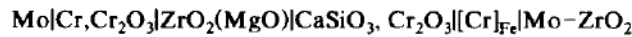


用铬传感器测定碳饱和铁液中 Cr 的活度*

徐秀光 王常珍 于化龙 曲向东

(东北大学, 沈阳 110006)

摘要 用 $ZrO_2(MgO)$ 固体电解质, 以 $CaSiO_3+Cr_2O_3$ 作为辅助电极, 组成铬传感探头:



于 1753 K 测定了碳饱和铁液中 Cr 的活度. 该探头响应快, 约 2—3 s 即可得到稳定的电动势值, 测定误差为 $\pm 1-2$ mV. Cr 的活度与 Cr 的浓度之间符合理论关系.

关键词 电化学传感器, 活度, Cr, 碳饱和铁液

以氧传感器为基的辅助电极法测定诸多熔体中某些化学元素的活度研究, 国内外已有较多报道, Iwase 等^[1] 研究开发的快速测定高温合金熔体中硅活度的化学传感器, 可使合金中 Si 含量 (质量分数) 准确测定至 0.1%. 岩崎克博等^[2] 研究的铁水定硅的硅传感器已经实用化. 黄艳玲等^[3] 研制的铁水快速定硅测头, 准确地测定出瞬间 Si 含量. Goto 等^[4] 对钢液中 Cr 的测定研究, 大大提高了冶炼不锈钢过程中 Cr 含量的精确控制. Cu 液中 Cr 活度和 Ti 活度的测定, 皆取得良好的效果^[5,6]. 但对低 Cr 的碳饱和铁液中 Cr 活度的测定研究尚未见文献报道.

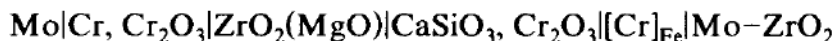
本工作采用 $ZrO_2(MgO)$ 固体电解质和一种辅助电极组成的铬化学传感器直接测定碳饱和铁液中 Cr 的活度, 为直接快速在线检测高强铸铁液中 Cr 的活度提供理论和实验依据.

1 实验原理

用 ZrO_2 基的 O^{2-} 离子导体作为固体电解质, $CaSiO_3$ 和 Cr_2O_3 作为辅助电极, Cr 和 Cr_2O_3 的混合粉末为参比电极, Mo 丝及 Mo-ZrO₂ 金属陶瓷作电极引线组成铬传感探头.

定铬探头中辅助电极的作用是使铁液中的 [Cr] 和 [O] 在电解质界面上达到化学平衡. 由 CaO-Cr₂O₃-SiO₂ 相图可知, 在铁水的温度范围内, 可通过调整 CaO 和 SiO₂ 的组成, 使固态的 Cr₂O₃ 与 CaSiO₃ 熔体相平衡, 这样不仅可以在电解质与铁水界面处保持有固态 Cr₂O₃ 存在, 而且由于有熔体参与, O²⁻ 传导也不会受到阻碍^[2].

铬传感器的电池形式为

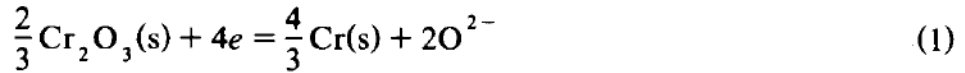


电池反应为

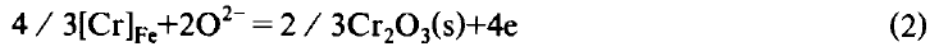
参比电极(正极)

* 收到初稿日期: 1996-06-05, 收到修改稿日期: 1996-11-11

本文通讯联系人: 徐秀光, 副教授, 沈阳 (110006) 东北大学有色金属冶金系



待测电极(负极)



电池总反应



$\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 固体电解质与 $\text{Cr}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 界面处的氧位 ($p_{\text{O}_2,\text{r}}$) 由 $\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) = \frac{4}{3}\text{Cr}(\text{s}) + \text{O}_2$ 反应的标准自由能变化决定

$$\Delta G_1^\circ = -RT\ln K_1 = -RT\ln p_{\text{O}_2,\text{r}} \quad (4)$$

$\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 固体电解质与 $\text{CaSiO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及铁水三相界面处的氧位 ($p_{\text{O}_2,\text{d}}$) 由 $\frac{4}{3}[\text{Cr}]_{\text{Fe}} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 反应的标准自由能变化决定

$$\Delta G_2^\circ = -RT\ln K_2 = -RT\ln \frac{1}{a_{[\text{Cr}]}\cdot p_{\text{O}_2,\text{d}}} \quad (5)$$

