·综合评述·

固体电解质浓差电池技术及其在炼钢生产中的应用

古隆建

（攀钢钢研所）

（一）引　言

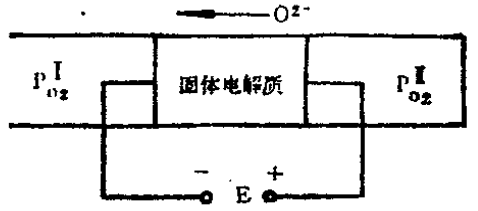
自从1957 年 Kiukkola和Wagner[1] 首次成功地运用ZrO_2基和ThO_2基固体电解质电池测定了多种化合物的标准生成自由能以后，廿多年来，高温电化学得到了飞速的发展，以氧化物固体电解质为主的浓差电池技术被广泛地用于钢铁工业生产和冶金物理化学研究。从七十年代初开始，钢液定氧电池的定型产品在比利时、法国、美国、日本、西德等国先后问世[2~5]，被大量应用于控制炼钢操作，在提高钢的质量及成材率、扩大钢的品种及降低铁合金消耗等方面发挥了极其重要的作用，被誉为当今钢铁冶金领域的三大重要科研成果之一[6]。本文着重介绍ZrO_2基固体电解质浓差电池技术在炼钢生产中的应用；此外，对连续定氧和其他固体电解质电池的研究开发也作了简要评述。

（二）ZrO_2基固体电解质电池的工作原理

固体电解质是高温原电池的核心部分，对其要求主要是在使用温度下有高的离子导电性和良好的物理化学性能，用于钢液定氧还要求较强的抗热震性和抗化学侵蚀性。目前常用定氧电池中的固体电解质主要是$ZrO_2(CaO)$和$ZrO_2(MgO)$。

如图 1 所示，当把固体电解质置于不同的氧分压之间，并联接金属电极时，在电解质与金属电极的界面处将发生下列电极反应：

高P_{O_2}端　$O_2(P^{\mathrm{I}}_{O_2}) + 4e = 2O^{2-}$　　（1）



$(P^{\mathrm{II}}_{O_2} > P^{\mathrm{I}}_{O_2})$

图 1　固体电解质电池的工作原理

O^{2-}在氧化学位差的推动下，克服电场力，通过电解质中的O^{2-}空位到达低P_{O_2}端发生电极反应：

低P_{O_2}端　$2O^{2-} - 4e = O_2(P^{\mathrm{I}}_{O_2})$　　（2）

电池反应即为（1），（2）两式之和：

$$O_2(P^{\mathrm{II}}_{O_2}) = O_2(P^{\mathrm{I}}_{O_2}) \qquad (3)$$

反应的自由能变化为

$$\Delta G = (G^\circ + RT\ln P^{\mathrm{I}}_{O_2}) - (G^\circ + RT\ln P^{\mathrm{II}}_{O_2}) = RT\ln(P^{\mathrm{I}}_{O_2}/P^{\mathrm{II}}_{O_2}) \qquad (4)$$

由热力学可知：$\Delta G = -4FE$　　（5）

从而可得电池电动势与电解质两侧氧分压

的关系，即Nernst公式：

$$E = RT/4F \cdot \ln(P_{O_2}^{\text{I}} / P_{O_2}^{\text{I}}) \quad (6)$$

式中F为法拉第常数，R为气体常数，T为绝对温度。式(6)仅适用于固体电解质处在完全离子导电时的情形。当固体电解质中存在着n型电子导电时，由于实测电动势低于由式（6）算出的理论电动势，故必须对所测值进行校正。此时的计算公式为[7]

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{O_2}^{\text{I}\,\frac{1}{4}} + Pe'^{\frac{1}{4}}}{P_{O_2}^{\text{I}\,\frac{1}{4}} + Pe'^{\frac{1}{4}}} \quad (7)$$

式中的Pe'称为电子导电参数或特征氧分压，均由实验测定。对于CaO和MgO部分稳定的ZrO_2，用抽氧极化法测出的1600℃ Pe'值为$10^{-17}\sim10^{-15}$ atm[8~11]。令$\Delta G^{\circ}_{[O]}$代表反应$\frac{1}{2}O_2=[O]$的标准自由能，则可导出氧活度a_o与电池电动势E，温度T及Pe'的关系式（以$P_{O_2}^{\text{I}}$表示参比极的氧分压）：

$$a_o = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_{[O]}}{RT}} \left[(Pe'^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}^{\text{I}\,\frac{1}{4}}) e^{-\frac{EF}{RT}} - Pe'^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (8)$$

