

铁液中 Si 及 Al 含量的快速测定*

李光强 刘颖 梁连科 隋智通

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘要 用莫来石为固体电解质制成电化学传感器, 分别在 1673 和 1723 K 测定了生铁中的 Si 含量和 1853 K 钢液中的 Al 含量. 传感器浸入 Fe 液后 15—20 s 即可获得稳定的电动势. 同时采用热电动势法将待测生铁与康铜构成热电偶, 在此热电偶冷端温度为 240 ℃ 时得到了热电动势与生铁中 Si 含量的关系: $E_t = 10.695 - 0.974[\%Si]$. 热电动势法完成一次测量所需时间为 7 s. 固体电解质电化学传感器法和热电动势法测得的 Si(Al) 含量均与化学分析符合良好.

关键词 莫来石, 固体电解质, 传感器, 热电动势, Si, Al

中图分类号 TG115.26, O646.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)02-0203-06

RAPID DETERMINATION OF SILICON OR ALUMINIUM CONTENTS IN LIQUID IRON

LI Guangqiang, LIU Ying, LIANG Lianke, SUI Zhitong

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

Correspondent: LI Guangqiang, associate professor, Tel: (024)23915319

Manuscript received 1998-08-12, in revised form 1998-11-02

ABSTRACT Electrochemical sensor was constructed by using mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) as solid electrolyte. The silicon contents in pig iron were measured at 1673 and 1723 K. The aluminium contents in steel were also measured at 1853 K. The stable electromotive force could be obtained in 15—20 seconds after dipping the sensor into liquid metal. A thermocouple was composed by using the sampled pig iron with constantan. The relation between thermal electromotive force and the silicon contents in pig iron was obtained as $E_t = 10.695 - 0.974[\%Si]$ at a constant temperature difference (240 ℃) between two ends of this thermocouple. The time needed for one measurement of thermal electromotive force method is 7 seconds. The silicon and aluminium contents measured by solid electrolyte electrochemical sensor and thermal electromotive force method (silicon contents) are in good agreement with those of chemical analysis.

KEY WORDS mullite, solid electrolyte, sensor, thermal electromotive force, silicon, aluminium

高炉 Fe 水的 Si 含量是重要的冶金参数. 实现快速在线测定 Fe 水 Si 含量, 取代传统的化学分析方法, 对控制冶炼条件、保证生铁质量、缩短冶炼时间起着重要作用. 控制钢中 Al 含量对于钢材的质量也起着重要作用. 连铸时由于钢中酸溶 Al 在浇铸过程中被氧化生成 Al_2O_3 , 易堵塞中间包水口而造成事故, 也要求连铸前能准确地测定钢水中的 Al 含量. 目前快速测定 Fe 水中 Si 含量的方法有热电动势法 (TEMF)^[1-3] 和固体电解质电化学传感法 (EMF)^[4,5]. 但所用的固体电解质均为 ZrO_2 基的, 并用其它物质作为辅助电极. 热电动势法需要取样, 而且在钢中 Al 的测定上效果

不理想^[6]. Inoue 等用莫来石作固体电解质组成电化学传感器, 对 Fe 及碳饱和 Fe 中的 Si 的测量进行了研究^[7].

莫来石 (mullite) 的分子式为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 随温度不同其组成 (摩尔分数, %) Al_2O_3 在 59—62 内变化, 这种的变化是由于 Al_2O_3 替代了 SiO_2 , 伴随产生氧空位. 已有文献证实莫来石是氧离子导电的固体电解质, 与 ZrO_2 基固体电解质相比, 莫来石的电子导电率低, 氧离子迁移率高. Marincek 等人^[8] 由实验得出在 1723 K 及 $p_{O_2} > 1 \times 10^{-7}$ Pa 时莫来石中氧离子迁移数是 1. Henniecke 和 Meyer^[9] 于 1073—1763 K, 氧分压 $p_{O_2} 10^{-17}—10^5$ Pa 范围内, 测定了莫来石的电导率, 在给定的温度下, 其电导率与氧分压无关, 证明了莫来石是氧离子导体. Fischer 和 Janke^[10], Löscher^[11] 也用莫来石作固体电解质成功地进行了 EMF 的测量. 采用莫来石作固体电解质的另一个原因是, 在一定的温度下, 莫来石中 Al_2O_3 和 SiO_2 的活度是

