

冶金物理化学

研究方法

(修订版)

漫谈物理化学

计化卷



高等学校教学用书

冶金物理化学 研究方法

(修订版)

东北工学院 王常珍 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书
冶金物理化学研究方法
(修订版)

东北工学院 王常珍 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷89号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16印张 29 字数 694 千字

1982年7月第一版 1992年4月 第二版

1992年4月第四次印刷

印数86,501~87,501册

ISBN 7-5024-0951-3

TF·220 (课) 定价7.40元

前言

修订版前言

本书自1982年7月第一版问世以来，相继进行了两次重印，受到了广大读者的欢迎和鼓励，作者愿借此修订之机向广大读者致谢。

根据本书在使用过程中发现的不足之处和教学、科研发展的需要，在修订时做了必要的修改和补充。修改力求作到文字精炼，图示规范，删掉陈旧的内容和与其它书籍重复的内容并缩短篇幅；补充了一些新的和必需的内容，以提高本书的质量并方便广大读者。增写了“动力学研究”一章，以使本书更加全面。“表面张力和界面张力的测定”一章给出了坐滴法研究所需要的Bashforth和Adams计算表（1883年发表），以满足读者的需要。“电导率测定”一章增加了近代应用于固体电解质研究的交流频率响应阻抗谱法。其它各章也有相应的删减和补充。

书中除热力学研究和计算的有关部分外，其它章节的计量单位皆改用国家规定的法定计量单位制。这是因为许多热力学数据和图表，常涉及到气相标准态问题，所以仍采用大气压，以便于理解。必要时可以进行换算， $1\text{cal}=4.184\text{J}$ ， $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ 。

由于梁宁元先生已去世，所以第四章的修订工作由东北工学院车荫昌负责。第十四章修订工作改由北京科技大学（原北京钢铁学院）毛裕文负责。新增加的第十八章“动力学研究”由车荫昌编写。其它各章仍由原编者进行修订。全书由王常珍担任主编。

本书修订后肯定还会有不足之处，恳切希望广大读者提出宝贵意见。

编 者

1991年4月

前 言

冶金过程是一个物理化学变化过程，因此如欲改进现有的冶金过程并探索新的冶金过程，以确定最佳的工艺流程，必须进行冶金物理化学的研究。除此之外，材料科学的发展也要求对材料生产过程的物理化学规律及材料的物理化学本性进行深入细致的研究。为了适应上述要求，设立了“冶金物理化学研究方法”课程，并编写了该教材。

本书分两篇共十七章。第一篇介绍进行高温冶金物理化学研究所需的基本技术，包括高温获得、温度测量、实验室用耐火材料、气体净化、真空技术及放射性同位素的应用技术。第二篇介绍高温冶金物理化学研究的实验研究方法，包括量热、固体电解质原电池的原理及应用、化学平衡的研究、相平衡的研究、蒸气压、电导率、粘度、表面张力及界面张力、密度、扩散系数的测定以及夹杂物和物相分析。附录部分介绍了实验数据处理的方法。

本书是由东北工学院、北京钢铁学院及中南矿冶学院三校联合编写。参加编写的有：第一、十三章刘亮，第二章王魁汉，第三、九、十章及附录王常珍。第四章车荫昌、梁宁元，第五章彭情强，第六章及第十六章第三节韩其勇，第七章及第八章第九节崔传孟，第八章第一至第八节李福荣，第十一章梅显芝，第十二章于世谦，第十四章毛裕文、叶杏圃，第十五章毛裕文，第十六章第一、二节冀春霖，第十七章林勤。全书由王常珍担任主编。

