

现代冶金传感器

XIANDAI YEJIN CHUANGANQI

万雅竞 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



现代冶金传感器

万雅亮 编著



机械工业出版社

本书是一本全面介绍现代冶金传感器专业技术知识的实用参考书。全书共分 11 章,对现代冶金传感器的原理、实验室研究、结构设计、功能材料的特性、生产和制造技术以及在冶金过程中的应用都做了详细的论述。

本书可供从事钢铁、有色冶金和玻璃行业等专业工作的科技人员、大专院校师生和科研单位的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代冶金传感器/万雅竞编著. —北京:机械工业出版社, 2009.6

ISBN 978-7-111-27138-3

I. 现… II. 万… III. 冶金炉—传感器 IV. TF066

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 075977 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:李振红

版式设计:张世琴 责任校对:樊钟英

封面设计:王伟光 责任印制:洪汉军

三河市国英印务有限公司印刷

2009 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

140mm×203mm·12.125 印张·322 千字

0001—3000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-27138-3

定价:40.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
销售服务热线电话:(010) 68326294

购书热线电话:(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话:(010) 88379771

封面无防伪标均为盗版

序

冶金特种传感器，特别是基于快离子导体固体电解质的冶金成分的快速分析传感器，自 20 世纪末至今在理论研究和应用上都取得了突破性进展。

在基础研究方面，利用氧化锆等固体电解质，实现了钢水中氧含量的在线快速测量；借助辅助电极制作的快速测量硅含量传感器也实现了铁水在线硅含量的快速测量，为铁水“三脱（脱硅、脱硫和脱磷）”技术的实现提供了重要工具；钢水中的锰、铬、铝等含量的在线快速测量传感器和铁水在线硫含量传感器技术的研究，部分已接近实用化。

根据热力学方法，实现了钢水中的氢含量和氮含量的在线快速测量。采用热电方法，不仅在温度热工测量技术上有所发展，而且利用热电方法开展了铁水在线硅含量快速测量和锰含量传感器的研究。近年来，基于不同原理的各类冶金传感器技术，在物理、分析化学、固体离子和物理化学的研究都有了很大发展。

我国自 20 世纪 70 年代开展了各类冶金特种传感器技术的研究，特别是在钢水快速测温传感器及钨钼快速测温热电偶技术的推广方面、钢水快速测氧传感器、铜液连续测温测氧传感器、铁水快速测硅传感器及配套的二次仪表的开发工作均取得了可喜的成绩，包括本书作者和同事们的成果。

本书的特点在以下几个方面：

一、现代冶金传感器的原理及应用

详述现代冶金传感器的理论；用冶金传感器来实现钢铁冶炼过程及质量控制；冶金传感器在炼钢、连铸、精炼及有色金属冶炼领域的应用情况。

IV 现代冶金传感器

二、现代冶金传感器的生产制造技术

详细介绍了目前国内外冶金传感器的制造技术、生产标准及工艺。

三、详细介绍了现代冶金传感器的实验室研究技术。

四、国内外冶金传感器的最新研究成果。

本书综合论述了各类冶金特种传感器的基础理论、实验室研究方法和在冶金过程中的应用技术。

本书概括介绍了冶金特种传感器近年来国内外最新的研究成果。

本书的出版将有助于从事冶金工作的科技工作者在钢铁质量控制，实现炼钢、连铸、精炼及有色金属冶炼快速分析方法的研究和提高冶金自动化水平。同时，为实现我国冶金现代化建设做出积极的贡献。

中国金属学会冶金自动化分会 主任
中国自动化学会应用专业委员会 主任
冶金自动化研究设计院 院长

张剑武

前 言

现代冶金测试技术是冶金技术领域发展起来的一项新技术，是现代钢铁及有色冶金过程控制的重要手段。近十年来，随着中国钢铁与有色冶金企业的发展，钢铁与铜等有色金属产量不断地增加，冶炼技术不断地进步，对钢铁及有色金属的质量要求越来越高；随着装备水平不断地提高，冶炼自动化水平也在不断地提升。为了适应冶金技术的发展，作为冶金自动化技术的一个重要分支，依靠现代冶金测试技术对冶炼过程参数实时监测。例如，钢液化学成分的在线检测，就是在钢的冶炼生产过程中，采用现代冶金传感器直接测定钢液中的化学成分，为操作人员提供测量数据，以便适时采取措施，合理调整工艺。

