



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105319253 B

(45)授权公告日 2019.08.06

(21)申请号 201510770945.6

(22)申请日 2015.11.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105319253 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(73)专利权人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3  
号巷11号

(72)发明人 厉英 丁玉石

(74)专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司 21109

代理人 梁焱

(51)Int.Cl.

G01N 27/26(2006.01)

(56)对比文件

EP 0544281 A1, 1993.06.02,

US 2005252789 A1, 2005.11.17,

CN 101071119 A, 2007.11.14,

US 2009139876 A1, 2009.06.04,

厉英等.用质子导体传感法研究钢在脱氢热处理中氢的行为.《金属学报》.2011,第47卷(第5期),第553-558页.

审查员 刘畅

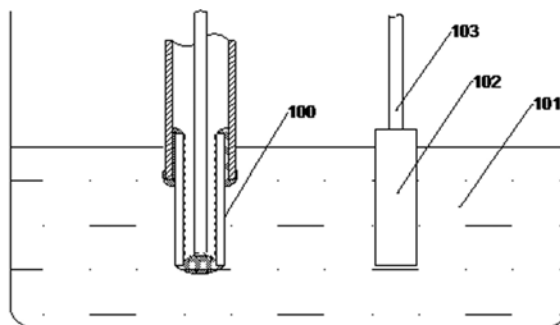
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54)发明名称

一种测量金属熔体中氢含量的传感器及测量方法

(57)摘要

本发明提供一种测量金属熔体中氢含量的传感器及测量方法,传感器结构包括固态质子导体元件,参比电极,准待测电极,参比物,通管,绝缘陶瓷粘结剂。所述测量方法,工艺步骤为:①将传感器和耐蚀电极插入金属熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②将电位计和参比极导线或金属导气管和耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算金属熔体氢含量 $S$ 。本发明传感器的质子导体元件可直接与金属熔体接触,并快速建立参比物与金属熔体中氢平衡的气氛,测量速度更快,结果更精准,并且传感器经过简化更为简单。



1. 一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于包括固态质子导体元件,参比电极,准待测电极,参比物,通管,绝缘陶瓷粘结剂;其中所述通管和所述固态质子导体元件之间通过所述绝缘陶瓷粘结剂进行连接并形成内空间,所述固态质子导体元件位于空间内的表面为内表面,暴露于外部的表面为外表面,所述参比电极涂于所述固态质子导体元件的内表面上,所述准待测电极为所述固态质子导体元件的外表面,所述准待测电极在测氢过程中与金属熔体接触,接触面构成待测电极;所述参比物为气体、液体或者固体,置于所述内空间中,与所述参比电极接触。

2. 根据权利要求1所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述传感器结构还可以包括导气管及三通卡具,当传感器结构包括导气管及三通卡具时,所述参比物为气体,所述三通卡具与所述通管上部连接,所述导气管经所述三通卡具插入至通管、绝缘陶瓷粘结剂和固态质子导体元件形成的内空间中与参比电极连接;当导气管底端正对参比电极和固态质子导体元件时,所述导气管底端为盲端,侧部开口作为出气口。

3. 根据权利要求2所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述传感器结构还可以包括参比极导线,当参比物为气体时,所述参比极导线经所述三通卡具插入所述通管内,与所述参比电极连接,并外接至测量电路;所述参比极导线材料为金属铂、金、银、镍铬合金、铁铬铝合金或者不锈钢。

4. 根据权利要求1或2所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述传感器结构还可以包括参比极导线,当参比物为液体或者固体时,所述参比极导线穿过所述绝缘陶瓷粘结剂与所述参比电极连接,并外接至测量电路;所述参比极导线材料为金属铂、金、银、镍铬合金、铁铬铝合金或者不锈钢。

5. 根据权利要求4所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于当所述参比物为液体或者固体时,所述传感器结构还包括惰性材料,材质为 $Al_2O_3$ , YSZ,  $Y_2O_3$ ;所述惰性材料填充于所述参比物与所述绝缘陶瓷粘结剂之间。

6. 根据权利要求1所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述固态质子导体元件可为管状、球状、片状、盘状、方体状或柱体状结构,材质为钙钛矿或复合钙钛矿结构材料。

7. 根据权利要求1所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述参比电极材料为银、铂或金。

8. 根据权利要求1所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述绝缘陶瓷粘结剂为氧化铝基材料。

9. 根据权利要求1所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器,其特征在于所述参比物为气体、液体或者固体,其中气体包括掺入一种或者多种或者不掺惰性气体的 $Ar-H_2$ 、 $N_2-H_2$ 、 $He-H_2$ 、 $O_2-H_2O$ 、 $N_2-NH_3$ 气体,液体包括 $Li-LiH$ ,固体包括 $Y-H$ 、 $Ti-H$ 、 $Zr-H$ 、 $Sc-H$ 。