本书在编写过程中，孙骆生、纪延瑞同志提出了宝贵意见；在定稿过程中，冀春霖、洪彦若、张圣弼、潘德惠同志对有关章节分别进行了审查，在此表示衷心地感谢。

这本书的内容涉及面很广，由于编者水平有限，肯定会有不少缺点和错误，欢迎广大读者提出宝贵意见。

编 者

1981年10月

实验

高温的获得 真空的获得 表面张力的测定

目 录

第一篇 高温冶金物理化学研究的基本技术	1
第一章 实验室的高温获得	1
第一节 获得高温的方法	1
第二节 电阻丝炉的结构与热平衡分析	2
第三节 电热体	4
第四节 耐火材料与保温材料	10
第五节 电阻丝炉设计	14
第六节 电阻炉制作	18
第七节 电阻炉的恒温带	20
第二章 温度测量方法	22
第一节 温标及温度的测量方法	22
第二节 热电偶	24
第三节 辐射温度计	45
第三章 实验室用耐火材料	51
第一节 耐火氧化物材料	51
第二节 内衬坩埚的制造	57
第三节 石墨和非氧化物耐火材料	58
第四节 高温体系热力学计算的自由能函数法	60
第四章 气体净化及气氛控制	62
第一节 气体的制备、保存和安全使用	62
第二节 气体净化的基本方法	64
第三节 常用气体净化剂	68
第四节 气体流量的测定	74
第五节 定组成混合气体的配制	75
第六节 关于装置中气体的置换问题	77
第五章 真空技术	79
第一节 概述	79
第二节 真空的获得	79
第三节 真空的测量	85
第四节 真空材料、真空附件、真空连接和真空清洁	89
第五节 真空检漏	90
第六章 放射性同位素应用技术	93

第一节	放射性同位素的基础知识	93
第二节	放射性的测量	101
第三节	使用放射性同位素的安全技术	111
第四节	放射性同位素在冶金物理化学研究中的应用	115

第二篇 高温冶金物理化学的实验研究方法 123

第七章 量热 123

第一节	基本概念及量热原理	123
第二节	量热计的分类及一般构造	126
第三节	量热计热当量的标定	130
第四节	外套等温法量热实验与热交换改正值的计算	132
第五节	温度控制及绝热条件的获得	135
第六节	量热误差来源	136
第七节	溶解热的测定	137
第八节	用弹式量热计测定燃烧热	138
第九节	热容的测定	140
第十节	混合热	143

第八章 固体电解质电池的原理及应用 145

第一节	固体电解质	145
第二节	氧化物固体电解质的制备	152
第三节	氧化物固体电解质电池的工作原理	154
第四节	氧化物固体电解质的电子导电	156
第五节	固体电解质氧电池的设计与使用	166
第六节	固体电解质氧浓差电池在工业上的应用	170
第七节	固体电解质氧电池在炼钢上的应用	172
第八节	固体电解质电池在冶金物理化学研究中的应用	179

第九章 化学平衡的研究 189

第一节	主要研究方法概述	190
第二节	化学平衡法有关实验技术讨论	194
第三节	化合物和熔体组元热力学数据的测定	220
第四节	高阶相互作用系数、热焓、熵相互作用系数	235
第五节	化学平衡法的测定误差	238

第十章 相平衡的研究 240

第一节	一般原理	240
第二节	热分析和示差热分析法	242
第三节	用静态法(淬冷法)研究相平衡	250
第四节	由热力学数据推测和校验相图	258
第五节	三元系相图的研究方法概述	267

✓ 第十一章	蒸气压	269
第一节	概述	269
第二节	用静态法测量蒸气压	270
第三节	用动态法测量蒸气压	273
✓ 第四节	克努森喷射-高温质谱仪联合法	286
✓ 第十二章	表面张力和界面张力的测定	297
第一节	表面张力和表面活性	297
第二节	接触角	299
第三节	表面张力的测定方法 <u>最大气泡法</u>	300
第四节	界面张力的测定方法	321
✓ 第十三章	冶金熔体粘度的测定 <u>粘度计、转子</u>	324
第一节	概述 <u>粘度与温度的关系</u>	324
第二节	粘度的测定方法	325
第三节	粘度的测定方法	327
第十四章	电导率测定	347
第一节	基本概念	347
第二节	测量电导率的方法原理	348
第三节	电导池和电导池常数	357
✓ 第四节	测量方法的选择和电导池的设计	359
✓ 第十五章	熔体密度的测定	365
第一节	<u>阿基米德法</u> <u>气泡最大压力法</u>	365
第二节	气泡最大压力法	368
第三节	其他测定方法	370
第十六章	扩散系数的测定	373
第一节	扩散系数	373
第二节	液态金属中扩散系数的实验测定方法	374
第三节	熔盐与熔渣中组元扩散系数的测定	395
第十七章	夹杂物及物相分析	402
第一节	概述	402
第二节	显微镜分析法	404
第三节	相提取及分离	412
第四节	电子显微镜及扫描电镜的应用	427
第五节	定量金相法	429
✓ 第十八章	动力学研究	431
第一节	概述	431
第二节	浓度分析法	432
第三节	重力法	433
第四节	静态法	437
第五节	动态法	440