* 辽宁省科学技术基金资助项目 98103004

收到初稿日期: 1998-08-12, 收到修改稿日期: 1998-11-02

作者简介: 李光强, 男, 1963 年生, 副教授, 博士

一定的,借助于莫来石与 Fe 液中的 Si 或 Al 的平衡,测得的 EMF 值对应于 Fe 液中元素 Si 或 Al 与莫来石反应决定的界面氧化学位,与 Fe 液中氧的化学位无关,因此可不必用其它物质作辅助电极即可测定 Fe 中 Si 或 Al 的活度,进而确定 Si 或 Al 的含量。

本文采用莫来石作固体电解质组成电化学传感器,对生铁中的 Si 含量和钢中的 Al 含量的快速测定进行了实验研究,对生铁中 Si 含量的测定还与热电势法进行了对比。

1 实验方法

1.1 莫来石固体电解质电化学传感器

莫来石固体电解质管制作工艺:由溶胶-凝胶法所制得的 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 粉,经等静压成型后于空气中在 1923—1973 K 烧结 2 h 而制成。烧成的固体电解质管的尺寸为直径 $6\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 40\text{ mm}$,参比物为预烧结过的 $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末(质量比 $\text{Cr}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 8:1$)。待测极的引线为直径 1 mm 的 Mo 丝,Mo 丝用氧化铝绝缘管保护。

1.2 热电动势法定 Si 系统

两种不同的导体 A 和 B 构成回路,如果导体 A 和 B 的两接触面上的温度 $t_1 \neq t_0$ 时,由于 Seebeck 效应和 Thomson 效应,在回路中产生热电势 E_t ,当 A 为化学组成和相组成相同的 Cu, B 为 Si 含量不同的 Fe 基合金,且 A 与 B 两个结点(冷热端)的温差 ($t_1 - t_0$) 恒定时, E_t 只是 Si 含量 [%Si] 的单值函数。

经实验筛选,本实验采用康铜与待测的 Fe 基合金构成热电偶,并确定测量热电势时冷热端温差为 $240\text{ }^\circ\text{C}$,因为在此温差下, $dE_t/d[\%Si]$ 值较大,且 E_t 与 [%Si] 有很好的线性关系。根据热电势法的原理以及实验选定的最佳测试条件,设计了测试系统,其框图见图 1。

1.3 实验设备和过程

实验在装有刚玉管的竖式 MoSi_2 炉中进行, S 型热电偶配合 DWT-702 型温控仪控制炉温,控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。用另一只 S 型热电偶连接 XMZ-101 型数显温度表测温。测量过程中刚玉管内通以经硅胶、分子筛、 P_2O_5 脱水, Mg 屑炉脱氧的 Ar 气。

1.3.1 生铁中 Si 含量的测定 约 250 g 生铁置于经脱气处理的石墨坩埚内,升温熔化后每隔 20 min 用光谱纯石墨棒对熔体进行搅拌,炉温达到实验温度后恒温 30 min,把熔池上方预热过的探头插入熔池中,用 HP-3468A 型数字万用表测量电动势,同时用 LZ-300 型函数记录仪记录。测量后提起探头并加大 Ar 气流量,用经过烘烤并充 Ar 气的石英管取样,在水中淬冷。样品作化学分析和热电动势法测 Si 的研究。然后向熔池中补加适量 Si-Fe 以调节熔池中的 Si 含量,用石墨棒充分搅拌后重复上述操作。