因此，为了扩大钢的品种和提高产品质量就必须采用现代冶炼技术，而现代冶金测试技术与其他现代冶金技术一样，应同步发展，才能保证钢铁质量和冶炼品种的不断的扩大。

本书全面反映了 20 世纪 90 年代至今，国内外冶金传感器技术的发展水平和冶金传感器在钢铁厂及有色冶金领域中的重要作用。书中对现代冶金传感器的理论、冶金传感器的结构设计、实验室研究、现场使用技术和未来发展方向都做了详细的描述。同时，简明扼要地介绍了现代冶金传感器在各种高炉、炼钢炉、二次精炼、有色金属冶炼工艺过程和设备上的技术应用特征、技术发展过程以及所达到的预期效果。

本书内容包括现代冶金传感器的原理与应用；现代冶金传感器的生产和制造技术及现代冶金传感器的实验室研究技术等内容。

本书作为钢铁冶金及有色冶金的技术参考书，详细地描述了现代冶金传感器技术，并从现代冶金工程角度讨论了现代冶金传

VI 现代冶金传感器

感器与计算机技术相结合实现钢铁与有色冶金的过程控制以及现代冶金传感器在冶金过程中的重要作用。

本书还描述了利用现代冶金测试技术应用于冶金设备的故障诊断、测试技术的原理及应用效果。通过对冶金设备的检测，通过计算机实现数据处理，降低设备故障率，体现了现代冶金测试技术在冶金多领域中的应用。

本书还介绍了国外现代冶金测试技术的最新发展动态、现代冶金传感器的研究与开发情况。

由于编者水平有限，书中可能存在一些错误和不妥之处，欢迎读者给予批评指正。

作 者
2009 年 2 月

目 录

序

前言

第1章 液态金属温度的测量	1
1.1 引言	1
1.2 温度传感器	2
1.3 钢液温度的快速测量	13
1.3.1 钢液快速测温传感器	17
1.3.2 消耗型快速测温传感器	28
1.3.3 消耗型快速热电偶丝的研究	30
1.3.4 消耗型快速热电偶使用中存在的技术问题	34
1.4 连续测温技术	43
1.5 应用实例	58
第2章 液态金属氧含量的测量	63
2.1 引言	63
2.2 钢液定氧传感器	64
2.2.1 钢液定氧理论	65
2.2.2 钢液快速定氧传感器的结构	70
2.2.3 氧化锆固体电解质的研究	73
2.2.4 钢液定氧参比电极的研究	80
2.2.5 应用实例	88
2.3 铜液定氧传感器	101
2.3.1 铜液中氧含量的测量原理	101
2.3.2 铜液快速定氧传感器	103
2.3.3 铜液连续定氧传感器	104
2.3.4 铜液定氧参比电极的研究	116

2.3.5 应用实例	118
2.4 锡液连续定氧传感器	125
2.4.1 锡液定氧的理论推导	127
2.4.2 锡液定氧的实践	129
第3章 铁水硅含量的测量	131
3.1 引言	131
3.2 热电法铁水快速定硅技术	132
3.2.1 热电法铁水测硅原理	132
3.2.2 热电法测硅实验室研究	133
3.2.3 铁水测硅传感器的设计	136
3.2.4 铁水测硅传感器的试验	138
3.2.5 热电法定硅小结	140
3.3 电化学法铁水快速定硅技术	141
3.3.1 辅助电极 ($ZrO_2 - ZrSiO_4$) 型快速定硅传感器	141
3.3.2 辅助电极 SiO_2 快速定硅传感器	143
3.3.3 基于电解质的铁水定硅传感器	145
3.4 实验室铁水硅含量的测定	146
3.5 热电法快速定硅技术	147
3.6 应用实例	152
第4章 钢液碳含量的测量和转炉副枪技术	154
4.1 引言	154
4.2 炉前快速定碳传感器	154
4.2.1 结晶定碳的原理	154
4.2.2 钢液快速定碳传感器结构	157
4.2.3 钢液快速定碳传感器的应用	158
4.3 转炉副枪技术	162
4.4 转炉副枪系统	164
4.5 转炉副枪操作	166
4.6 应用实例	167