第六节 电化学方法.....	441
附录 实验数据处理	445
第一节 实验误差.....	445
第二节 有效数字和计算规则.....	450
第三节 间接测量中的误差.....	451
第四节 实验结果的图示.....	453

第一篇 高温冶金物理化学研究的基本技术

第一章 实验室的高温获得

冶金物理化学的实验研究工作绝大多数都是在高温条件下进行，所以为了进行高温实验研究，必须掌握获得高温的基本知识，以便更好地使用和维护实验装置中的高温设备，使其发挥最好的性能与最大的效率。特别应该指出的，在冶金物理化学的实验研究中，往往是自制高温设备，这是由不同的实验内容的特殊性（非通用性）所决定的。因此，实验工作者除必须掌握获得高温的一般基础知识外，还应当具有一定的亲自动手设计制做简单高温设备的能力。

在高温冶金物理化学研究中，用得最多的高温设备是电阻炉，故在本章中将以它作重点加以介绍。

第一节 获得高温的方法

一般称获得高温的设备为高温炉。近代实验室使用的高温炉的能源几乎都是电力，而采用固体、气体及液体燃料为能源的高温炉虽然投资费用较少，且易于达到较高的温度，但燃烧后常产生有害气体，而且炉温难于精确控制，所以应用较少。

根据加热方式的不同，电炉可大致分为以下几类：

(1) 电阻炉：当电流流过导体时，因为导体存在电阻，于是产生焦耳热，就成为电阻炉的热源。一般供发热用的导体的电阻值是比较稳定的，如果在稳定电源作用下，并且具有稳定的散热条件，则电阻炉的温度是容易控制的。电阻炉设备简单、易于制做、温度性能好，故在实验室中用得最多。

(2) 感应炉：在线圈中放一导体，当线圈中通以交流电时，在导体中便被感应出电流，借助于导体的电阻而发热。若试料为绝缘体时，则必须通过发热体（导体）间接加热。感应加热时无电极接触，便于被加热体系密封与气氛控制，故实验室中也有较多使用。感应炉按其工作电源频率的不同有中频与高频之分，前者多用于工业熔炼，实验室多用高频炉，其电源频率为 $10\sim 100\text{kHz}$ 。 $1\sim 10\text{kW}$ 小功率高频炉一般采用电子管振荡式电源，而大功率感应炉多用高频发电机为电源，其频率在 10kHz 以下。供高频炉加热用的感应圈是中空铜管制成，管内通水冷却。

近年来，利用高频感应原理，发展成一种悬浮熔炼技术，它不仅能使导体试料加热熔化，而且使熔化后的试料在高频磁场作用下悬浮起来，这就为无坩埚熔炼创造了有利条

件，这种技术无疑对冶金物理化学研究及高纯金属制备具有重要意义。

(3) 电弧炉和等离子炉：电弧炉是利用电弧弧光为热源加热物体的，它广泛用于工业熔炼炉。在实验室中，为了熔化高熔点金属，偶而使用小型电弧炉。尽管电弧炉炉温很高，但其温度不均匀且难以控制。等离子炉是利用气体分子在电弧区高温（5000 K）作用下，离解为阳离子和自由电子而达到极高的温度（10000 K）。

(4) 电子束炉：利用电子束在强电场作用下射向阳极，由于电子束冲击的巨大能量，使阳极产生很高的温度。此种高温炉多用来在真空中熔化高熔点材料。在直流高压下，电子冲击会产生X光辐射，对人体有伤害作用，故一般不希望采用过高的电子加速电压。常用的加速电压为数千伏，电流为数百毫安。可通过改变灯丝电流而调整功率输出，故电子束炉比电弧炉的温度容易控制，但它仅适于局部加热和在真空条件下使用。