（三）定氧电池在炼钢生产中的应用

六十年代末，七十年代初发展起来的钢液直接定氧技术，由于具有快速、简便、准确和不需取样等特点，所以被广泛用于控制炼钢操作。在国外，每年要消耗大量的定氧测头，如日本主要的五家钢铁企业在1980年耗用了近18万只，其中仅新日铁就占了近16万只[12]。国内外的主要应用概况如下。

1.LD转炉终点碳的控制

钢液中的碳与氧具有一定关系。近年来已经测出了不少适用于某些生产条件的a_o-〔C〕曲线（即用氧测头定氧，取样定碳），典型的曲线如图2所示[13]。

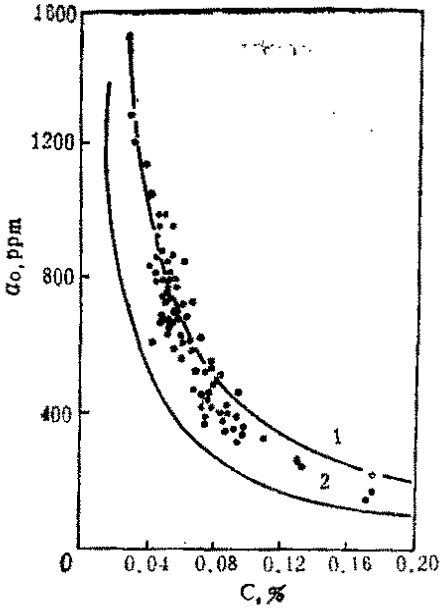


图2 a_o—〔C〕曲线
1. $P_{CO}+P_{CO_2}=2$ bar
2. $P_{CO}+P_{CO_2}=1$ bar

实践证明：吹炼条件（如供氧强度、枪位、铁水比、渣料量及炉龄等）对a_o—〔C〕关系有一定的影响[14]。对于180t转炉[6]，经验公式为：

$$a_o\ (\text{ppm}) = 22.74/〔\%C〕 + 210$$

（1600℃，0.03~0.1%C）

对于100t转炉[15]，则有

$$a_o\ (\text{ppm}) = 10.99/〔\%C〕 - 880〔\%Mn〕 + 1.63T\ (℃) - 2236$$

这样，只需在一定温度下测定a_o，即可估算出相应的〔%C〕。国内首钢30t转炉、鞍钢150t转炉和攀钢120t转炉的经验公式分别为：

首钢[16] $$a_o(\text{ppm}) = \frac{32.40}{〔\%C〕} + 82$$

（0,03~0,22%C）

鞍钢[17] $a_o(ppm) = \frac{36.88}{[\%C]} + 94.07$

(0.04～0.31%C)

攀钢[18] $a_o(ppm) = \frac{36.88}{[\%C]} + 94.07$

(0.03～0.30%C)

利用a_o-〔C〕图读出的〔%C〕与用化学分析定出的〔%C〕相比，其差异只在很窄的范围内波动。如图3所示[19]，0.04%C对应的a_o读数为525～765ppm，即用a_o定〔C〕所产生的误差与化学分析定〔C〕的误差相同（±0.005%C），但前者的定碳速度要比后者快得多，尤其是方法简便且实用性强。由此可见，对于转炉冶炼低碳钢种，用测a_o定〔C〕的方法完全可以取代靠取样分析〔C〕的任何方法（包括结晶定碳法）。由于随着〔C〕的增加，用a_o定〔C〕的精确度降低，所以这种方法在目前还不能用于高碳条件下。

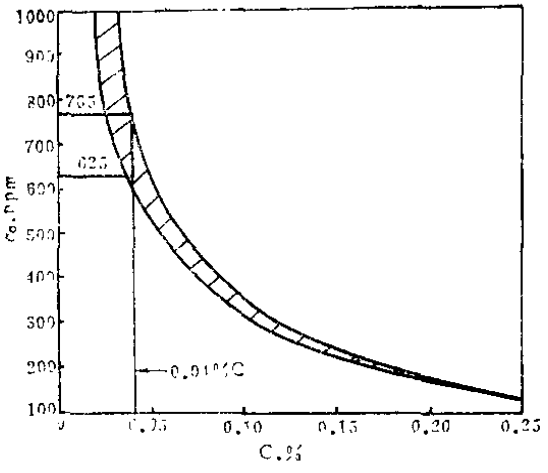


图3　氧活度与碳含量的关系

2.半镇静钢及沸腾钢的脱氧控制

半镇静钢中的氧是决定钢锭(坯)结构的的主要因素，故控制钢液的脱氧度极为重要。图4[19]是国外某厂总结出的半镇静钢的T（钢包内钢液温度），〔C〕，a_o与TV（浇注封顶时间）及IC（钢锭顶部形状）之间的关系。其中的a_o是用美国Electro—Nite公司制造的Celox型氧测头测出的。根据在钢包中测出的a_o和T值，即可通过控制脱氧剂用量或封顶时间来确保得到理想的钢锭结构。