10. 采用权利要求1所述的一种测量金属熔体中氢含量的传感器测量金属熔体氢含量的方法,其特征在于按照以下步骤进行:①将传感器和耐蚀电极插入金属熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②将电位计和参比极导线或金属导气管和耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算金属熔体氢含量S。

## 一种测量金属熔体中氢含量的传感器及测量方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种测氢传感技术,具体涉及一种测量金属熔体中氢含量的传感器及测量方法。

### 背景技术

[0002] 一般情况下,氢为金属材料中的有害元素,可导致金属材料产生氢脆、疏松及针孔等缺陷。及时测量金属中的氢含量,信息反馈后进行适当的脱氢处理,可以避免金属材料中产生各种氢致缺陷。

[0003] EP0544281日本东京窑业公开了一种固体质子导体测量铝熔体中氢含量的装置,可以测量铝熔体等1000℃以下的金属熔体中的氢含量。

[0004] 由于采用固体质子导体氢传感器可以测量气体中的氢含量,固体质子导体传感器的参比极及待测极均为外加多孔电极,在参比极填充具有一定氢分压的参比物,或者通入具有一定氢分压的气体,将待测极接触待测气氛,构成浓差电池。

[0005] 电池反应为:

[0006]  $H_2(\text{high}) = H_2(\text{low})$  (1)

[0007]  $\Delta G = RT \ln \frac{P_{H_2}^{\text{low}}}{P_{H_2}^{\text{high}}} = -2EF$  (2)

[0008] 采用电位计测量浓差电池的电动势,已知参比极(氢分压可高于待测极,也可低于待测极)氢分压,可以计算得到待测气氛中的氢分压,计算得到氢含量。

[0009] 日本东京窑业公开的测量氢含量的探头及方法,采用固态质子导体为传感器探头主体,在固态质子导体与金属熔体间通过陶瓷套管、陶瓷罩或多孔材料分隔,导致质子导体与金属熔体之间建立一个气室。这样测量金属熔体中氢含量的方法为:金属熔体与传感器探头内的气室气氛建立平衡氢分压,测量该氢分压,根据Sievert定律:

[0010]  $S = k \sqrt{P_{H_2}}$  (3)

[0011] 式(3)中, $S$ 为金属熔体氢含量, $k$ 为常数, $P_{H_2}$ 为金属熔体的平衡氢分压,此时,多孔材料中气氛的氢分压为金属熔体平衡氢分压,计算得到铝熔体中的氢含量。

[0012] US2005/0252789提出了采用化学性能稳定的 $\alpha\text{Ti}-\beta\text{Ti}$ 、 $\alpha\text{Zr}-\beta\text{Zr}$ 、 $\alpha\text{Hf}-\beta\text{Hf}$ 金属-氢材料作为传感器的参比物,该参比物和固体电极的交界面可在较高温度下保持化学稳定性,降低氧对固态质子导体的影响,并提供稳定的氢分压。但该专利未详细提及氢含量的测定方法。

[0013] US2009/0139876公开了一种利用固态质子导体测量金属熔体氢含量的装置,并提出利用 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 吸水材料恢复质子导体固体电解质的方法。

[0014] 上述装置及方法均是采用固态质子导体氢浓差电池测量金属熔体与探头内的气室建立的平衡氢分压。这种方法有如下弊端:(1)金属熔体与气室建立平衡的时间较长,导致传感器响应速度较低;(2)传感器中建立气室的材料多为陶瓷罩或纤维材料,这类材料表

面容易附着水,测量过程中,水与金属熔体反应产生大量的氢,影响测量结果的准确性;(3)在多次测量过程中,探头表面附着的金属及金属氧化物容易阻塞气室,导致建立平衡较慢,降低响应速度,甚至影响测量准确性。

## 发明内容

[0015] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种测量金属熔体中氢含量的传感器及测量方法,所述传感器中的质子导体直接与金属熔体接触,构成待测电极,待测极不需要通过气体与金属熔体建立氢的溶解平衡,而是采用质子导体直接建立参比物与金属熔体中氢的电化学平衡。本发明的技术方案为:

[0016] 一种测量金属熔体中氢含量的传感器,包括固态质子导体元件,参比电极,准待测电极,参比物,通管,绝缘陶瓷粘结剂;其中通管和固态质子导体元件之间通过绝缘陶瓷粘结剂进行连接并形成内空间,固态质子导体元件位于空间内的表面为内表面,暴露于外部的表面为外表面,参比多孔电极涂于固态质子导体元件的内表面上,准待测电极为固态质子导体元件的外表面;所述参比物为气体、液体或者固体,置于内空间中,与参比多孔电极接触。