(5) 利用热辐射的加热设备：一般的高温炉，发热体与试料间的热传导是通过辐射和对流达到的。辐射加热方式的特点是使发热体与试料远离，便于在加热过程中对试料进行各种操作。由于热辐射的速度很快，又无通常炉体的热惰性，故辐射炉有利于试料的迅速加热和冷却。

冶金物理化学实验研究中应用的高温炉，应当具有下列特点：能达到足够高的温度，并有合适的温度分布；炉温易于测量与控制；炉体结构简单灵活，便于制做；炉膛易于密封与气氛调整。根据这些要求，目前用得最多的是电阻炉，其次是感应炉。

为了掌握电阻炉的特性，并能具有根据实验要求设计制做小型电阻炉的能力，本章将重点介绍有关电阻炉的知识。至于其他类型的高温炉，其工作原理均有专著介绍，设备都是定型产品，使用时按规程操作即可。

第二节 电阻丝炉的结构与热平衡分析

一、电阻丝炉结构

实验室经常使用的电阻丝炉有管式炉（立式或卧式）、坩埚炉和马福炉等，而用于实验研究的，主要是管式炉。管式炉炉体结构大同小异，图1-1是管式电阻丝炉结构示意图。

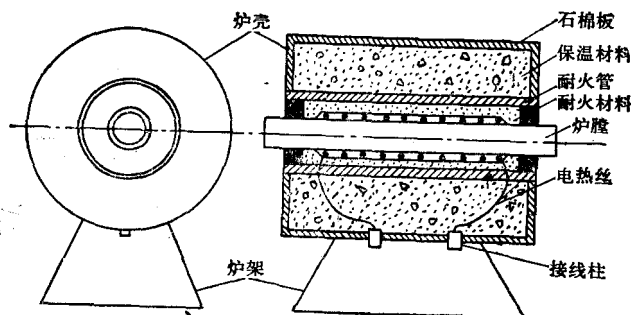


图 1-1 管式电阻丝炉结构示意图

管式电炉主要由电热体和绝热材料两部分组成。其中，电热体是用来将电能转换成热能，绝热材料起保温作用，以使炉膛达到要求的高温，并有一合适的温度分布。除此之外，

炉体还包括有炉管、炉架、炉壳和接线柱等。炉管是用以支承发热体和放置试料的，炉壳内放有绝热材料，炉架支持整个炉体重量，接线柱保证电源线与电热体安全连接。对于不同的实验要求，炉体还可能包括有密封系统、水冷系统等。

二、热平衡分析

电炉实际上是一个能量转换装置，即将电能转换成热能。当电流 I 流过具有电阻 R 的导体时，经过 τ 时间便可产生热量 Q 。

$$Q = 1.004 I^2 R \tau (J)$$

(1-1)

可见，通过控制 I 、 R 和 τ ，即可达到控制发热值的目的，这就是要合理地选用电热体、送电制度与通电时间。即使电热体能发出足够多的热量，而电炉能否达到足够的高温，这在很大程度上要由电炉的散热条件而定，即电炉的温度取决于炉子供热与散热条件的平衡。由此可见，炉子保温能力是十分重要的问题。

在电炉热平衡分析中，电热体的电热转换关系是简单而严格的，但对一台具体的电炉，其散热规律却是复杂的，很难通过理论分析得出合于实际的设计资料。下面仅就炉中两种基本散热方式——热传导和热辐射进行简要地分析，以建立炉体保温的基本概念。

设有一大的平板，其厚度为 d ，平板两面温差为 Δt ，平板材料的导热系数为 λ ，则在单位面积上，单位时间里两面之间流过的热量为 Q ：

$$Q = \frac{\lambda \Delta t}{d}$$

(1-2)