取出的试样两端要加工出新鲜断面。用标样校准过的热电势法定 Si 系统的加热器恒温于 $240 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 时,将试样卡于测试架上,按下测试键待读数稳定时便可读出所测样品的 Si 含量值,每个样品测量三次后取平均值。

1.3.2 钢中 Al 含量的测定 实验用钢样的化学成分(质量分数, %)为: C 0.14—0.22; Si < 0.3; Mn 0.3—0.65; S < 0.054; P < 0.045; Cr 0.3; Ni 0.3; Cu 0.3。将钢样 100 g 置于刚玉坩埚(直径 $31\text{ mm} \times 27\text{ mm} \times 60\text{ mm}$)中,样品熔化后每隔 15 min 用刚玉棒对熔体进行搅拌,达到实验温度后恒温 1.5 h,电动势的测量与测定生铁中 Si 含量时相同。取样后向熔池中加入由纯 Fe 包裹的 Al 块适量,用刚玉棒充分搅拌后重复测试。

1.3.3 化学分析 试样经表面抛光,并在丙酮及石油醚介质中超声清洗后制成粉末或碎屑供化学分析用。Si 的

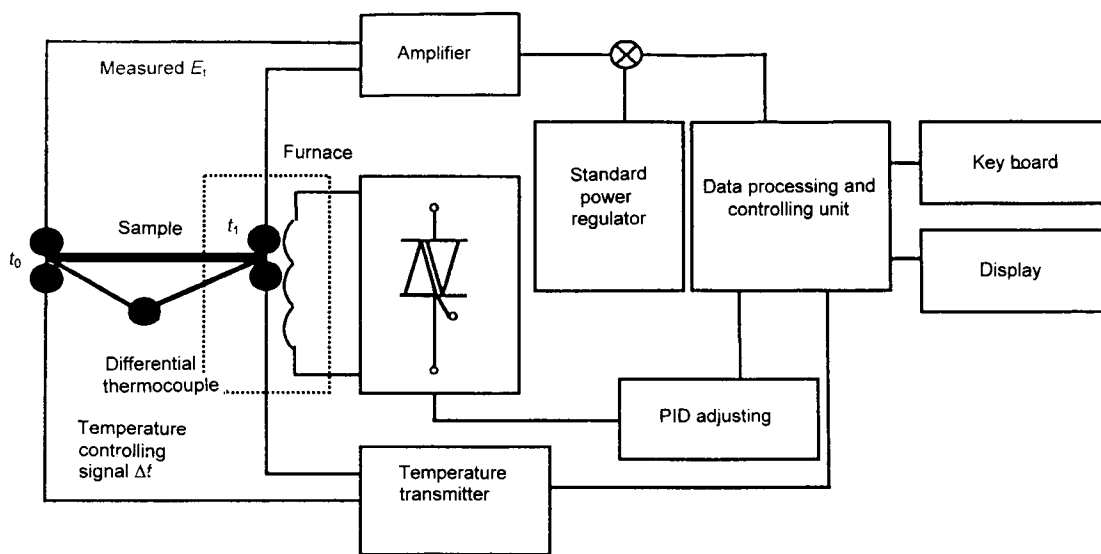


图 1 热电势法 (TEMF) 测 Si 系统框图

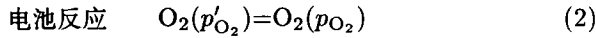
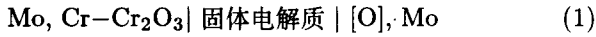
Fig.1 The chart of silicon measuring system by TEMF method

分析采用了亚铁还原 -SiMo 蓝分光光度法; Al 分析采用了原子吸收法. 同时分析了生铁中的 C 含量和钢中的 Si 含量.