图5[20]给出了H型半镇静钢钢锭切头长度与钢中游离氧含量的关系。通过用氧测头定氧，已使切头长度减少到8cm之内。

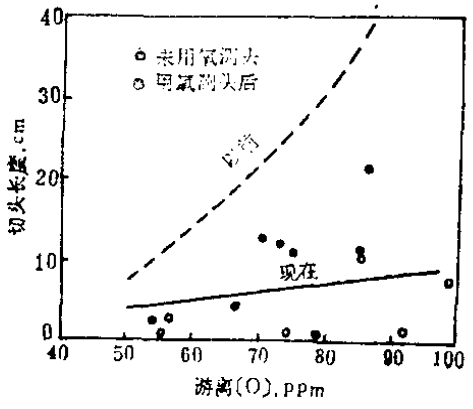


图5　H型半镇静钢钢锭切头长度在使用氧测头前后的变化

有些Si—Mn半镇静钢在脱氧时往钢液中加入少量Al，用以提高Si，Mn的收得率。但发现当〔Al〕＞0.007%时（此对应于a_o＜20ppm），在浇注过程中钢包水口易堵塞[19]。通过定氧，控制了Al的用量，避免了水口堵塞现象。某厂生产半镇静钢只用Al脱氧，规定脱氧后的a_o为55ppm[21]，如高过此值则在模内继续加Al，从而使钢锭表面处理率下降80%而收得率提高4%。图6[15]给出了半镇静钢（0.15～0.22%C，0.6～1.1%Mn）钢锭顶部拱面类型的频率变化情况（希望拱面为C型）。显然，通过定氧，不仅使钢锭顶部形状得到改善，而且大大降低了Al