例如对非常多孔的耐火材料，若 $\lambda = 2 \times 10^{-3} \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ， $d = 5 \text{ cm}$ ， $\Delta t = 1000^\circ\text{C}$ ，则 $Q = 0.4 \text{ W/cm}^2$ 。对于圆筒型电炉，假如炉壳表面积为 10^3 cm^2 ，可视为上述的平板面积，若仍采用上述多孔耐火材料，则炉壳的散热功率为 400 W 。因此，对一保温层厚度为 5 cm 的小型电炉而言，欲使炉膛保持 1000°C ，有数百瓦的电力就足够了。

辐射传热也是一种重要的传热方式，在高温下尤为明显。由斯忒藩-玻尔兹曼黑体辐射定律知道：在绝对温度 T ，辐射率 ϵ ，表面积 S 的物体上，单位时间热辐射量为 E ：

$$E = \epsilon \sigma T^4 S$$

式中 σ 为斯忒藩-玻尔兹曼黑体辐射常数 ($5.67 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ K}^4$)。

设有两块无限广阔的大平面，平行放置，其温度分别为 T 与 T_0 ($T > T_0$)。两平面间单位时间、单位面积上辐射热量为 Q' ：

$$Q' = \frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \sigma (T^4 - T_0^4)$$

(1-3)

例如若 $T_0 = 300 \text{ K}$ ， $T = 1300 \text{ K}$ ， $\epsilon = 0.5$ ，则 $Q' = 5.4 \text{ W/cm}^2$ 。

将辐射热 Q' 与上述的传导热 Q 作一比较，尽管二平面间温差均为 1000°C ，但辐射热远大于传导热。也就是说，对上述小型电炉而言，如果不充填任何保温材料，则辐射热损失将比充填多孔保温材料的传导热损失大十余倍。由此可见，保温材料的保温作用是十分明显的。

在有些情况下（如真空电炉），不能引入保温材料，此时为防止辐射热损失，可在温度为 T 和 T_0 二板之间加入 N 层具有相同辐射率的热辐射屏，此时辐射热为不加屏时辐射热 Q' 的 $1/(N+1)$ 。当然实际电炉的散热并非为二平板间的辐射，故加热辐射屏数量与散热量并不一定成反比关系，需要作必要的修正。在使用中，辐射屏多以 $5 \sim 6$ 层为限。

12 16 17 18 19 20 3

为了更好地说明电炉的散热，下面介绍一计算示例。图1-2是一无限长圆筒型电炉的横断面， A 为发热体（表面辐射率 $\varepsilon=0.8$ ）， D 为常温炉壳（ $\varepsilon=0.5$ ）。图1-3是在下述三种情况下1cm长度发热体的供电功率与发热体到达温度的关系：（ a ）在 B 、 C 位置上放二个薄的热辐射板（ $\varepsilon=0.4$ ）；（ b_1 ）加一个以 B 为内径，以 C 为外径的厚氧化铝管（ $\varepsilon=0.4$ ， $\lambda=0.063\text{W/cm}\cdot^\circ\text{C}$ ）；（ b_2 ）把上述的氧化铝管改变成石墨管（ $\varepsilon=0.8$ ， $\lambda=0.84\text{W/cm}\cdot^\circ\text{C}$ ）。

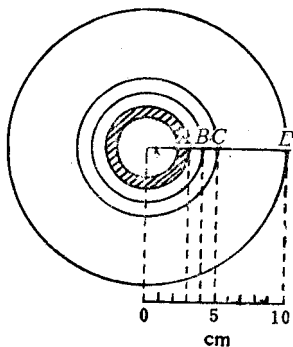


图 1-2 管式电炉断面图

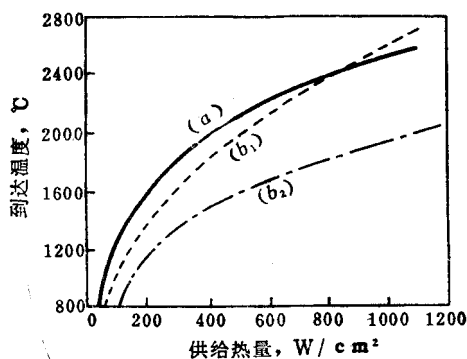


图 1-3 供电功率与达到温度的关系

实践经验表明，炉温高于 1000°C ，辐射热损失占主导地位，而低温时以传导热损失为主。据此便可在不同温度范围内采取不同的保温措施。应当指出，上述两种散热方式的讨论，仅是在一些理想假设条件下进行的，而不是电炉的实际情况，通过它有助于我们建立克服高温炉散热的正确概念，以便采取有效措施，得到希望的高温与理想的温度分布。