2 实验结果与讨论

2.1 莫来石固体电解质传感器和热电动势法测定生铁中 Si

用莫来石固体电解质电化学传感器测定生铁中的 Si 或钢中的 Al 是基于氧浓差电池原理的. 电化学氧浓差电池可以表示为:



其中, p'_{O_2} 和 p_{O_2} 分别为参比极和待测极的氧分压. 电池的电动势 E 与氧分压的关系为

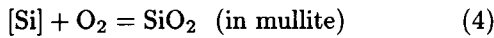
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/4} + p_{e'}^{1/4}}{p'_{\text{O}_2}^{1/4} + p_{e'}^{1/4}} \quad (3)$$

其中, E 为电池的电动势; R 为理想气体常数; F 为法拉第常数; $p_{e'}$ 为莫来石固体电解质的电子导电的特征氧分压. 参比电极 ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$) 的氧分压可由 Cr_2O_3 的生成自由能^[12] 计算

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ = -1.1101 \times 10^6 + 247.3T \quad (\text{J/mol})$$

莫来石的 $p_{e'}$ 值为^[13]: $\lg p_{e'} = 59.33 - 137,000/T$

在含 Si 的 Fe 水 / 莫来石的界面处, 氧分压取决于下列反应



$$\Delta G^\circ = -8.162 \times 10^5 + 216.0T \quad (\text{J/mol})^{[14,15]}$$

$$K_{\text{SiO}_2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} p_{\text{O}_2}} \quad (5)$$

在实验温度下, 以纯固态的 SiO_2 为标准态, 莫来石中的 $a_{\text{SiO}_2} = 0.75$, p_{O_2} 可根据测得的电动势和温度值由式 (3) 求出, 于是 a_{Si} 可以从式 (5) 计算出. a_{Si} 以符合 Henry 定律的质量分数为 1% 的溶液为标准态. Si 活度与 Fe 中其它组分有以下关系

$$\lg a_{\text{Si}} = \lg [\% \text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + r_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}]^2 + e_{\text{Si}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{Si}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{Si}}^{\text{P}} [\% \text{P}] \quad (6)$$

$e_{\text{Si}}^j, r_{\text{Si}}^j (j = \text{Si}, \text{C}, \text{Mn}, \text{S}, \text{P})$ 是元素 j 对 Si 的相互作用系数. 因生铁中氧含量很低, 此处氧对 Si 的相互作用系数可以忽略.

从式 (3), (5), (6) 可以计算出一定温度下 Fe 液中 Si 含量与电池电动势之间的关系. 测出电动势后, 根据式 (6) 进行迭代计算, 即可求出 $[\% \text{Si}]$ 值.

莫来石固体电解质传感器插入 Fe 液后, 电动势在 15 — 20 s 达到稳定值, 且稳定 1 min 以上, 长时间后可能由于

极化作用电动势逐渐衰减, 但探头从熔池提起后再插入时又可重现稳定的电动势, 测定结果取平均值后示于图 2. 图 2 中实线和虚线分别是 1673 和 1723 K 的热力学计算结果. 实心圆和空心圆是实验结果. 从图 2 可以看出, 测得的电动势随 Si 含量的变化而变化, 而且变化规律与热力学计算结果一致, 表明莫来石固体电解质电化学传感器能反映 Fe 液中 Si 含量的变化.

选择 10 个经化学分析后已知 Si 含量为 0.2 — 1.92 (质量分数, %) 的高炉生铁标样与康铜构成热电偶, 在最佳测试条件下 (冷热端温差为 240 °C) 得出热电动势与 Si 含量的关系式为: $E_t = 10.695 - 0.974 [\% \text{Si}]$. 以此式为基准, 测定了前述电化学法测 Si 时所取的样品中的 Si 含量. 图 3 将从 EMF 和 TEMF 法得到的 Si 含量与化学分析的结果进行了比较, 可见两种测试方法都与化学分析符合得很好. TEMF 和 EMF 两种测定方法的最大绝对误差分别为: $\pm 0.05\% \text{Si}$; $\pm 0.07\% \text{Si}$.