[0017] 所述准待测电极在测氢过程中与金属熔体接触,接触面构成待测电极。

[0018] 所述测量金属熔体中氢含量的传感器,还可以包括导气管及三通卡具,当传感器结构包括导气管及三通卡具时,参比物为气体,三通卡具与通管上部连接,导气管经三通卡具插入至通管、绝缘陶瓷粘结剂和固态质子导体元件形成的内空间中与参比多孔电极连接;当导气管底端正对参比多孔电极和固态质子导体元件时,导气管底端为盲端,侧部开口作为出气口,其作用是避免气体参比物冲向参比多孔电极或质子导体元件导致的气压变化,提高测量精度。

[0019] 所述测量金属熔体中氢含量的传感器,还可以包括参比极导线,当参比物为气体时,参比极导线经三通卡具插入通管内,与参比多孔电极连接,并外接至测量电路;当参比物为液体或者固体时,参比极导线穿过绝缘陶瓷粘结剂与参比多孔电极连接,并外接至测量电路。

[0020] 所述导气管材料为刚玉、石英、氧化锆、不锈钢、镍铬合金或者铁铬铝合金,当采用刚玉、石英或者氧化锆导气管时,所述传感器结构还包括参比极导线。

[0021] 所述三通卡具材料为不锈钢、铜、聚四氟乙烯、尼龙或者聚氨酯。

[0022] 所述参比极导线材料为金属铂、金、银、镍铬合金、铁铬铝合金或者不锈钢。

[0023] 所述测量金属熔体中氢含量的传感器,当参比物为液体或者固体时,传感器结构包括惰性材料,材质为 $Al_2O_3$ 、YSZ或者 $Y_2O_3$ ;惰性材料填充于参比物与绝缘陶瓷粘结剂之间。

[0024] 所述固态质子导体元件可为管状、球状、片状、盘状、方体状或柱体状结构,材质为钙钛矿或复合钙钛矿结构材料。

[0025] 所述参比电极材料为银、铂或金。

[0026] 所述绝缘陶瓷粘结剂为氧化铝基材料。

[0027] 所述参比物为气体、液体或者固体,其中气体包括掺入一种或者多种或者不掺惰性气体的 $Ar-H_2$ 、 $N_2-H_2$ 、 $He-H_2$ 、 $O_2-H_2O$ 、 $N_2-NH_3$ 气体,液体包括 $Li-LiH$ ,固体包括 $Y-H$ 、 $Ti-H$ 、 $Zr-H$ 或者 $Sc-H$ ,当参比物为液体或者固体时,采用绝缘陶瓷粘结剂将参比物密封于参比电极侧。

[0028] 所述通管材料为刚玉、石英、石墨、不锈钢、塞隆、SiC或者LaCrO<sub>3</sub>,起到支撑体及气路的作用。

[0029] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下步骤进行:①将传感器和耐蚀电极插入金属熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②将电位计和参比极导线或金属导气管和耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算金属熔体氢含量S,电池反应方程式及计算公式如(4)和(5)所示:

$$[0030] \quad \frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Metal}} \quad (4)$$

[0031] 取1个大气压和1%溶液为标准状态;

$$[0032] \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{[\text{H}]}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}^{\text{ref}}/P^\circ}} = -EF \quad (5)$$

[0033] 式(5)中, $\Delta G$ 为Gibbs自由能,J/mol; $\Delta G^\circ$ 为标准Gibbs自由能,J/mol; $R$ 为气体常数,J/(K·mol); $T$ 为热力学温度,K; $a_{[\text{H}]}$ 为氢活度; $P_{\text{H}_2}^{\text{ref}}$ 为参比物氢分压,Pa; $P^\circ$ 为标准压力,Pa; $E$ 为电动势,V; $F$ 为法拉第常数,C/mol。

[0034] 当金属熔体中氢与气氛中的氢建立平衡时,可以得出如下等式:

$$[0035] \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{[\text{H}]}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}^{\text{Ga}}/P^\circ}} = 0 \quad (6)$$

[0036] 式(6)中 $P_{\text{H}_2}^{\text{Ga}}$ 为气氛中的平衡氢分压;

$$[0037] \quad a_{[\text{H}]} = f_{[\text{H}]} \cdot w_{[\text{H}]} \quad (7)$$

[0038] 式(7)中 $f_{[\text{H}]}$ 为金属熔体中氢的活度系数, $w_{[\text{H}]}$ 为金属熔体中氢的质量百分数。

[0039] 当金属熔体中的氢饱和时,平衡氢分压为1标准大气压,此时, $P_{\text{H}_2}^{\text{Ga}} = P^\circ$

$$[0040] \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{[\text{H}]} = 0 \quad (8)$$