第5章 液态金属氢含量的测量	173
5.1 引言	173
5.2 钢液测氢的原理	174
5.3 钢液快速定氢系统	177
5.4 应用实例	178
5.5 铝液连续测氢传感器	179
第6章 其他特种检测技术	183
6.1 引言	183
6.2 铁水快速测硫传感器	183
6.3 铁水快速测氮传感器及检测系统	189
6.4 电解铝液中的氧化铝浓度检测	193
6.5 钢液下渣检测技术	198
6.6 钢水中夹杂物的测量	207
6.7 钢铁水取样技术	209
6.8 棒材表面温度的连续检测	217
6.9 板坯连铸机辊缝检测系统	218
6.10 结晶器倒锥度测量系统	225
第7章 传感器的实验室研究	226
7.1 引言	226
7.2 金属熔化设备(高频炉, 中频炉)	227
7.3 电阻炉设备	230
7.4 耐火材料和保温材料	239
7.5 温度实验室	241
第8章 现代实验室的分析设备	251
8.1 引言	251
8.2 扫描电子显微镜和电子透射显微镜	253
8.3 X射线衍射仪	257
第9章 冶金传感器的生产制造工艺	259
9.1 引言	259
9.2 钢液快速定氧传感器的生产	270

X 现代冶金传感器

9.3 钢液快速测碳传感器的生产	276
9.4 钢液连续测温传感器的制造	277
9.5 铜液连续定氧传感器的制造	281
第10章 传感器的生产制造设备	287
10.1 引言	287
10.2 钨铼热电偶丝绞接设备	289
第11章 冶金专用检测仪表	291
11.1 引言	291
11.2 钢液测温仪	291
11.3 钢液定氧仪	293
附 录	299
附录 A 常用冶金高温热电偶分度表数据	299
附录 B 常用热力学数据	302
附录 C 常用氧电动势与氧活度数据对照表	304
参考文献	374

第 1 章

液态金属温度的测量

1.1 引言

本书所涉及的液态金属是指钢铁及有色金属。

温度是钢铁及其他有色金属冶炼过程中的一个重要物理参数。以炼钢为例，钢液温度是反映炼钢过程中钢液熔化状态下的状态参数，同时也是炼钢过程中的主要工艺参数。温度直接影响冶炼过程的物料平衡状态和热力学过程，是影响最终产品质量的重要因素之一。众所周知，金属冶炼是在高温下进行的，在冶金科学不发达的年代，由于金属冶炼过程技术水平低，冶炼者只有通过自身的感觉和经验，通过眼睛观察金属冶炼过程中的亮度，来判读液态金属的温度高低，即固态金属在加热过程中，固态金属由暗变红，到逐渐变亮意味着固态金属的温度从低到高；液态金属在冶炼过程中的亮度越明显意味着液态金属的温度越高，至今具有丰富经验的炼钢工人在炼钢过程中仍使用这一经验方法。此种方法是经验方法，无法量化液态金属的温度，容易出错和影响冶炼成功率。随着科学技术的发展和知识的进步，人类对温度有了科学的认识，同时温度检测技术也得到了发展，发明了采用接触法和非接触法温度计，实现了科学准确地测量温度，特别是钢铁及其他有色金属冶炼过程中的液态金属的温度检测。液态金属的温度测量技术的发展从根本上改变了传统的冶炼工艺。本章主要讨论的就是采用接触法（温度计、热电偶）来实现钢铁及有色金属等液态金属温度的快速测量和连续测量。

1.2 温度传感器

钢铁及有色金属等液态金属的温度测量,应用最普遍的温度传感器是热电偶(Thermocouple)。热电偶测温的基本原理是基于热电现象的研究,是热和电能量的相互转换。

1. 热电现象(塞贝克效应)

钢铁及有色金属熔体上经常使用的温度传感器中的核心传感部件是热电偶。

热电偶的测温原理是基于热电现象,而热电现象的研究可追溯到19世纪初,1821年由德国物理学家塞贝克(T J Seebeck)(见图1-1)首先发现了热电现象。

热电现象:当两种不同的金属导体组成一个闭合的回路,两种不同的金属导体的金属接点处于不同的温度时,并且两接点维持一定的温度差,回路当中就有电流和电动势产生。塞贝克的热电现象的实验如图1-2所示。

由图1-2可知,由两种不同的金属导体A和金属导体B组成闭合回路,图1-2中的a、b为金属导体A和金属导体B的两个接点。对接点a进行加热,而接点b被置于一个恒定温度下,使a、b两接点同时处于不同的温度下(接点a的温度大于接点b的温度),这时回路中就会有电流产生,回路中所连的电流表表针发生偏转,这个试验就是



