

应用定氧探头直接测定 液态 Fe_xO 的标准生成自由能

陶 宇 刘越生

(冶金系)

摘 要: 应用固体电解质定氧探头在1641~1733K的温度范围内,测定了液态 Fe_xO 的标准生成自由能,并进行了误差分析,得到了以下结果:

$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_x\text{O}} = -222700 + 40.51T \pm 800, \text{ J/mol}$$

该结果与多篇文献上所报道的 $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_x\text{O}}$ 与温度的关系式符合良好。

关键词: 固体电解质, 定氧探头, Fe_xO , 标准生成自由能

Measurement of Gibbs Energy of Liquid Fe_xO by Disposable Oxygen Probe

Tao YuLiu

Liu YueSheng

ABSTRACT: In this paper, the standard Gibbs energy of formation of liquid Fe_xO was determined by using the oxygen probe with solid electrolyte and the error analysis of the method was done. The formula for measuring ΔG° of Fe_xO was introduced, which is in good agreement with literature data.

KEY WORDS: solid electrolyte, oxygen probe, Fe_xO , standard formation Gibbs energy

应用固体电解质定氧探头测定液态 Fe_xO 的 ΔG° , 可以检测它的可靠性, 还可以提高 Fe_xO 活度的测定精度。由于液态 Fe_xO 对固体电解质有强烈的浸蚀作用, 以往人们在测定时, 将定氧探头插入中间介质银液中进行间接的测定^[1-3]。近年来, 固体电解质的抗渣性有了很大的提高, 已能直接将定氧探头插入液态 Fe_xO 中进行测定。

本文介绍了应用国产 $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 质固体电解质管制作的定氧探头, 直接插入液态 Fe_xO

中测定其 ΔG° 的方法和结果。

1 实验方法和装置

1.1 氩气净化装置

氩气经过 CaCl_2 、硅胶和 P_2O_5 初脱水，再经过两级氢炉除氧净化。用锐孔流量计测定氩气流量。将净化后的氩气引入到加热炉作保护气氛。净化后的氩气中氧分压值一般在 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ kPa 之间，完全满足实验的要求。

1.2 硅碳管加热炉

加热炉采用硅碳管作为发热元件，发热段长度为 300mm， $1400 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温带长度为 80mm，用一支热电偶控温，另一支热电偶测温。两支热电偶均是 Pt·Rh10%-Pt。控温热电偶被固定在底部的水冷炉底上，它与 DWK-702 控温仪相接。测温热电偶是活动的，安置在坩埚外侧，精度较高，与 UJ-36 型直流电位差计相连，用于校正实验温度。

1.3 实验坩埚装置

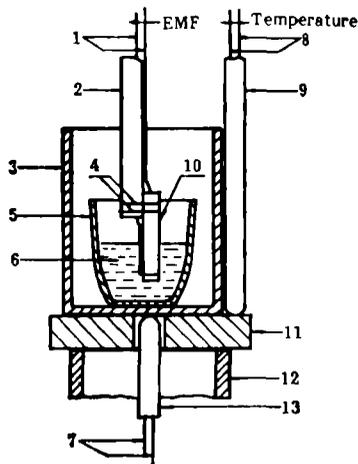
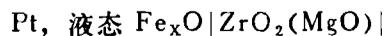


图1 实验坩埚装置

Fig. 1 Crucible assembly

1. platinum wire
2. alumina two-hole rod
3. alumina protection crucible
4. molybdenum wire
5. iron crucible
6. liquid slags
7. Pt·Rh10%-Pt thermocouple
8. Pt·Rh10%-Pt thermocouple
9. alumina sheath
10. $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ tube
11. alumina pedestal
12. alumina support tube
13. alumina sheath

实验坩埚装置示于图1。定氧探头和被测液液组成了氧浓差电池。该电池的表达式为



参比电极, Pt (1)

本实验中参比电极选用 Ni—NiO 的混合物。

1.4 实验用 Fe_xO 的制备

将等摩尔的分析纯 Fe_2O_3 、Fe 试剂混匀后装入纯铁坩埚，在氩气的保证下于 1100°C 的高温下充分反应；然后将坩埚投入水中急冷；最后，将制成的 Fe_xO 破碎混匀备用。经化学分析， Fe_xO 中约含 89wt% FeO 和 11wt% Fe_2O_3 。

1.5 实验过程

当炉温及炉内分压均满足实验要求后，将装有 Fe_xO 粉的纯铁坩埚放入炉内。待温度稳定后，将定氧探头插入渣液，用 3057-21 型记录仪记下电池电动势的变化，同时用 UJ-36 型电位差计测出测温热电偶的热电势。待电池电动势稳定一段时间后，将定氧探头抽出，与此同时取一个渣样。定氧探头在液态 Fe_xO 中的电池电动势很稳定，响应时间很短，约在 10s