$$[0041] \quad \Delta G^\circ = -RT \ln a_{[\text{H}]} \quad (9)$$

[0042] 由于氢在大多数金属中的饱和溶解度也很低,服从亨利定律,因此活度系数 $f_{[\text{H}]} \approx 1$ ,

$$[0043] \quad \Delta G^\circ = -RT \ln w_{[\text{H}]} \quad (10)$$

[0044] 由于金属熔体中的氢饱和, $w_{[\text{H}]}$ 可用氢的饱和溶解度变换单位后代入;

$$[0045] \quad \Delta G^\circ = -RT \ln KS_0 \quad (11)$$

[0046] 式(11)中 $S_0$ 为氢饱和溶解度,mL/100g, $K$ 为变换单位产生的常数。由于多数金属的饱和溶解度 $S_0$ 为已知热力学数据或可计算出的热力学数据,因此,计算可以得到氢溶解于金属熔体的标准Gibbs自由能 $\Delta G^\circ$ 。

[0047] 由于氢溶解于金属熔体的标准Gibbs自由能 $\Delta G^\circ$ 只与金属熔体的种类及温度有

关,不随金属熔体中的氢含量的变化而变化,因此金属熔体中氢饱和时,氢溶解于金属熔体的标准Gibbs自由能  $\Delta G^0$  与不饱和时相同;

[0048] 将式(11)代入式(5)可得,

$$[0049] \quad \Delta G = RT \ln \frac{KS}{KS_0 \sqrt{P_{H_2}^{\text{ref}}/P^I}} = -EF \quad (12)$$

$$[0050] \quad \ln S = \ln S_0 \sqrt{P_{H_2}^{\text{ref}}/P^I} - \frac{EF}{RT} \quad (13)$$

$$[0051] \quad S = \exp \left( \ln S_0 \sqrt{P_{H_2}^{\text{ref}}/P^I} - \frac{EF}{RT} \right) \quad (14)$$

[0052] 计算可得到金属熔体氢含量S。根据所选固态质子导体及待测金属熔体性质的不同,可根据实验结果对式(14)进行修正。

[0053] 本发明的有益效果如下:

[0054] 1、本发明的氢含量测定传感器,其质子导体可直接与金属熔体接触,并快速建立参比物与金属熔体中氢平衡的气氛,测量速度更快,结果更精准,并且测氢传感器经过简化更为简单,可以测定温度低于1000℃的金属熔体的氢含量。

[0055] 2、本发明的氢含量测定方法,通过参比物和金属熔体中氢的电位差直接计算得出金属熔体中的氢含量,方法更直观更准确,避免了原有传感器中气室的不稳定对测量结果的影响。

## 附图说明

[0056] 图1为采用本发明的传感器测量金属熔体中氢含量的过程示意图。

[0057] 图2为本发明实施例1的氢含量测定传感器结构示意图。

[0058] 图3为本发明实施例2的氢含量测定传感器结构示意图。

[0059] 图4为本发明实施例3的氢含量测定传感器结构示意图。

[0060] 图5为本发明实施例4的氢含量测定传感器结构示意图。

[0061] 图6为本发明实施例5的氢含量测定传感器结构示意图。

[0062] 图7为本发明实施例6的氢含量测定传感器结构示意图。

[0063] 图8为本发明实施例7的氢含量测定传感器结构示意图。

[0064] 图9为本发明实施例8的氢含量测定传感器结构示意图。

[0065] 图中,1、固态质子导体元件;2、参比多孔电极;3、导气管;4、绝缘陶瓷粘结剂;5、通管;6、准待测电极;7、参比极导线;8、固态参比物;9、惰性材料;100、待测电极;101、待测金属熔体;102、耐蚀电极;103、导线;104、三通卡具;105、出气口;106、进气口。

## 具体实施方式

[0066] 实施例1

[0067] 测量铝熔体中氢含量的传感器,如图1和图2所示,包括CaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-a</sub>固态质子导体元件1,参比多孔电极2,准待测电极6,参比物Ar-H<sub>2</sub>,不锈钢导气管3,刚玉通管5,氧化铝基绝缘陶瓷粘结剂4和聚四氟乙烯三通卡具104;其中固态质子导体元件1为管装结构,材质

为钙钛矿,一端采用氧化铝基陶瓷粘结剂4密封,通管5和固态质子导体元件1之间通过绝缘陶瓷粘结剂4进行连接并形成内空间,固态质子导体元件1位于空间内的表面为内表面,暴露于外部的表面为外表面;参比多孔电极2涂于固态质子导体元件1及氧化铝基陶瓷粘结剂4的内表面,准待测电极6为固态质子导体元件1的外表面,通管5上部采用聚四氟乙烯三通卡具104连接,聚四氟乙烯三通卡具单侧设有出气口105;参比物Ar-H<sub>2</sub>通入所述内空间中,并与参比多孔电极2接触;导气管3通过聚四氟三通装置104插入至所述内空间中,并与参比多孔电极2接触。