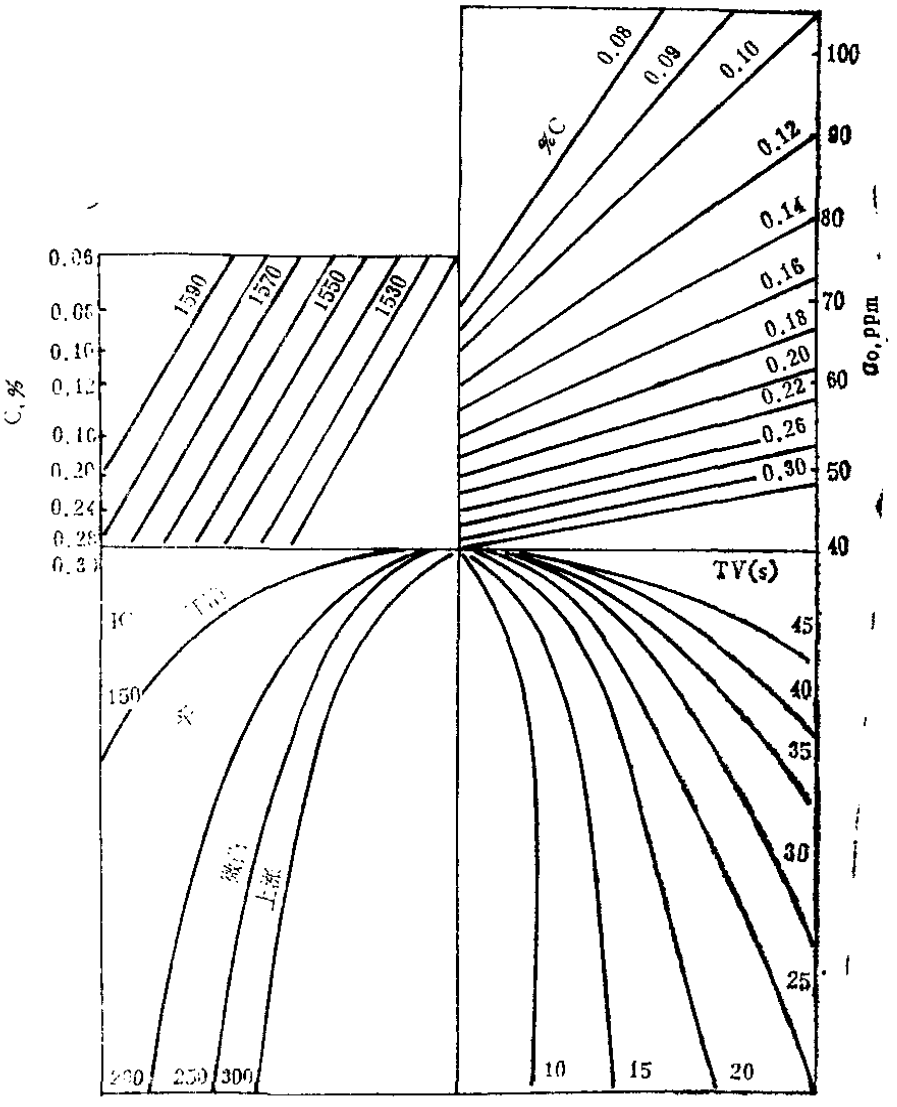


图 4　半镇静钢的T，〔C〕，IC，TV与a_o的关系

的消耗量。

对沸腾钢钢锭的要求是有一定厚度的无气泡的表面层而又无缩孔，故〔O〕的控制也很重要。国外某厂通过定氧得到了钢锭坚壳带厚度ST与钢液氧活度、含碳量、温度及浇注速度rr的经验公式[22]：

$$ST\ (mm) = -175.5 + 111\lg a_o + 74\lg\%C - 40\lg rr(mm) + 716.7\lg\left(\frac{1600}{t\,℃}\right)$$

通过测定a_o，T和〔C〕，即可调节注速控制钢锭的坚壳带厚度。

对于0.1%C，0.38%Mn的沸腾钢，在钢包内加Al控制a_o在300～320ppm[21]。低于此值，加矿石助沸；高于此值，则加Al。

3.镇静钢的脱氧控制和含Al量的测定

绝大多数的镇静钢是用Al作脱氧剂，由于影响Al回收率的因素多而复杂，故很难根据加Al量来确定钢水中的〔Al〕。若采用取样分析的方法，因所需时间较长，往往影响生产。采用浓差定氧技术

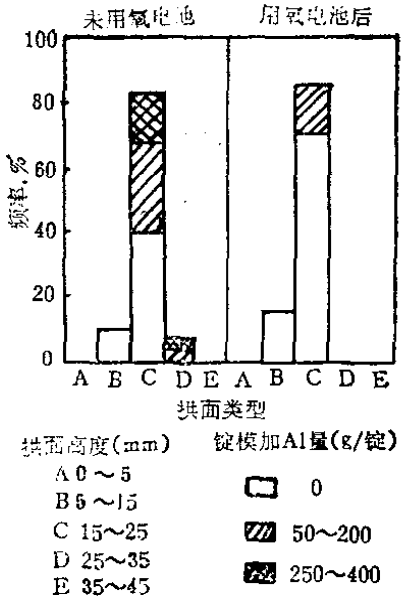


图 6　半镇静钢头部拱面类型的频率变化

后，大量的研究结果已经证明：钢水中的酸溶Al与氧测头测出的电动势值有着明显的线性关系。在不同容量的钢包中所获得的经验公式见表1〔23〕。即只需定氧，就可确定〔Al〕。若按经验式（公式中的氧电势与温度无关）算出的〔Al〕不符合规定，则可在中间包或模内进一步调整。图7〔15〕给出了钢水中酸溶Al与LD转炉终点a_o的关系（钢水含0.15～0.30%Si）。根据钢种要求的〔Al〕，则可由测出的a_o值确定在钢包中的加Al量。

钢水中酸溶Al与氧电势的经验关系　表1

钢包容量 t	lgAl (10^{-3}%) =a−bE (mv) Cr/Cr_2O_3参比极
40	lgAl=0.580−0.0077E
40	lgAl=0.6−0.0072E
100	lgAl=0.575−0.00728E
200	lgAl=0.567−0.0082E
200	lgAl=0.6−0.00766E