内电动势就达到平衡值。

2 实验结果及讨论

不同温度下测得的定氧探头电动势值如下:

$T, ^\circ\text{C}$	1370	1370	1379	1391	1397	1400	1401	1398	1411	1421	1448
EMF, mV	313	315	315	320	321	320	322	321	324	327	331
$T, ^\circ\text{C}$	1449	1450	1452								
EMF, mV	330	332	332								

2.1 实验数据的误差分析

实验数据的误差, 包括温度误差和电动势误差。

由于实验用加热炉恒温带较长, 刚玉垫块和刚玉保护坩埚起均热作用, 使纯铁坩埚所处位置的纵向和径向的温差可以忽略。因此, 温度的误差主要来自对温度的控制和测定。在本实验温度范围内, 用 DWK-702 控温, 炉温波动在 $< \pm 1^\circ\text{C}$ 。热电偶经校正后, 其误差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$ 。UJ-36 型电位差计的精度为 0.1 级, 在所用量程范围折合温度误差为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。此外, 其它因素对测温造成的误差不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。因此, 各因素的综合误差 $< \pm 5^\circ\text{C}$ 。

电动势误差主要来自于测量误差和探头本身性能, 固体电解质与炉渣之间的相互作用等诸多因素。电动势测量用的 3057-21 型记录仪的精度为 0.5 级, 所用量程为 500mV, 可能产生的最大误差为 $\pm 2.5\text{mV}$ 。将上述测量的电动势值对温度进行线性回归, 得

$$E = -40 + 0.216T \quad (2)$$

式中, E 为电动势, mV; T 为绝对温度, K。该式的相关系数为 0.988。由 (2) 式可求得电动势数据的标准偏差的最大似然估值 $\hat{\sigma}_E$ 为 1.1mV。可见, 电动势数据具有良好的重现性, 所测电动势值的最大误差不大于 2.5mV。

2.2 液态 Fe_xO 渣对固体电解质的浸蚀

实验发现 Fe_xO 渣虽对 $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 管有较强的浸蚀作用, 并随温度升高而加剧, 但在相互接触时间不超过 5min 时, 这种浸蚀并不严重。表 1 为对部分实验后所取渣样的分析结果。

表 1 渣样成分的分析结果, wt%
Table 1 Analytical results of the
slag composition, wt%

No	1	2	3	4
FeO	86.66	85.98	86.06	85.78
Fe_2O_3	13.20	12.19	13.10	13.62
ZrO_2	0.04	1.28	0.24	0.34

由表中可见, 渣中 ZrO_2 的含量很低, 不会对实验结果产生明显的影响。

2.3 $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_x\text{O}}$ 计算及误差估计

本实验所采用的固体电解质为钢铁研究总院生产的一端封闭型、 MgO 稳定的 ZrO_2 管。王征等人^[4]测定了该型 $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 管的特征氧分压与温度的关系。根据他们的结果, 在本实验的温度范围内, 固体电解质的离子迁移

率接近于 1.0, 故不需进行电子导电的修正。因此, 根据 Nernst 公式, 氧浓差电池(1)的电动势为:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(Ni-NiO)}}{P_{O_2}} \quad (3)$$

其中 E ——电池 (1) 的电动势; R ——气体常数;
 T ——实验温度; $P_{O_2(Ni-NiO)}$ ——参比电极的氧分压;
 P_{O_2} ——液态 Fe_xO 的氧分压; F ——法拉第常数。

同时, 在实验中纯铁坩埚与液态 Fe_xO 之间存在着下列反应:



上列反应达到平衡时, 有:

$$\Delta G^{\circ}_{Fe_xO} = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2} \quad (5)$$

由(3)式及(5)式可以得出:

$$\Delta G^{\circ}_{Fe_xO} = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2(Ni-NiO)} - 2FE \quad (6)$$

$$\text{或} \quad \Delta G^{\circ}_{Fe_xO} = \Delta G^{\circ}_{NiO} - 2FE \quad (7)$$