[0068] 所述参比多孔电极为多孔铂制成。

[0069] 所述参比物Ar-H<sub>2</sub>,摩尔氢含量为1.00%。

[0070] 采用所述传感器测量铝熔体中氢含量的方法,按照以下步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入750°C的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②利用不锈钢丝将电位计和导气管和石墨耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差为17.3mV;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算金属熔体氢含量S,电池反应方程式及计算公式如(4)和(5)所示:

$$[0071] \quad \frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{H}]_{\text{Metal}} \quad (4)$$

$$[0072] \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{H}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} / P^0} = -EF \quad (5)$$

$$[0073] \quad \Delta G^0 = -RT \ln K S_0 \quad (11)$$

[0074] 式(11)中S<sub>0</sub>为氢饱和溶解度,ml/100g,K为变换单位产生的常数。由于多数金属的饱和溶解度S<sub>0</sub>为已知热力学数据或可计算出的热力学数据,因此,计算可以得到氢溶解于金属熔体的标准Gibbs自由能  $\Delta G^0$ 。

[0075] 由于氢溶解于金属熔体的标准Gibbs自由能  $\Delta G^0$  只与金属熔体的种类及温度有关,不随金属熔体中的氢含量的变化而变化,因此金属熔体中氢饱和时,氢溶解于金属熔体的标准自由能  $\Delta G^0$  与不饱和时相同。

[0076] 将式(11)代入式(5)可得,

$$[0077] \quad S = \exp \left( \ln S_0 \sqrt{P_{\text{H}_2}} / P^0 - \frac{EF}{RT} \right) \quad (14)$$

[0078] 采用电位计测量电动势E,计算得到铝熔体氢含量稳定后S=0.103ml/100gAl。

[0079] 实施例2

[0080] 测量铝熔体中氢含量的传感器同实施例1,如图3所示,不同点在于:所述传感器结构还包括参比极导线7,材料为金属铂,其经铜三通卡具104插入石英通管5内,与金参比多孔电极2连接,外接至测量电路;所述导气管材料为刚玉;固态质子导体元件1材质为CaZr<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub>;三通卡具104材质为铜;通管材质为石英;参比多孔电极为多孔金制成。

[0081] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入750°C的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入其中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②利用铂丝将电位计和参比极导线和石墨

耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算金属熔体氢含量稳定后 $S=0.113\text{ml}/100\text{gAl}$ 。

#### [0082] 实施例3

[0083] 测量铝熔体中氢含量的传感器同实施例1,如图4所示,不同点在于:所述传感器结构采用的固态质子导体元件1为片状结构;通管5的材质为不锈钢;镍铬导气管3与质子导体1接触的一端为盲端,侧部开口作为出气口,该出气口与固态质子导体最上端的垂直距离为2~5mm;导气管材料为镍铬合金;参比气体为 $\text{He-H}_2$ ,摩尔氢含量为1.00%。

[0084] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下工艺步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入 $750^\circ\text{C}$ 的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②利用镍铬丝将电位计和镍铬导气管和石墨耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算铝熔体氢含量稳定后 $S=0.109\text{ml}/100\text{gAl}$ 。

#### [0085] 实施例4

[0086] 测量铝熔体中氢含量的传感器同实施例3,如图5所示,不同点在于:所述传感器结构还包括参比极导线7,材质为金属银,其经不锈钢卡具104插入通管5内,与多孔银参比多孔电极2连接,外接至测量电路;通管5材料为石英;导气管材料为刚玉;参比多孔电极为多孔银制成;参比气体为 $\text{N}_2\text{-H}_2$ ,摩尔氢含量为1.00%。

[0087] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下工艺步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入 $750^\circ\text{C}$ 的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②利用银丝将电位计和参比极导线和石墨耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算铝熔体氢含量稳定后 $S=0.130\text{ml}/100\text{gAl}$ 。

#### [0088] 实施例5

[0089] 测量铝熔体中氢含量的传感器同实施例3,如图6所示,不同点在于:所述传感器结构采用的固态质子导体元件1为球状结构。

[0090] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下工艺步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入 $750^\circ\text{C}$ 的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②采用不锈钢丝将电位计和导气管和石墨耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算铝熔体氢含量稳定后 $S=0.123\text{ml}/100\text{gAl}$ 。

#### [0091] 实施例6

[0092] 测量铝熔体中氢含量的传感器同实施例5,如图7所示,不同点在于:所述传感器结构还包括参比极导线7,材质为不锈钢,其经聚四氟乙烯三通卡具104插入通管5内,与参比多孔电极2连接,外接至测量电路;所述导气管材料为刚玉。