第三节 电 热 体

电热体是电阻炉的发热元件，合理选用电热体是电阻炉设计的重要内容。为了叙述方便，一般将电热体分为金属电热体与非金属电热体两大类。

一、金属电热体

1. Ni-Cr和Fe-Cr-Al合金电热体 Ni-Cr和Fe-Cr-Al合金电热体是在 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 高温范围内，在空气中使用最多的电热元件。这是因为它们具有抗氧化、价格便宜、易加工、电阻大和电阻温度系数小等特点。Ni-Cr和Fe-Cr-Al合金有较好的抗氧化性，在高温下由于空气的氧化能生成 Cr_2O_3 或 NiCrO_4 致密的氧化膜，能阻止空气对合金的进一步氧化。为了不使保护膜破坏，此种电热体不能在还原气氛中使用，此外还应尽量避免与碳、硫酸盐、水玻璃、石棉以及有色金属及其氧化物接触。电热体不应急剧地升降温，因为它会使致密的氧化膜产生裂纹以致脱落，起不到应有的保护作用。

Ni-Cr合金经高温使用后，只要没有过烧，仍然比较柔软。Fe-Cr-Al合金丝经高温使用后，因晶粒长大而变脆。温度越高、时间越长，脆化越严重。因此，高温用过的Fe-Cr-Al丝，不要拉伸和弯折，修理时要仔细，需要弯折时，可用喷灯加热至暗红色后再进行操作。

表1-1和表1-2列出国内外部分Ni-Cr、Fe-Cr-Al合金产品及其性能。表1-3列出国内

表 1-1 国产Ni-Cr, Fe-Cr-Al合金性能

合金种类	化 学 成 分 (wt, %)				比 重	20°C 比电阻 ($\Omega \cdot$ mm ² /m)	熔 点 (°C)	电 阻 温 度 系 数 (1/°C)	导 热 系 数 (W/ m·K)	热 膨 胀 系 数 (1/°C)	最 高 使 用 温 度 (°C)	常 温 加 工 性 能
	Cr	Al	Ni	Fe								
Cr25Al5	23.0~27.0	4.5~6.5	—	余量	7.1	1.45	1500	$(3 \sim 4) \times 10^{-5}$	16.7	15.0×10^{-6}	1200	有产生裂纹倾向
Cr17Al5	16.0~19.0	4.0~6.0	—	余量	7.2	1.30	1500	6×10^{-5}	16.7	15.5×10^{-6}	1000	同上
Cr13Al4	13.0~15.0	3.5~5.5	—	余量	7.4	1.26	1450	15×10^{-5}	16.7	16.5×10^{-6}	850	同上
Cr20Ni80	20.0~23.0	—	75.0~78.0	余量	8.4	1.11	1400	8.5×10^{-5}	16.7	14.0×10^{-6}	1100	良好
Cr15Ni60	15.0~18.0	—	55.0~61.0	余量	8.15	1.10	1390	14×10^{-5}	12.6	13.0×10^{-6}	1000	同上

表 1-2 国外高性能Ni-Cr, Fe-Cr-Al合金性能

种 类	名 称	主 要 化 学 成 分 (wt, %)						比 重	20°C 电 阻 率 ($\mu\Omega \cdot$ cm)	熔 点 (°C)	最 高 使 用 温 度 (°C)
		Ni	Cr	Al	Co	Ti	Fe				
Ni-Cr	Nichrome V(英国)	80	20	—	—	—	—	8.41	108	1400	1175
	NTK SN(日本)	80	20	—	—	—	—	8.41	108	1400	1200
Fe-Cr-Al	Kanthal Al(瑞典)	—	23	6	2	—	69	7.1	145	1510	1375
	Pyromax C(日本)	—	28	8	—	0.5	63	7.0	165	1490	1350
	Pyromax D(日本)	—	20	5	—	0.5	74	7.16	140	1500	1250
	NTK №30(日本)	—	>20	>4	<1	—	余量	7.20	142	—	1300