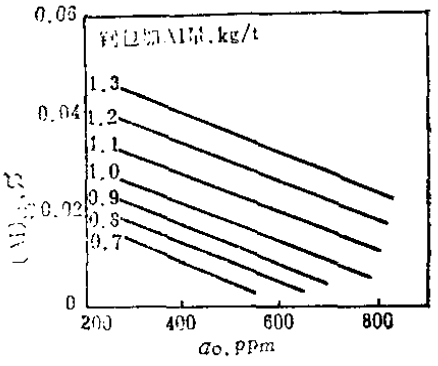


图 7　(Al)溶与a_o和钢包加Al量的关系

为了防止浇注时的钢包水口堵塞，对加Al量必须严格控制。如对于浇注方坯的连铸工艺，钢水中的Al由下面公式〔19〕控制：

$$\lg Al(10^{-3}\%) = -1.25 + 1.74\ \lg D(mm)$$

式中的D是中间包水口直径。

Al镇静钢中的a_o一般低于10ppm，而全氧量随冶炼工艺的不同波动在30～120 ppm〔13〕。为测得准确的a_o值，必须去除钢水上面的残余炉渣，测氧前应通Ar气搅拌几分钟（均匀钢水温度和成分）。此外，应选用适宜于测低氧的测头（用Cr/Cr_2O_3参比极的管式测头或石英套管上涂有稳定氧化物Al_2O_3或ZrO_2的塞式测头）。日本山里Electro—Nite株式会社最近研制成功了测极低氧用的测头〔20〕。与常用的氧测头相比，其回路极采用的是铁环而不是Mo棒。据称，用这种测头可以准确地测出1～50ppm〔O〕。

4.易切削钢硫化物夹杂形态的控制

易切削钢允许的含硫量范围一般为0.1～0.3%，其切削性能与钢中硫化物夹杂的形态有关。当〔O〕较高时，容易形成Ⅰ型硫化物，对钢的切削性极为有利；当〔O〕较低时，形成Ⅱ型硫化物，不利

于钢的切削性。冶金工作者的任务在于调整〔O〕，使既能形成Ⅰ型硫化物，又能避免钢锭内产生气泡而使表面质量降低。最佳〔O〕值可以用氧测头测出，对于9SMn28钢为40～60ppm[13]。

5.钢渣中氧位的直接测定

钢渣的氧化性一般用Σ(FeO)或(T.Fe)表示，这通常需要取样分析才能知道。若能直接测出炼钢过程中熔渣的氧化性，对控制转炉化渣、脱磷、脱硫和终点〔O〕，对减轻喷溅和吹损，对提高炉龄和铁合金收得率都将有重要作用。在日本，已经用氧测头测定了100tLD转炉[24]（新日铁广畑厂）和230tQ-BOP转炉[25]（川铁千叶厂）吹炼过程中熔渣氧位和温度的变化，所得结果符合冶金规律。氧测头在渣中的寿命为45s，测成率达91%。在1723K，$Po_{2(渣)}=10^{-7}$～1atm(10^{-2}～10^{5}bar)和$CaO\%/SiO_2\%=1$的条件下，所测得的氧电势与渣中三价铁对全铁之比（重量比）的关系为（LD转炉）：

$$Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})=(1.15\pm0.13)E(V)+(0.075\pm0.05)$$

图8和图9分别是所测得的$Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$与$Po_2$的关系以及吹炼过程中$Po_2$随熔池〔C〕的变化情况。由于熔渣的导电性比钢水差，所以氧测头中的回路电极须选用白金丝，而不能以Mo丝代替[26]。

钢渣定氧与钢液定氧的配合，可以为炼钢动态控制提供信息，这是实现转炉生产自动化必不可少的条件。

6.氧测头配合计算机控制的在线应用

在国外，尤其是日本，氧测头与电子计算机配合已在炼钢操作中起控制作用。“在线”应用可理解为氧测头的周期性经常应用，首先使用并获得成功的是新日铁的广畑厂[27]。图10是利用氧测头控制Al