2.2 莫来石固体电解质传感器测定钢中 Al

与 Fe 水中定 Si 类似, 在含 Al 钢水 / 莫来石固体电解质界面处, 氧分压取决于^[14,15]

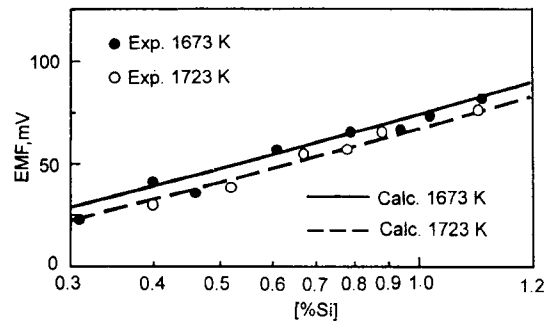


图 2 固体电解质传感器的电动势与 Si 含量的关系

Fig.2 Relationship between EMF and [%Si] measured by solid electrolyte sensor

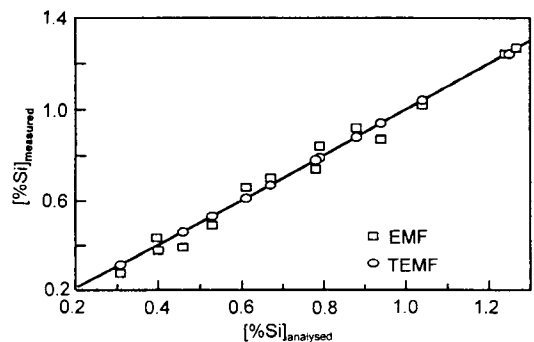
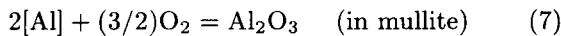


图 3 固体电解质传感器与热电动势法测得的 Si 含量与化学分析的比较

Fig.3 Comparison of [%Si] determined by EMF, TEMF and chemical analysis



$$\Delta G^\circ = -1.554 \times 10^6 + 377.6T \quad (\text{J/mol}).$$

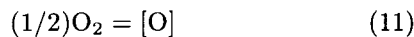
$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2 p_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (8)$$

莫来石中, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.79$, 在一定温度下, 测出电动势值, 从式 (3) 和式 (8) 可计算出钢液中 Al 的活度. 另外, 钢中组分与 Al 活度及含 Al 钢水 / 莫来石固体电解质界面处的氧活度的关系

$$\lg a_{\text{Al}} = \lg[\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + r_{\text{Al}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}]^2 + e_{\text{Al}}^{\text{O}}[\% \text{O}] + e_{\text{Al}}^{\text{C}}[\% \text{C}] + r_{\text{Al}}^{\text{C}}[\% \text{C}]^2 + e_{\text{Al}}^{\text{Si}}[\% \text{Si}] + r_{\text{Al}}^{\text{Si}}[\% \text{Si}]^2 + \dots \quad (9)$$

$$\lg a_0 = \lg[\% \text{O}] + e_{\text{O}}^{\text{O}}[\% \text{O}] + e_{\text{O}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + r_{\text{O}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}]^2 + e_{\text{O}}^{\text{Si}}[\% \text{Si}] + e_{\text{O}}^{\text{Mn}}[\% \text{Mn}] + \dots \quad (10)$$

式 (10) 中 a_0 可按氧在 Fe 中的溶解自由能计算



$$\Delta G^\circ = -1.17 \times 10^5 - 2.9T \quad (\text{J/mol})^{[14]}.$$

$$K_0 = \frac{a_0}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (12)$$

其中, 氧分压 (p_{O_2}) 可以根据测得的电动势和温度从式 (3) 求出. 于是将式 (9) 与 (10) 联立, 用迭代法即可解出 $[\% \text{Al}]$.