图1-1 德国物理学家塞贝克

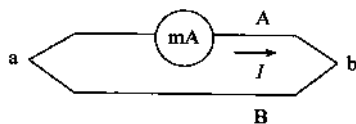


图1-2 热电现象的实验

塞贝克效应。产生相应的热电动势被称为温差电动势或塞贝克电动势，在热电偶回路中产生的电流称为热电流。组成热电回路的金属导体 A 和金属导体 B 被称为热电极，接点 a 称为测量端、热端或工作端，接点 b 称为参考端、冷端或自由端。

2. 热电偶

如上所述，热电偶的测温原理是热电偶根据热能和电能的相互转化来实现温度的测量。热电偶测温的实质是测量基于回路中热电效应所产生的热电动势。

由图 1-3 所示，当两种不同材料的热电极组成的闭合回路，由于组成的闭合回路中的热电极 A 和热电极 B 是两种不同的导体，所以，两热电极材料的电子密度不同。即使相同的导体材料，由于导体处于不同的温度区，其电子密度也不相同。

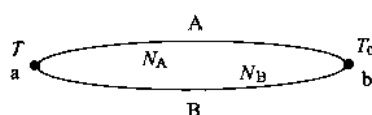


图 1-3 热电偶测温原理

由图 1-3 所示，当热电极 A 和热电极 B 成闭合回路，由于接点 a 和接点 b 处于不同的温度（设接点 a、b 的温度为 T 和 T_0 ； N_A 、 N_B 分别为不同材料金属 A、B 自由电子密度），则同一导体温度高的地方自由电子密度大，温度低的地方自由电子密度小，即 N_A 、 T 和 N_A 、 T_0 ； N_B 、 T 和 N_B 、 T_0 。由于 A、B 两金属导体的自由电子密度不同，在回路中，自由电子密度大的要向自由电子密度小的区域扩散，这样在回路中就产生了“净”电荷运动，即回路中有电动势 e_{AB} ，即塞贝克电动势。实验证明：当热电极材料一定后，塞贝克热电动势只与两接点的温度有关，即：

$$dE_{AB}(T, T_0) = S_{AB}dT \quad (1-1)$$

式中 S_{AB} ——塞贝克系数，由热电极材料和两接点温度而定；

T 、 T_0 ——分别为两接点的温度；

E_{AB} ——回路中产生的热电动势。

当两金属导体组成闭合回路时， T 和 T_0 两接点处于不同的温度时，回路中产生的热电动势

$$E_{AB}(T, T_0) = \int_{T_0}^T E_{AB} dT = \int_{T_0}^T S_{AB} dT = e_{AB}(T) - e_{AB}(T_0) \quad (1-2)$$

式中 $e_{AB}(T)$ 、 $e_{AB}(T_0)$ ——接点 a、b 的热电动势。

式 (1-2) 下角标 A、B 表示不同的热电极材料，规定正极在前，负极在后的排序写法。当温度 T 、 T_0 时， $e_{AB}(T)$ 与总电动势的方向一致， $e_{AB}(T_0)$ 与总热电动势的方向相反。如果接点的热电动势 e 下角标 A、B 颠倒，将不会改变热电动势的大小，只改变热电动势的方向，即

$$e_{AB}(T_0) = -e_{BA}(T_0) \quad (1-3)$$

将式 (1-3) 代入式 (1-2) 得

$$e_{AB}(T, T_0) = e_{AB}(T) + e_{BA}(T_0) \quad (1-4)$$

由式 (1-4) 得出：热电偶回路的总热电动势的大小仅与热电极的材料和两接点的温度有关，与热电极中间温度分布无关。

当热电偶已知，当参考端温度 T_0 恒定时， $e_{BA}(T_0)$ 为一常数，则热电动势 $e_{AB}(T, T_0)$ 仅是测量端温度的函数，即

$$e_{AB}(T, T_0) = e_{AB}(T) - \text{常数} = e_{AB}(T) - C \quad (1-5)$$

由 $e_{AB}(T, T_0)$ 与 T 的对应关系来实现温度的测量，实际热电偶测量的温度是测量端的温度与参考端温度之差 $T - T_0$ 。在热电偶分度表上，规定热电偶 $E - T$ 特性曲线的参考端温度为 0°C ，热电偶在实际应用中参考端温度不在 0°C 时，应对参考端温度进行补偿或修正，否则会带来测量误差。例如：在炼钢过程的钢液温度测量的实际应用中，需要对二次测温仪表的参考端温度进行补偿和修正。