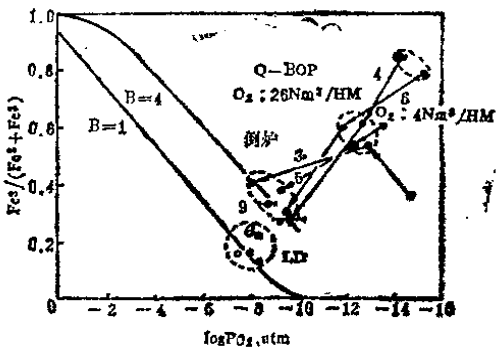


图8 $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$与$lgPo_2$的关系

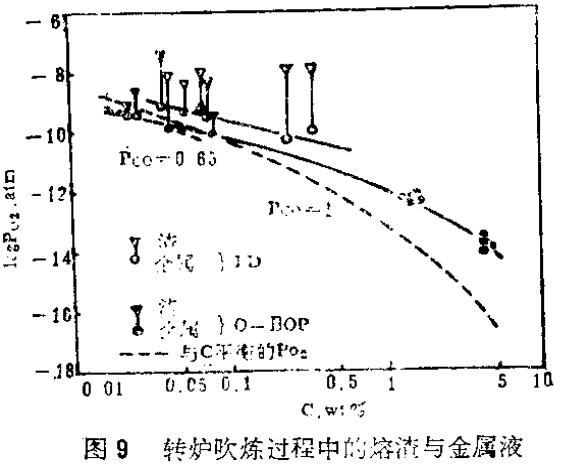


图9 转炉吹炼过程中的熔渣与金属液的Po_2随C的变化

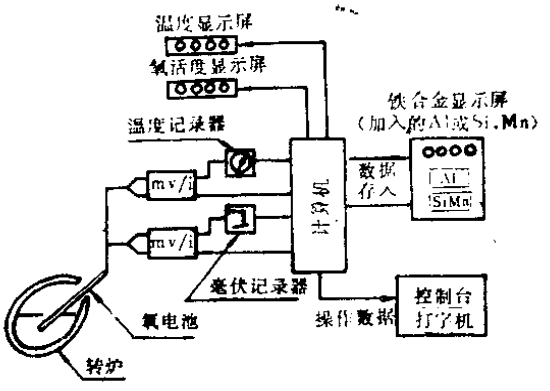


图10 定氧电池配合计算机的在线应用

镇静钢和Si—Mn半镇静钢合金加入量的计算系统图。计算机在接收到氧电池测出的氧和温度信号后，立即计算并显示出应加的Al或Si—Mn量。当氧电池测出的电动势曲线不稳定时，氧显示屏自动给出特

殊信号，指出应重新测氧。该系统与Al丸射弹机和Al的二次微调系统相结合，使〔Al〕溶的命中率大大提高。图 11 给出了使用氧测头前后，〔Al〕溶偏离目标值的对比情况。

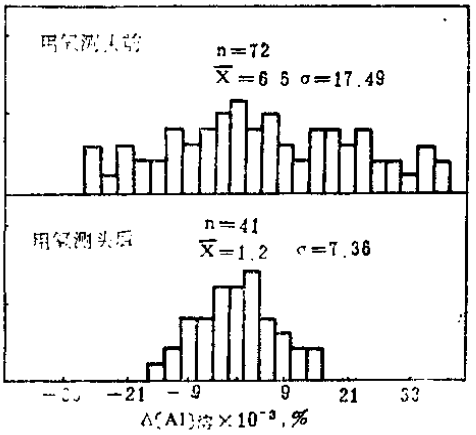


图11　用氧测头前后Al镇静钢中〔Al〕溶偏离目标值的对比

氧测头与微处理机配合，对连铸钢水中的〔O〕进行监控[20]。插入吹Ar钢包中的氧测头将所测数据输入微处理机，对〔O〕作初步调整。然后，再在连铸中间包内插入氧测头，对〔O〕进行微调。用这种方法可以控制〔O〕在很窄的范围内，从而保证了连铸钢的质量。

氧测头与计算机配合，在LD转炉副枪上的在线应用已在新日铁君津厂获得成功（图12）[20]，这不仅减少了转炉倒炉次数、延长了炉衬寿命、提高了转炉生产能力，而且还显著地提高了钢的质量和成材率。该厂从1976年10月开始把氧测头装在转炉副枪上使用，在压盖钢生产中已获得下列效益：（1）因表面缺陷造成的废品率下降；（2）压盖操作的成功率提高；（3）产品中氧偏离目标值的程度降低。

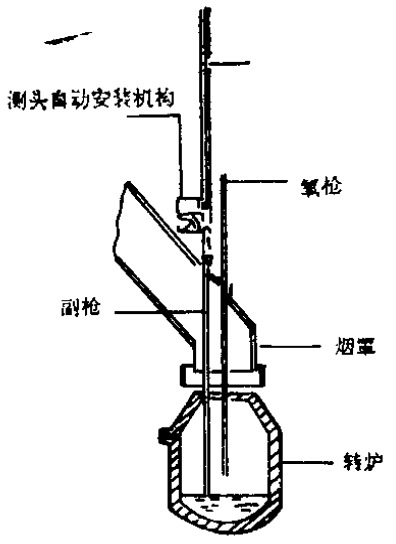


图12　在LD转炉副枪上安装氧测头的示意图

（四）钢液连续定氧

通常用的钢液定氧测头，由于电池内参比极金属粉末的消耗、电极的极化以及作为回路极的Mo棒在钢水中溶解等原因，其寿命都很短（几秒到几十秒）。从炼钢生产的角度出发，装一个连续定氧装置具有重要的意义，因为它可以监测整个冶炼或浇注过程中的〔O〕变化，为操作者制定经济有效的措施提供依据。

