

ИНДИКАТОРЫ КИСЛОРОДО- И ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ НА ОСНОВЕ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

In work the technologies of manufacturing of thick-film and volumetric sensitive gases of elements are considered. The test data of transmitters on responsivity in different gases are resulted, and also temperature dependences of resistance of elements on a view and quantity of addition elements. The test data on stability are given.

Автоматический контроль за предельными концентрациями токсичных и взрывоопасных газовых выбросов промышленного происхождения в последние десятилетия приобрел особую актуальность.

В научной среде для такого анализа используются спектрометры Фурье, газовые хроматографы, масс-спектрометры, иономеры и другие приборы, которые требуют особой подготовки обслуживающего персонала и имеют очень высокую стоимость.

В химической промышленности многие составляющие технологических веществ, которые могут попасть в воздушную среду, обычно известны, и поэтому, как правило, ставится задача фиксирования предельно допустимого порога их концентраций (ПДК).

В некоторых технологических линиях оборудование и персонал находятся в атмосфере отходящих технологических газов, близких к уровням ПДК, поэтому второй задачей является обнаружение утечек для предотвращения аварийных ситуаций.

Методика измерений газовых концентраций в этих случаях разная. В первом случае необходимы постоянный пробоотбор, калибровка, измерения, повторная калибровка, связанная с установлением начальной «нулевой» линии. Во втором случае, в регистрации концентрации газовых компонентов на уровне ПДК нет необходимости. Требуется лишь определить, превышает ли скорость натекания газа заданную величину.

Для этих целей наиболее подходят миниатюрные полупроводниковые датчики резистивного типа [1]. Зарубежными аналогами таких датчиков являются датчики типа TGS фирмы Figaro Inc. Авторами анализировались датчики TGS 813, 814, 711, 911.

Для получения таких чувствительных элементов использовались различные технологии — тонкопленочная, толстопленочная и технология изготовления объемных элементов.

В данной работе рассматриваются некоторые вопросы модернизированной технологии,

результаты исследований толстопленочных элементов и их временные характеристики. Описывается прибор — индикатор превышения скорости натекания кислородоводородосодержащих компонентов технологических газов.

В соответствии со стандартной технологией [2] проводились следующие операции: приготовление паст функционального материала, как проводящей, так и диэлектрической, нанесение паст методом трафаретной печати на диэлектрические подложки, термообработка, формирующая заданные свойства толстопленочного элемента, стабилизирующий отжиг, электротермическая тренировка, лазерная подгонка под номинал.

С целью получения пористых газопроницаемых структур эти процессы были доработаны, поскольку требовалась дополнительная механическая прочность и отсутствие деградации в агрессивных средах при рабочих температурах 300–500°C.

В качестве функционального материала, который определяет чувствительность и избирательность датчика, использовались порошки In_2O_3 и SnO_2 в виде частиц размерами 3–5 мкм.

Для получения требуемой проводимости использовались добавки $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — 1–2%, а также оксиды Ni, Mn, Al, Cu. В качестве каталитических и сенсibiliзирующих добавок использовались Pt и Pd.

Для увеличения адгезии активного слоя датчика к подложке в пасту добавлялось постоянное связующее — 5–10%, в качестве которого использовались легкоплавкие стекла марки С-14 и С-55, характеризующиеся температурой растекания 600°C. Дополнительно, для придания текучести смесям функциональных материалов, в пасту добавляют связки на основе ланолина и этилцеллюлозы, растворителем для которых является терпиниол и циклогексанол.

В качестве подложек датчиков применялась керамика ВК-94-1, ВК-94-05, СТ-50-2, на которые вначале наносились контактные площадки из серебряносодержащей пасты, с последующим вжиганием при температуре 850°C.

Нанесенный на следующем этапе активный слой подвергался нагреву до 200°C в течение 3-х часов, при этом удалялось органическое связующее, а затем слой вжигался при 600–700°C в течение 60 мин.

Для обеспечения процессов обратимой хемосорбции требуется поддержание рабочей температуры датчика 300–400°C. В качестве такого нагревателя использовался толсто пленочный резистор для плоской конструкции датчика.

Контактные площадки изготавливались из проводниковой пасты ППЗ (ЕТО.032.508ТУ). Выводы элемента изготовлены из сплава алюминий, который образует наименьшее переходное сопротивление паста – проволока при температуре вжигания.

Для нагревателя использована паста ПРМ-50 (Тг 027000ТУ).