[0093] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下工艺步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入 $750^\circ\text{C}$ 的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②采用不锈钢丝将电位计和参比极导线和耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算铝熔体氢含量稳定后 $S=0.099\text{ml}/100\text{gAl}$ 。



**[0094] 实施例7**

[0095] 测量铝熔体中氢含量的传感器,如图8所示,包括固态质子导体元件1,参比多孔电极2,待测电极,铂丝导线7,固体参比物8,刚玉通管5,氧化铝基陶瓷粘结剂4和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 惰性材料9;其中固态质子导体元件1为管装结构,材质为 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ,其一端采用氧化铝基陶瓷粘结剂4密封,通管5和固态质子导体元件1之间通过绝缘陶瓷粘结剂4进行连接并形成内空间,固态质子导体元件1位于内空间内的表面为内表面,暴露于外部的表面为外表面;参比多孔电极2涂于固态质子导体元件1的内表面,准待测电极6为固态质子导体元件1的外表面;固态质子导体元件1底部装入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 惰性材料9,上部填装Y-H体系固体参比物8,参比物8与参比极2及铂丝导线7接触,参比物8上方填充 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 惰性材料9,然后用氧化铝基陶瓷粘结剂4密封,并与刚玉通管5连接;铂丝导线7穿过绝缘陶瓷粘结剂4与参比多孔电极2连接,并外接至测量电路。

[0096] 所述参比多孔电极为铂材料制成。

[0097] 所述参比物为Y-H体系固体,在750℃Y-H体系固体的平衡气氛摩尔氢含量为0.11%。

[0098] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入750℃的铝熔体中,并保证固态质子导体元件1完全没入金属熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②利用铂丝将电位计和铂丝导线和石墨耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算铝熔体氢含量稳定后 $S=0.107\text{ml}/100\text{gAl}$ 。

**[0099] 实施例8**

[0100] 测量铝熔体中氢含量的传感器同实施例7,如图9所示,不同点在于:所述传感器结构采用的固态质子导体元件1为片状结构,材质为 $\text{CaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ;惰性材料为 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;参比物为Sc-H体系固体,在750℃Sc-H体系固体的平衡气氛摩尔氢含量为0.25%。

[0101] 采用所述传感器测量金属熔体中氢含量的方法,按照以下步骤进行:①将传感器和石墨耐蚀电极插入750℃的铝熔体中,并保证固态质子导体元件完全没入铝熔体中,准待测极与金属熔体直接接触,接触面为待测电极;②采用铂丝将电位计和导线和石墨耐蚀电极连接,测量参比极和待测极之间的电位差;③利用测量的电位差、金属熔体温度、氢在金属熔体中的饱和溶解度计算铝熔体氢含量稳定后 $S=0.143\text{ml}/100\text{gAl}$ 。