国外从六十年代起就开始进行连续定氧的研究，但多数是在实验室条件下进行的。1973年，Sheveikin等[28]在900t平炉上进行了试验，所用的固体电解质为92.5 % Al_2O_3 — 6.5 % ZrO_2 — 1.0 % TiO_2，用碳饱和铁液作参比极。从熔料毕到出钢，测定时间为 2 h，测成率达60%。1978年，Lindenbero等[29]用ZrO_2—MgO管式电池（Cr/Cr_2O_3参比极）在80 t VOD炉上连续测定了 3 h（测头用ZrO_2保护，置于炉底），所得结果与用消耗式测头测得的一致。最近，大桥[29]用氧测头对连铸中间包钢水中的a_o进行了连续监测，电动势的记录曲线与HY—OP

型测头的相同，测头寿命为10～20min。

要使氧测头在高温钢液中连续工作，除了对测头的材质和结构有更高的要求外，主要是如何防止和消除越过固体电解质的氧传递引起的极化[30]（极化将导致电动势的不断降低）。据报道，目前最有希望用于长时间测定的氧测头是所谓的改良型塞式测头[30]（在1600℃纯铁液中可测得的稳定电动势达2 h之久）。

（五）其他固体电解质电池的开发

继ZrO_2基固体电解质电池用于钢液定氧取得成功之后，研究新的固体电解质电池用以测定铁液中其他元素的工作也在不断进行，总的情况简述如下。

测硫电池：成田等[31]用CaS（1％TiS_2）固体电解质电池测定了1400℃碳饱和铁液中的硫活度，经用特征硫分压Pe′对结果校正后，由硫测头测出的〔S〕与化学分析出的〔S〕能较好吻合(0.006～0.5％S）。笔者曾用下面电池进行过测硫研究[32]：

(+) Mo, $W+WS_2$ | CaS(1～1.5％TiS_2) |〔S〕, Mo金属陶瓷 (−)

所测得的电动势与硫含量之间的关系为

生铁液：$\lg[\%S]=1.118-6.034E(V)$ (1400℃, 0.03～0.6％S)

碳饱和铁液：$\lg[\%S]=3.393-12.375E(V)$ (1400℃, 0.005～0.15％S)

由于硫化物很容易被氧化，所以实验必须在Ar气保护下进行。能否在生产现场中使用，还有待于进一步研究。

测氮电池：Fischer等[33]曾用AlN（Al_2O_3）固体电解质电池测定过1640℃铁液中的氮活度。据称：在0.005％O和0.049％O两处，所测电动势与〔N〕无关；在0.004％N和0.042％N两处，电动势只取决于a_o和〔Al〕，从而认为所用的电池还可作测氧和测铝的浓差电池。为避免AlN管与铁液反应，在使用前先在1600℃的Ar—O_2气氛中煅烧，使其表面氧化形成一层厚0.1mm的Al_2O_3。Yanagisawa[34]用AlN（20％SiO_2）固体电解质电池测定了1420℃Fe—C合金液中的a_N，所测电动势与氮活度之间的关系为

$$E(V)=-0.939-0.412\ \lg a_N$$

测磷、测锰电池：在〔P〕=0.06～20％，〔O〕=0.012～0.06％的条件下，用CaO—35％ $4CaO\cdot P_2O_5$固体电解质电池（以Pt饱和的Pt—1.1％P合金液作参比极）测出的电动势满足Nernst公式，表明在电极界面，反应$2[P]+5[O]=P_2O_5$达到了平衡[35]。测定铁液中a_{Mn}的电池是以SiO_2—7.4％MnO[36]或铝酸锰作固体电解质，但由于在铁液中的化学稳定性和离子导电性较差，所测得的电动势都比理论值低。

此外，关于测氢[37]、测碳[38]和测钠[39]电池的研究也有报道。随着高温电化学理论和应用技术的不断发展，研究新型的固体电解质材料已成为冶金工作者所关注的课题。

参 考 文 献

〔1〕 Kiukkola,K.and Wagner,C., Electrochem. J.,Soc.,104 (1957), 379
〔2〕 Williams R. V., Steel Times, 200 (1972), 865
〔3〕 Iki,T., Trans. ISIJ, 13 (1973), 145
〔4〕 Steffen,R, Stahl und Eisen, 94 (1974), 547
〔5〕 Ullmann,H., Neue Hütte, 20 (1975), 58