塞贝克电动势实质上就是热电偶将热能转换成电能来实现测温目的，而这个电能是由接触电动势和温差电动势两部分组成的，即：珀尔帖电动势和汤姆逊电动势。

3. 珀尔帖效应

自塞贝克在实验中发现热电效应以来，经珀尔帖、汤姆逊等科学家的大量研究，热电效应理论得到了不断地发展，1834 年

法国科学家珀尔帖 (Peltier) 和英国科学家汤姆森 (Thompson) 同时发现了两种不同的金属导体组成一个闭合的回路中产生的电流与金属接点处吸收的热量存在着可逆的关系, 即: 当热电偶通入直流电流后, 因直流电通入的方向不同, 将在热电偶的结点处会产生吸热和放热的现象。

法国科学家珀尔帖 (Peltier) (见图 1-4) 发现, 当用外部直流电源向热电偶回路输送电流时, 电流流过两种不同导体的界面时, 两接点处的温度就会发生变化, 一个接点吸热, 另一个接点放热, 这一现象称为珀尔帖效应。电荷在导体中运动形成电流, 由于电荷在不同的材料中处于不同的能级, 当它从高能级向低能级运动时, 便释放出多余的能量; 相反, 从低能级向高能级运动时, 从外界吸收能量。能量



图 1-4 法国科学家珀尔帖

在两材料的交界面处以热的形式吸收或放出。接点吸热 (或放热) 的热流率 (dQ/dt) 与电流 I 成正比, 即

$$\frac{dQ}{dt} = \pi I_{AB} \quad (1-6)$$

式中 π ——导体 A、B 接点的珀尔帖系数, 其大小与组成接点的两种材料的性质、接点处的温度 (T) 有关, 而与另一个接点的温度 (T_0) 无关;

I_{AB} ——导体 A、B 组成热电回路当中的回路电流。

实验证明, 同种材料组成回路的接点不会出现珀尔帖效应。热电偶回路中的电流无论是外部引入还是由回路内部引入, 在两接点处均会产生珀尔帖效应。

金属导体中存在自由电子, 在不同的金属导体材料, 自由电

子的密度是不同的。当热电极 A 的自由电子密度 N_A 大于热电极 B 的自由电子密度 N_B , 则在单位时间内, 由金属 A 扩散到金属 B 的自由电子数要比由金属 B 扩散到金属 A 的自由电子多, 金属 A 失去电子带正电, 金属 B 得到电子带负电。因此, 在接点处产生电位差, 这个电位差将阻碍金属 A 中的自由电子继续向金属 B 扩散, 直到金属 A 和金属 B 的自由电子数目相等, 这时达到动态平衡状态。一旦温度发生改变, 原来的动态平衡状态将被破坏, 金属 A 和金属 B 的自由电子数目发生变化, 产生新的电位差, 直到新的平衡状态, 产生的电动势就是珀尔帖电动势。

根据这一原理制造热电偶极性判断仪表。

4. 汤姆逊效应

1851 年, 英国物理学家汤姆逊 (见图 1-5) 在实验中发现: 在同一根金属棒中, 随着电流的方向不同 (从金属热端到冷端或从金属冷端到热端), 所产生的热效应也不同, 即当电流在温度不均匀的导体中流过时, 导体中除产生不可逆的焦耳热之外, 还要吸收或放出一定的热量。或者, 当一根金属棒的两端温度不同时, 金属棒两端会形成电动势差, 这就是汤姆逊效应。

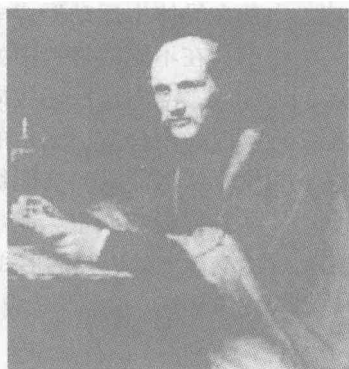


图 1-5 英国物理学家汤姆逊

汤姆逊效应被应用到了热电偶的回路中, 如果电流只产生可逆的珀尔帖热效应, 则实际的珀尔帖电动势将等于塞贝克电动势, 并且和热电偶两接点的温差成线性比例关系。但实际上, 热电偶回路的热电动势对温度的变化率 dE/dT 并不等于常数, 这与塞贝克的推论相矛盾, 因此汤姆逊推断珀尔帖电动势不是热电偶回路的唯一电动势源。

如果将一根金属棒置于一个具有温度梯度的温度场内, 使得这根金属棒自身存在温度梯度, 它将会产生电动势。金属棒中有