用莫来石固体电解质传感器测 Al 时电动势随时间的变化与定 Si 类似, 响应时间为 15 — 20 s, 电动势几乎不衰减. 传感器反复插入后响应时间缩短. 图 4 给出了 1853 K

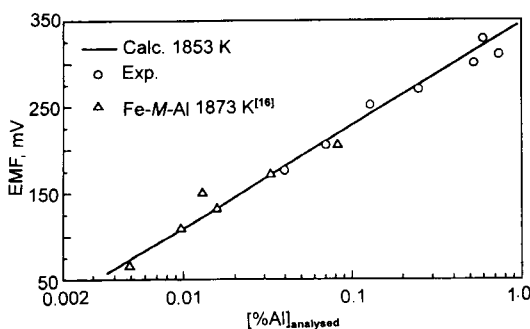


图 4 固体电解质传感器的电动势与 Al 含量的关系

Fig. 4 Relationship between EMF and $[\% \text{Al}]$ measured by solid electrolyte sensor

的实验结果, 图中实线为热力学计算值. 还给出了作者在前期工作中于 1873 K 用莫来石固体电解质传感器测定 Fe-M-Al ($M=\text{C}, \text{Si}, \text{Mn}$) 中 Al 浓度的结果^[16], 可见在 $[\% \text{Al}]=0.001 - 0.5$ 的范围内, EMF 值与热力学计算符合良好, 但在 Al 含量较高时, 测量的误差较大. 化学分析没有发现钢液中 Si 含量的变化, 说明短时间测量过程中莫来石没有被钢中的 Al 还原. 在以前的工作中发现^[16], Fe 液中同时含有 Si 和 Al 时, 莫来石固体电解质传感器的电动势仅与 Al 浓度的关系符合热力学规律而与 Si 浓度无关.

3 结论

以莫来石为固体电解质, Cr-Cr₂O₃ 为参比电极组装的电化学传感器, 可以快速测定高炉生铁中的 Si 含量及钢中的 Al 含量; 响应时间为 15 — 20 s; 在实验的定 Si 浓度范围内, 最大的绝对误差为 $\pm 0.07\%$ Si. 测定钢中 Al 含量得到的电动势与热力学计算符合良好, 适应的测量范围是: $[\% \text{Al}]=0.001 - 0.5$. 用热电势法测 Si 系统测定生铁中的 Si 含量的最大绝对误差为 $\pm 0.05\%$ Si, 可靠性高、重现性好, 但需要取样.

参考文献

- [1] Matsuoka M. *Trans ISIJ*, 1987; 27: 814
- [2] Ogura T, Matsuoka M, Fujiwara R. *Solid State Ionics*, 1990; 40/41: 779
- [3] Liang L K, Ma X Y, Yang H. *J Northeastern Univ*, 1995; 16: 372
(梁连科, 马兴亚, 杨怀. 东北大学学报, 1995; 16: 372)
- [4] Iwase M. *J Scan Metall*. 1988; 17: 50
- [5] Furuta C, Nagatsuka T, Iwasaki K, Saito N, Sasabe M. *Solid State Ionics*, 1990; 40/41: 776
- [6] Komesowa K. *Tetsu-to-Haganè*, 1992; 78: 74
(米泽公敏. 铁と钢, 1992; 78: 74)
- [7] Inoue R, Suito H. *Iron and Steelmaker*, 1995; 22: 51
- [8] Schuh B, Korousic B, Marincek B. *Schweizer Archiv*, 1968; 34: 380
- [9] Henicke H W, Meyer H. *Ber Dt Keram Ges*, 1976; 53: 225
- [10] Fischer W A, Janke D. *Arch Eisenhüttenwes*, 1969; 40: 707
- [11] Löscher W. *Arch Eisenhüttenwes*, 1969; 40: 479
- [12] Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. London: Academic Press, 1980: 5
- [13] Nagatani A, Suito H, Inoue R. *J Appl Electrochem*, 1992; 22: 859
- [14] Sigworth G K, Elliott J F. *Met Sci*, 1974; 8: 298
- [15] Elliott J F, Gleiser M, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*, Reading, MA: Addison-Wesley, 1963; 2: 574
- [16] Li G, Suito H. *Metall Mater Trans B*. 1997; 28B: 251