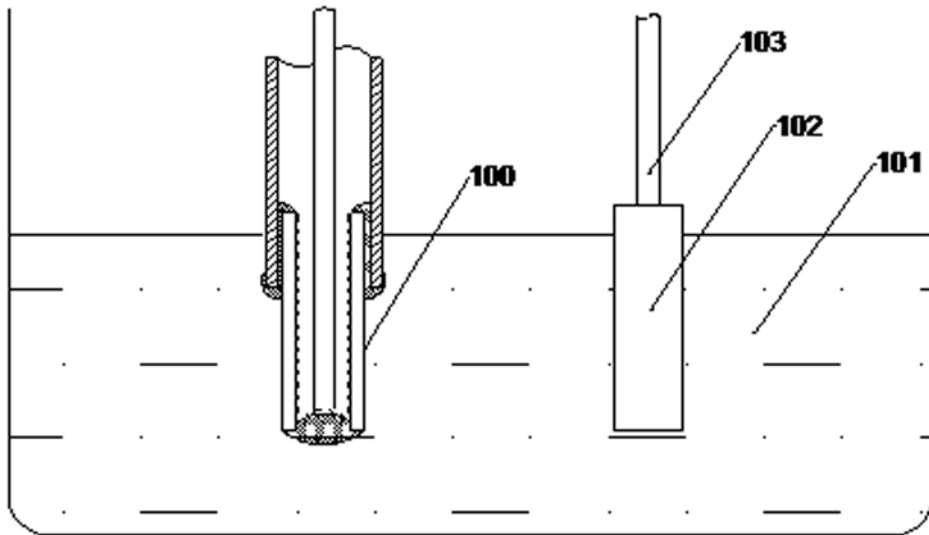


图 1

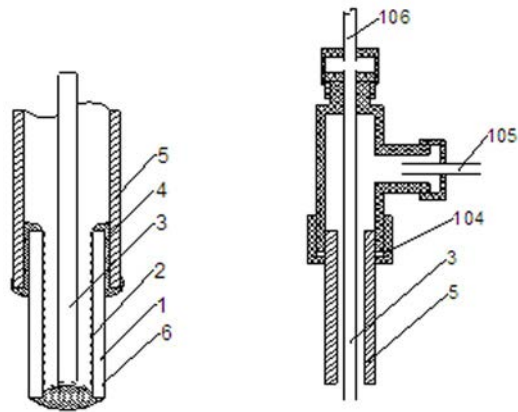


图 2

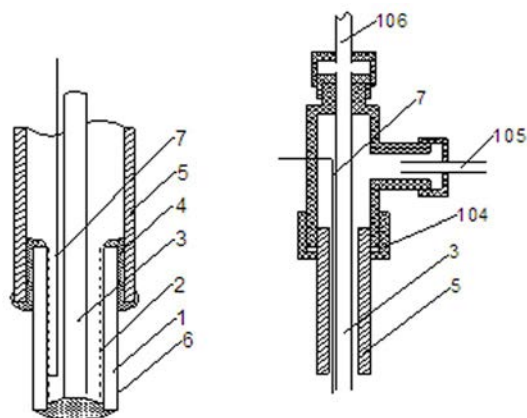


图 3

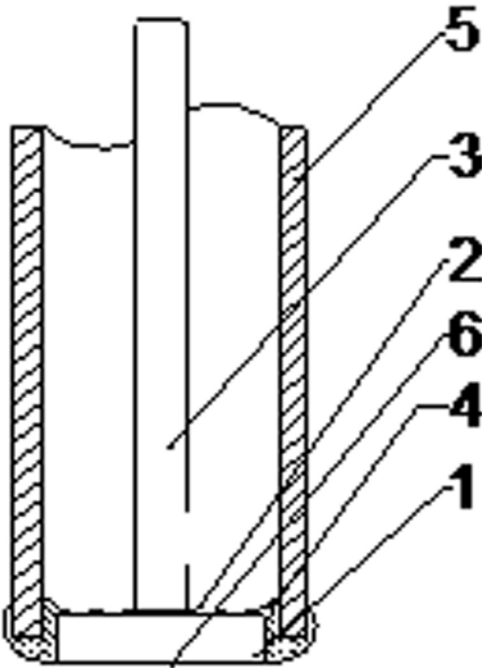


图 4

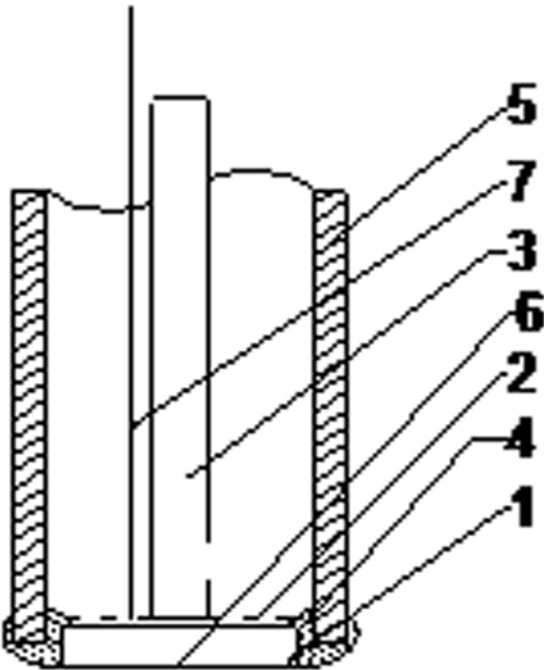


