerstoffpartialdruckes im Bereich von 10^{-24} bis 10^0 bar mit einer Messgenauigkeit von $\Delta \log(p_{O_2} / \text{bar}) < 0.02$.

3. Regelung des Sauerstoffpartialdruckes

Für Regelung des Sauerstoffpartialdruckes sind zwei verschiedene Systeme realisiert worden.

Sauerstoff-Ionenpumpe

Die Pumpe basiert, wie der potentiometrische Sensor, auf dem hochtemperaturstabilen Festelektrolyt YSZ. Durch das Anlegen eines elektrischen Stromes zwischen innerer und äußerer Elektrode werden O²⁻-Ionen vom Referenzgas (Luft) in das Volumen des zu regelnden experimentellen Bereiches oder umgekehrt transportiert. Die Steuerelektronik ermöglicht die Einstellung von sehr geringen Strömen bzw. Flüs-

sen im Bereich von 0.001 bis 100 mm³/min. Somit erreicht die Ionenpumpe eine deutlich bessere Genauigkeit im Vergleich zu mechanischen Massenflussreglern und ermöglicht die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks in gepufferten Atmosphären auch in der Nähe der Gleichgewichtszusammensetzung.

Die Sauerstoffpumpe wird von einem Mikrokontrollersystem angesprochen, welches für die Regelung der Temperatur und des elektrischen Pumpenstroms verantwortlich ist. Wie in Bild 1 gezeigt, erlaubt das System die p_{O_2} -Einstellung im Bereich von 10^{-19} bis 10^{-3} bar. Bei Zugabe von Wasserstoff bzw. Sauerstoff mit Hilfe eines Masseflussreglers lassen sich auch kleinere bzw. größere Werte einstellen. Im genannten Bereich wird eine Einstellgenauigkeit von $\Delta \log(p_{O_2} / \text{bar}) < 0.02$ erreicht. Die Zeit bis zur Einstellung eines neuen p_{O_2} beträgt 5 bis 90 Sekunden, wobei die Reaktionszeit durch das Volumen der Messkammer bestimmt wird. Entsprechend des Funktionsprinzips wird der Sauerstoff der Umgebung entnommen bzw. in diese abgegeben, so dass das System keine Sättigung aufweist und damit permanent betrieben werden kann.

CuO/Cu₂O-Redoxgleichgewicht

Das zweite System zur Regelung des Sauerstoffpartialdruckes basiert auf einem Redoxgleichgewicht. Hier wird ein Puffergemisch zweier unterschiedlicher fester Oxide, speziell CuO und Cu₂O, verwendet. Bei höheren Temperaturen stellt sich zwischen den beiden Verbindungen ein Gleichgewicht



mit einer temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante

$$K(T) = \frac{[\text{Cu}_2\text{O}] \cdot p_{O_2}^{1/2}}{[\text{CuO}]^2}$$

ein. Wird die Temperatur des Gemisches geändert, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Somit kann der Sauerstoffpartialdruck, wie in Bild 2 gezeigt, zwischen 10^{-6} und 10^{-3} bar eingestellt werden.

Die Einstellzeit dieses Systems wird durch die Kinetik der Redoxreaktion und die Wärmekapazität der Heizkammer bestimmt und beträgt bis zu 3 Stunden. Um den Sauerstoffpartialdruck genau einstellen zu können, muss eine sehr homogene Temperaturverteilung über das ganze Volumen der Oxide gewährleistet werden. Da die Stoffmengen der beiden Oxide begrenzt sind, kann es bei einem längeren Betrieb zu einer Sättigung des Gemisches und somit zu einer begrenzten bzw. instabilen Regelung des p_{O_2} kommen.

4. Fazit

Das auf der Sauerstoff-Ionenpumpe basierende System weist eine hohe Einstellgenauigkeit sowie eine verhältnismäßig kurze Ansprechzeit auf. Weiterhin kann es auf Grund des Funktionsprinzips permanent betrieben werden. Folglich ist dies dem Redoxsystem vorzuziehen.

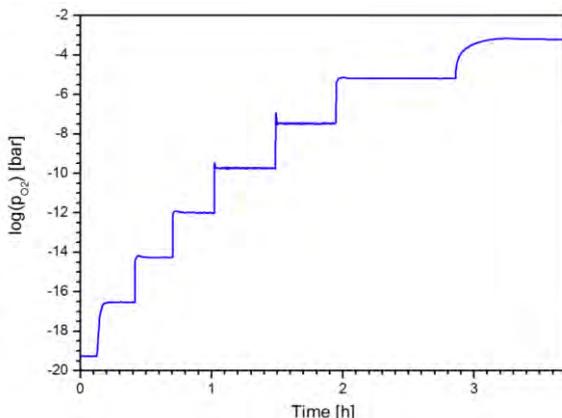


Bild 1 Sauerstoffpartialdruck geregelt im Bereich von 10^{-19} bis 10^{-3} bar mit Hilfe einer Zirkonoxid-Ionenpumpe.

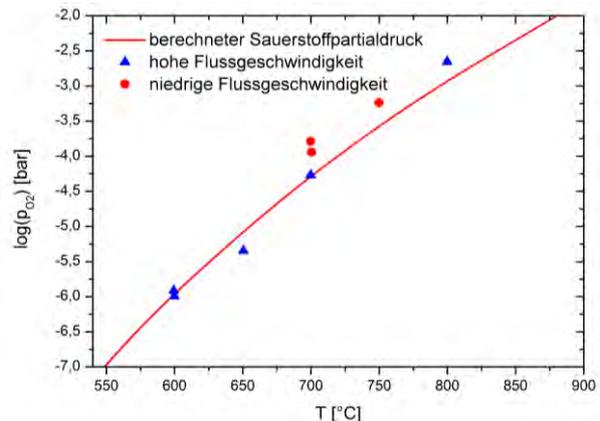


Bild 2 Sauerstoffpartialdruck geregelt mit einer Pumpe, welche auf dem Redoxgleichgewicht zwischen zwei Oxide beruht. Der eingestellte Sauerstoffpartialdruck (Punkte) entspricht einer theoretischen Berechnung der Gleichgewicht- p_{O_2} für eine Reaktion $2\text{CuO} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (Linie)