(7) 式中 ΔG°_{NiO} 为 NiO 的标准生成自由能。在这里选用 Fischer 等人^[5]的结果:

$$\Delta G^{\circ}_{NiO} = -230700 + 82.27T, \text{ J/mol} \quad (8)$$

将(2)式及(8)式代入(7)式, 略加整理便得到本实验的结果:

$$\Delta G^{\circ}_{Fe_xO} = -222700 + 40.51T, \text{ J/mol} \quad (9)$$

在本实验的温度误差范围内, 应用(2)式计算 E 值的误差不会超过 $\pm 2.5\text{mV}$, 应用(8)式计算 ΔG°_{NiO} 的误差不超过 $\pm 293\text{J/mol}$ 。因此 $\Delta G^{\circ}_{Fe_xO}$ 的误差为:

$$\begin{aligned} |d(\Delta G^{\circ}_{Fe_xO})| &= |d(\Delta G^{\circ}_{NiO}) - 2Fd(E)| \\ &\leq |d(\Delta G^{\circ}_{NiO})| + 2F|d(E)| \end{aligned} \quad (10)$$

取 $|d(\Delta G^{\circ}_{NiO})| = 293\text{J/mol}$, $|d(E)| = 2.5\text{mV}$, (9)代入(10)式整理得:

$$|d(\Delta G^{\circ}_{Fe_xO})| \leq 774 \text{ J/mol} < 800 \text{ J/mol} \quad (11)$$

2.4 本实验结果与文献结果比较

图 2 是本实验结果与文献报导的结果相比较。其中 Fischer, Chavez, Iwzsc 等人的标准生成自由能值是由固体电解质定氧探头所测。由图可见, 本实验所测值位于文献报导的各种值之间, 并且①线的斜率也与②、④、⑤、⑦等 4 条 ΔG° 线相近。尽管①线的斜率与③、⑥两条 ΔG° 线相差较大, 但在测定的温度范围内(1638~1812K), 它们之间的偏差也不超过 3600 J/mol, 小于一般用化学平衡测定值的实验误差。因而, 本实验测得的 $\Delta G^{\circ}_{Fe_xO}$ 值与温度的关系式与文献报导的结果吻合良好。

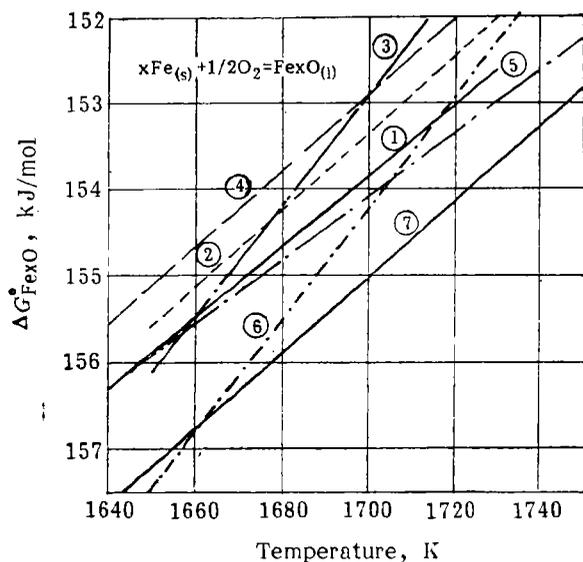


图2 Fe_xO 的标准生成自由能

Fig. 2 Standard Gibbs energies of formation of Fe_xO

- ① This work ② Chavez et al⁽³⁾ ③ Iwase et al⁽⁴⁾ ④ Figcher et al⁽⁵⁾
 ⑤ Richardson et al⁽⁶⁾ ⑥ Turkdogan⁽⁷⁾ ⑦ Elliott et al⁽⁸⁾

3 结 论

(1) 采用 $ZrO_2(MgO)$ 固体电解质定氧探头直接测定液态 Fe_xO 的标准生成自由能, 取得了满意的结果, 其性能可靠、稳定; 该实验方法为应用于直接测定液态炉渣中的 Fe_xO 活度, 提供了良好的基础。

(2) 在 1641~1723K 温度范围内, 得到 Fe_xO 的 ΔG° 与 T 的关系式为

$$\Delta G^\circ_{Fe_xO} = -222700 + 40.51T \pm 800 \text{ J/mol}$$

参 考 文 献

- 1 Wanibe Y, Yamauchi Y. *Trans. ISIJ*, 1972; (12):472
- 2 Iwase M, Yamada N. *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, 1984; (4):69
- 3 Chavez F, Suito H. *J. Japan Inst. Metals*, 1985; 49:1080
- 4 王征, 潘慧英, 徐颖, 谢军. 钢铁研究总院学报, 1983; (3):290
- 5 Fichea W A, Pateisky G. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1970; 41:661
- 6 Richardson F D, Jeffes J H E. *JISE JISI*, 1948; 160:261
- 7 Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, 1980; 11
- 8 Elliot J F, Gleiser M. *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol.2 Addison-Wesley Pub, Comp. 1963; 620