После нанесения нагревателя в 8–10 слоев методом трафаретной печати и последующих технологических сушек и вжиганий сопротивление его составляло 8–10 Ом. Элемент позволял нагревать активный слой на обратной стороне датчика до температуры 390–400°C. Ухода параметров из-за деградации резистивного слоя не обнаружено.

Далее датчики подвергались искусственному старению путем выдержки при $t = 500^\circ\text{C}$ и подаче напряжения на активный слой.

В конструкциях трубчатого типа использовался NiCr нагревательный элемент, герметизированный по торцам трубки стеклом. В качестве керамической подложки применена конденсаторная керамика.

Результаты исследования толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 с различными легирующими добавками на температурную зависимость показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, для SnO_2 без добавок (кривая 1) в области температур 250–400°C электропроводность датчиков изменяется почти на 6 порядков. Это указывает на активационный характер проводимости и связано с большим разбросом межкублических барьеров. Измерения ВАХ таких образцов показали, что они имеют «варисторную» характеристику, при которой ток экспоненциально увеличивается с ростом приложенного напряжения. Добавление к основному веществу 5–10 об.% Al_2O_3 (кривые 2 и 3) приводило к увеличению сопротивления в области рабочих температур датчика, где наблюдается максимум чувствительности к определяемым газам. Еще большее увеличение сопротивления датчиков происхо-

дило после добавления в смесь MnO (кривая 4) и окиси меди (кривая 5). Отметим, что легирование указанными примесями приводило к более слабой температурной зависимости сопротивления образцов по сравнению с «чистым» SnO_2 .

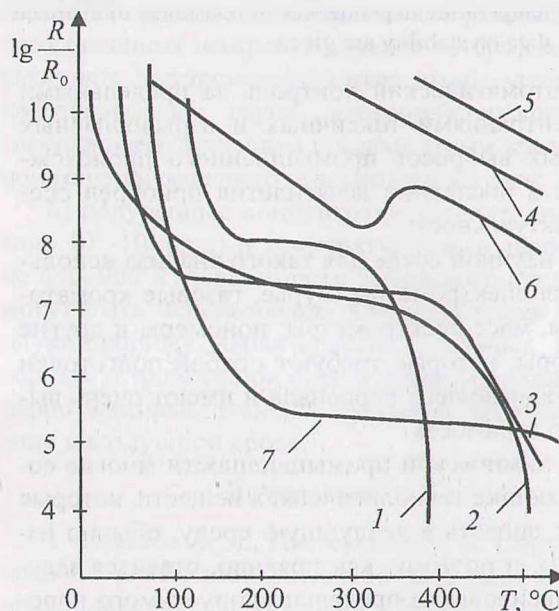


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивлений элементов толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 с различными легирующими добавками: 1 – нелегированный образец; 2 – 5 об.% Al_2O_3 ; 3 – 10 об.% Al_2O_3 ; 4 – 5 об.% MnO ; 5 – 5 об.% CuO ; 6 – NiCl_2 ; 7 – Fe_2O_3

Замена добавки NiO на NiCl_2 (рис. 1, кривая 6) приводила к аномальной зависимости сопротивления датчика: в области температур 300–450°C на кривой наблюдался отрицательный наклон и максимум при 380°C. Это свидетельствует о том, что при введении NiCl_2 в пасту при высокотемпературной обработке происходит частичное подлегирование объема кристаллитов примесью никеля и на собственную проводимость SnO_2 накладывается примесная проводимость [2].

Для получения «плато» на температурной зависимости сопротивления датчика (в области температур 300–400°C) к основному материалу добавляется оксид железа (рис. 1, кривая 7).

Исследование температурных зависимостей относительного сопротивления позволило найти максимальную чувствительность датчиков при дозированном воздействии смесей воздуха с NH_3 с концентрацией 0,1 мг/м³ и CO_2 – 0,1 об.%. При этом в качестве каталитических

добавок в активный слой датчика, предназначенного для регистрации CO_2 , вводился Pd, а в материал датчика, предназначенного для обнаружения ацетона и спиртов, — Ni.