图 5

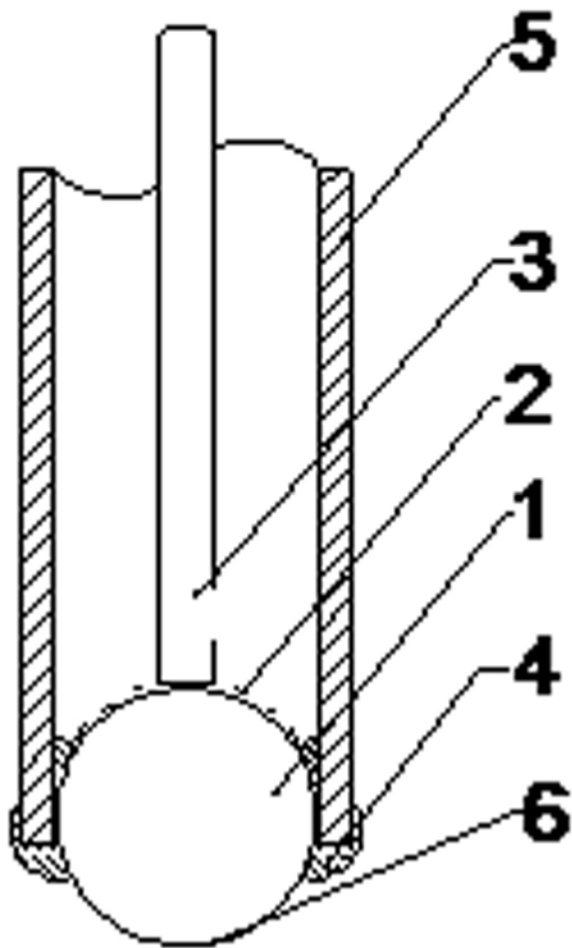


图 6

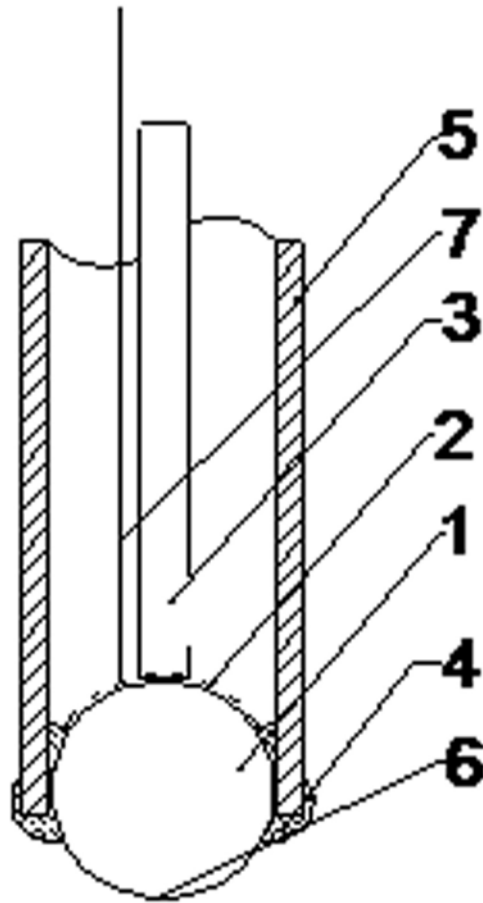


图 7

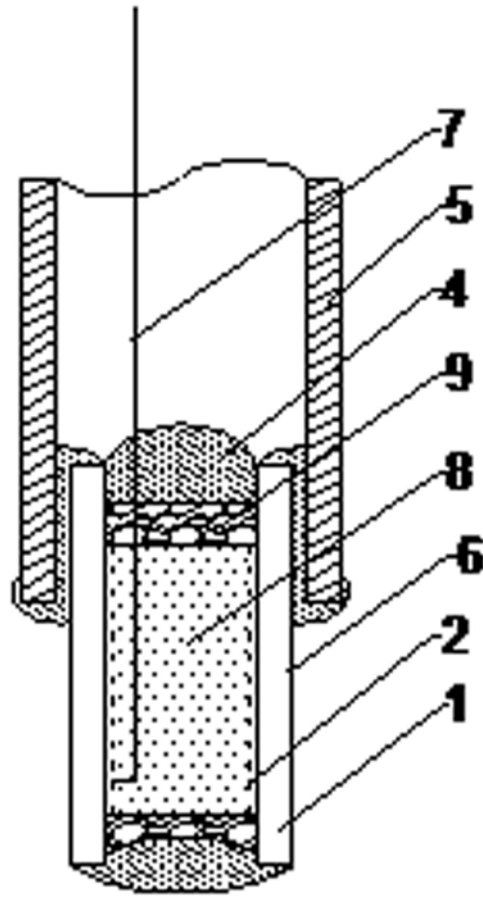


图 8

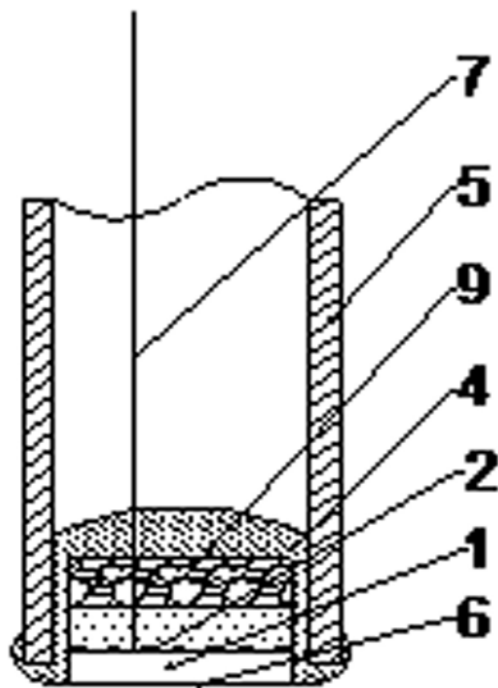


图 9