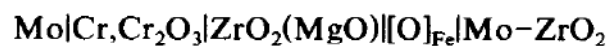
式中, $a_{[\text{Cr}]}$ 为碳饱和铁液中 Cr 的活度, 以 1% Cr(质量分数) 溶液为标准态. 由于铁液中氧位很低, 氧离子迁移数小于 1, 即电子导电不能忽略, 因此将式(4)和(5)代入修正后的 Nernst 公式得

$$E_{\text{Cr}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_2,\text{r}}^{1/4} + p_e'^{1/4}}{p_{\text{O}_2,\text{d}}^{1/4} + p_e'^{1/4}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\left[\exp\left(-\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right) \right]^{1/4} + p_e'}{\left[a_{[\text{Cr}]}^{4/3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_2^\circ}{RT}\right) \right]^{-1/4} + p_e'^{1/4}} \quad (6)$$

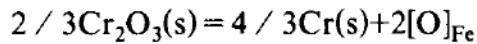
当温度一定时, 则 $\exp\left(\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right)$, $\exp\left(\frac{\Delta G_2^\circ}{RT}\right)$ 及固体电解质的电子导电特征氧分压 p_e 为定值, 若能测出电池电动势 E_{Cr} , 便可由下式计算 $a_{[\text{Cr}]}$

$$a_{[\text{Cr}]} = \left\{ \frac{\exp\left(\frac{E_{\text{Cr}}F}{RT}\right)}{\left[\exp\left(-\frac{\Delta G_2^\circ}{RT}\right) \right]^{1/4} \cdot \left\{ p_e'^{1/4} + \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right) \right]^{1/4} - p_e'^{1/4} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Cr}}F}{RT}\right) \right\}} \right\}^3 \quad (7)$$

氧浓差电池的形式为



电池反应为



计算 $a_{[\text{O}]}$ 的表达式为

$$a_{[\text{O}]} = \exp[(-4E_0F - \Delta G^\circ) / 2RT]$$

式中 $\Delta G^\circ = 746800 - 170.3T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [7].

2 实验方法

2.1 辅助电极涂层的制备

根据 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图, 准确称取 SiO_2 (分析纯) 和 CaO (分析纯), 按照 $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3$ 反应首先合成 CaSiO_3 . 用有机粘结剂将 CaSiO_3 和 Cr_2O_3 (99.95%) 混合粉料(Cr_2O_3 的摩尔分数为 33%) [4] 调成糊状, 均匀地涂敷于 ZrO_2 (MgO) 电解质管的部分外表面, 涂好后先在室温下阴干, 再在较高温度下焙烧数小时, 即可制得紧密粘附于电解质管表面的辅助电极.

2.2 铬传感探头和氧探头的组装

直径为 0.5 mm 的 Mo 丝一端绕成螺旋状, 压入带有辅助电极的 ZrO_2 (MgO) 电解质管的底部, 使其与电解质管内表面紧密接触, 然后将 Cr (99.99%) 和 Cr_2O_3 (99.95%) 的混合粉末(质量分数分别为 95% 和 5%) 装入电解质管内捣实, 再在其上装填经 1400 °C 锻烧过的 Al_2O_3 , 捣实后用高温粘结剂密封.

用 MgO 部分稳定的 ZrO_2 固体电解质氧探头的组装与铬探头类似. 为同时测定熔体中的 $a_{[\text{Cr}]}$ 和 $a_{[\text{O}]}$, 将铬探头与氧探头组装在一起, 共用待测极引线.

2.3 实验装置及测量方法

实验在带有密封盖的竖式 MoSi_2 电炉内进行, 用净化后的高纯 Ar 气 (99.999%) 保护. 由 DWK-702 控温仪自动控温, 用 PtRh10-Pt 热电偶测温, 测温精度 ± 1 °C. 600 g 二次电子轰击 Fe (> 99.9%) 放在经脱气脱水处理的光谱纯石墨坩锅内, 并同时放入占铁样 4.3% (质量分数) 的光谱纯石墨粉, 升温至 1753 K 熔化, 搅拌均匀制备碳饱和铁液. 然后用石英管将金属 Cr (> 99.9%) 加入熔池, 在实验温度下恒温 2 h, 经搅拌后, 将熔池上方预热过的铬探头和氧探头同时插入熔池中. 氧探头电动势 E_0 用 Keithley 192 高阻 ($> 10^{14} \Omega$) 数字电压表记录; 铬探头电动势 E_{Cr} 用 Solartron 7071 型 $7\frac{1}{2}$ 位数字电压表 (内阻 $> 10^{11} \Omega$) 测量, 由计算机自动取值并绘图. 测量电动势后提起探头, 再次往熔池内加 Cr, 重复以上操作.

3 实验结果和讨论

根据文献 [7] 的热力学数据, $\Delta G_1^\circ = 448.264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_2^\circ = -365.561 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和本文 ZrO_2 (MgO) 固体电解质特征氧分压, 在 1735 K 时 $p_e = 1.6442 \times 10^{-12} \text{ Pa}$ ($\lg p_e = 19.15 - 63000 / T$), 可由式(7)计算 $a_{[\text{Cr}]}$, 电动势及相应的活度值与 $[\text{Cr}]$ 的关系见图 1, 2.

由图 2 可以看出, 氧活度变化不明显, 仅在 $7.96 \times 10^{-4} - 8.81 \times 10^{-4}$ 范围内波动, 这表明