〔6〕 Engell,H. T., Stahl und Eisen, 94 (1974), 1085, 1161
〔7〕 Schmalzried,H., Elektrochem. Z., 66 (1962), 572
〔8〕 Swinkels,D. A. J., J. Electrochem. Soc. 117 (1970), 1267
〔9〕 Janke,D. und Fischer,W.A., Arch. Eisenhüttenwes, 46 (1975), 477, 755
〔10〕 Goto,K. S., Trans. ISIJ, 16 (1976), 469
〔11〕 李福燊、刘庆国，北京钢铁学院学报，2 (1982)，80
〔12〕 后藤和弘，金属，53，1 (1983)，33
〔13〕 Pluschkell,W., Stahl und Eisen, 99 (1979), 404
〔14〕 Suzuki,K., Ejima,A.,Kato,M. and Sanbongi,K., Trans. ISIJ, 17 (1977), 477
〔15〕 Saeki,T., Nisugi,T., Ishikura,K., Igaki,Y. and Hiromoto,T., Trans. ISIJ, 18 (1978), 501
〔16〕 柯玲、王安举、雷凤林、孙振江、林跃皆、王学义，钢铁，18，7 (1983)，23
〔17〕 杨福伦、项守文，鞍钢技术，7 (1983)，13
〔18〕 古隆建、李继庆、袁克珍，120tLD转炉(C)—(O)曲线测定（待发表）
〔19〕 Carlens,J. P., Practical Application of the Oxygen Activity Measurement by Means of the "Celox II" Oxygen Cell, Electro—Nite Publication, 1977
〔20〕 后藤和弘，电气化学および工业物理化学，50 (1982)，54
〔21〕 Schäfer,K., Stahl und Eisen, 99 (1979), 412
〔22〕 Richard,C., The Control of Rimming Steel from Measurements of Oxygen Activity in the Converter and Steel Ladle, Electro—Nite Publication, 1977
〔23〕 Niiles,P., Defays,J., Curé,O. und Surinx,H., Stahl und Eisen, 97 (1977), 892
〔24〕 Kawakami,M., Goto,K. S. and Matsuoka,M., Met. Trans 11B (1980), 463
〔25〕 永田和宏、中西恭二、数土文夫、后藤和弘，铁と钢，68 (1982)，277
〔26〕 雀部实、酒井弘一，铁と钢，68 (1982) S930
〔27〕 広本健、佐伯毅、井垣至弘、二杉惠造、石仓胜彦，铁と钢，63 (1977)，2326
〔28〕 Sheveikin,S. M., Kamaev,B. A., Bakhcheev,N. F., Zakharov,G P. and Kovylin,V. A., Steel in the USSR, 3 (1973), 905
〔29〕 永田和宏、后藤和弘，铁と钢，67 (1981)，1899
〔30〕 Janke,D., Arch. Eisenhüttenwes., 54 (1983), 259
〔31〕 成田贵一、尾上俊雄、江上明，铁と钢，66 (1980)，S907
〔32〕 古隆建、唐仲和，钢铁，195 (1984) 13
〔33〕 Fischer,W. A., Dören,H. und Janke,D., Arch. Eisenhüttenwes, 52 (1981), 91
〔34〕 Yanagisawa,O., Trans. JIM., 22 (1981), 882
〔35〕 Fischer,W. A., Janke,D. und Enoell,H. J., Arch. Eisenhüttenwes., 37 (1966), 853
〔36〕 Eckfeldt,E., L. and Tailor,R M., Metal—Slag—Gas Reactions and Processes, the Electrochem. Soc., New Jersy, 1975, p882
〔37〕 Gee,R. and Fray,D. J., Met. Trans., 9B (1978), 427
〔38〕 Coltters,R. G. and Belton,G. R., Met. Trans., 11B (1980), 525
〔39〕 Yonuo,D. D' and Elliott,J. F., J. Metals, 32 (1980), 24

（紧接第53页）

温度平均为41℃，温升为22℃，按热平衡计算温降为211.37℃，和实测数据相当吻合。

五、结　论

1.所设计的湍流式冷却器，其结构是合理的。一节冷却器可以使B_3Fφ22mm钢筋降温220℃左右，若水压能提高些，并采用多节冷却器可以满足钢筋冷却的要求。

2.采用轧后控制冷却工艺对提高钢材机械性能是一个有效的途径。就B_3F钢筋试验结果看，仅用一节冷却器，就可使σ_s提高1.7～4.7kg/mm^2，耗水量为60t/h左右，与国内同类水平相当。

3.对于攀钢棒线材生产来说，若能创造条件，推广应用轧后控冷技术，将会取得明显的经济效果。