Исследования долговременной стабильности указанных датчиков (выдержка в течение 120 ч при рабочей температуре и номинальном напряжении питания) показали, что уход нулевой линии не превышал 1–1,5 мВ (при величине полезного сигнала 300–400 мВ), т. е. погрешность концентрационных измерений из-за дрейфа параметров — не более 0,4%. В течение 50 ч датчики выдерживались при рабочей температуре 450°C в атмосфере воздуха с аммиаком (концентрация NH_3 — 200 мг/м³, а ПДК — 0,2 мг/м³). Деградационных явлений, приводящих к изменению чувствительности датчиков к указанным газам, не обнаружено.

Сравнительный анализ газочувствительных элементов, полученных различными технологическими приемами показал, что поликристаллические спеченные пленки и объемные образцы обладают хорошей чувствительностью к ряду токсичных и взрывоопасных газов. Это объясняется сильной зависимостью электропроводности от уровня легирования этих материалов, когда концентрация электронов в зоне проводимости изменяется практически линейно с изменением концентрации молекул адсорбируемого газа. Поэтому для датчиков, получаемых толсто пленочной технологией, используются такие широкозонные проводники, как SnO_2 , TiO_2 , NiO , V_2O_5 , In_2O_3 , WO_3 и др.

Временные характеристики были сняты с использованием специально разработанного газового стенда — дозатора. Кювета с газовым датчиком прокачивается либо воздухом, проходящим через фильтры, либо азотом с постоянным объемным расходом. Методом последовательного разбавления создаются концентрации исследуемого компонента от 1 до 10^{-3} об.%. Проба объемом 5 мл впрыскивается в кювету при этом изменение концентрации составляет 1:10. Нулевая линия прописывается при подаче в кювету азота или воздуха при постоянной температуре. Измерительная схема позволяет регистрировать изменение сопротивления образцов до 10 порядков. Характерные временные диаграммы показаны на рис. 2.

Скорость нарастания временной функции (ее переднего фронта) практически линейна в указанном диапазоне концентраций, поэтому изменение сигнала ΔU будет фиксировать изменение концентрации, и если $\Delta U = 0$, то можно говорить о стабильной газовой атмосфере.

Вместе с тем можно определить и количество газовой примеси, измерив интенсивность пика этой кривой.

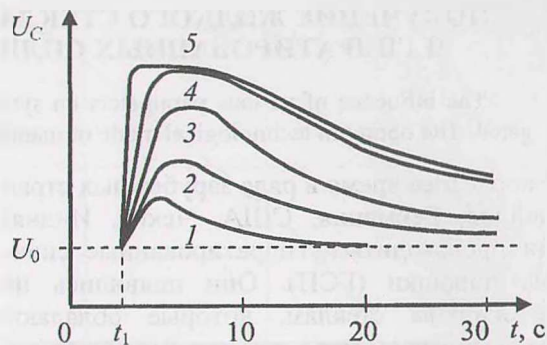


Рис. 2. Временной ход сигнала датчика на выходе измерительной схемы при изменении концентрации NH_3 от 500 до $2 \cdot 10^3$ ppm: 1 — 500 ppm; 2 — 800 ppm; 3 — 1200 ppm; 4 — 1500 ppm; 5 — 2000 ppm

Восстановление уровня сопротивления и, соответственно, сигнала до уровня U_0 сильно зависит от концентрации и длительности воздействия среды на датчик (т. е. от режима работы стенда) и достигает в максимуме 5 мин. При этом кювета вновь прокачивается инертной средой.

На основе экспериментальных данных разработан портативный индикатор скорости нарастания сигнала со встроенным микропроцессором ATMEЛ для цифровой обработки сигнала. Прибор позволяет реализовать оба предложенных режима измерений: непрерывная регистрация концентрации в соответствии с циклом работы дозатора и регистрация изменения скорости нарастания выходного сигнала, что соответствует скачку концентрации (утечка).

В микропроцессоре измерительного устройства «защиты» калибровочные кривые для тестируемых компонент CO_2 и NH_3 . Сигнал разбаланса мостовой схемы преобразуется АЦП микроконтроллера, сравнивается с соответствующей точкой в памяти и вычисляется производная — скорость.

Тестирование установки на пробных газах показало, что погрешность измерений с помощью толсто пленочных интегральных сенсоров не хуже 10%.

Литература

1. Михайлов В. Б. Толсто пленочные интегральные газочувствительные элементы на основе SnO_2 // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология. неорган. в-в. — 2002. — Вып. X. — С. 244–249.
2. Хаммер Д., Биггерс Дж. Технология толсто пленочных гибридных интегральных схем. — М.: Мир, 1975. — 496 с.