表 1-3 Ni-Cr, Fe-Cr-Al合金对气氛和耐火材料的稳定性

条 件		种 类	Cr25Al5	Cr17Al5	Cr13Al4	Cr20Ni80	Cr15Ni60
在 气 氛 中 特 性	含S, C-H化合物气氛中	耐 腐 蚀 性 强	同 左	同 左	同 左	易 腐 蚀	同 左
	N ₂	耐 腐 蚀 性 差	同 左	同 左	同 左	耐 蚀 性 强	同 左
	还原性气氛	稳 定 性 较 差	同 左	同 左	同 左	不 能 用	同 左
	氧化性气氛	适 宜	同 左	同 左	同 左	适 宜	同 左
	渗碳气氛	不 能 用	同 左	同 左	同 左	不 能 用	同 左
对 耐 火 材 料 稳 定 性	Al ₂ O ₃	1350°C以下不起作用				1200°C以下不起作用	
	BeO	同 上				同 上	
	MgO	同 上				同 上	
	ZrO ₂	同 上				同 上	
	ThO ₂	同 上				同 上	
	耐火砖	同 上				同 上	

表 1-4 Pt-Rh合金电热体性能

成 分 (wt, %)		熔 点	最 高 使 用 温 度
Pt	Rh	(°C)	(°C)
87	13	1850	1650
80	20	1900	1700
60	40	1950	1750

有-0.05, $\phi 60 \times 500$ (mm×mm), 工作温度 1100°C, 电压 220V, 功率 100W
中频炉工作时, 炉膛尺寸 300mm, 炉膛内温度 1100°C

部分产品的适用气氛和它对耐火材料的稳定性。

实验室用的Ni-Cr或Fe-Cr-Al电热体,大部分制成直径为0.5~3.0mm的丝状。电热丝一般绕在耐火炉管外侧,有的绕在特制炉膛的沟槽中。

2、Pt和Pt-Rh电热体 铂是贵金属,由于它的化学性能与电性能都很稳定,且易于加工,使用温度高,故在某些特殊场合下被用作电热体。铂的熔点为1769℃,高于1500℃时软化。铂在低于熔点温度的高温下,与氧形成中间的铂氧化物相,使铂丝细化损失。因此,一般建议在空气中铂的最高使用温度为1500℃,长时间安全使用温度低于1400℃,不能在 $P_{O_2} \geq 1$ 大气压(~ 0.1 MPa)下使用。

在高温下,铂几乎与所有的金属和非金属(P、S等)都能形成合金或化合物,故应避免接触。当有能被还原的化合物与还原性气氛共同存在时,对铂也是有害的。例如SiO₂与还原气氛共存时,在高温下形成气相SiO,所以,即使SiO₂与Pt无直接接触,也有可能生成Pt-Si化合物而使Pt遭到破坏。

通常绕在炉管外侧的Pt丝要用Al₂O₃粉覆盖,要求其中不含有Si和Fe的氧化物杂质。Pt丝长时间在高温下使用,会因晶粒长大而脆断。此外,Pt丝在高温下切忌与含H或C的气氛接触,否则使其中毒而导致使用寿命大为缩短。

Pt-Rh合金与Pt比较,具有更高的熔点与更高的使用温度(见表1-4)。随着Rh含量增加,合金最高使用温度也增高,但与此同时,合金的加工性能急剧恶化。

Pt和Pt-Rh合金的电阻率随温度的变化较Ni-Cr或Fe-Cr-Al合金更为显著,图1-4是Pt、Rh、Pt-Rh合金电阻率与温度的关系。Pt-Rh合金的使用条件与Pt基本一致,但在高温下,晶粒长大较Pt迟缓。Pt-Rh合金在高温下长时间使用,丝径会因Rh的挥发而变细,挥发金属附着于炉体较冷部位。Pt、Rh均为贵金属,使用后应回收。

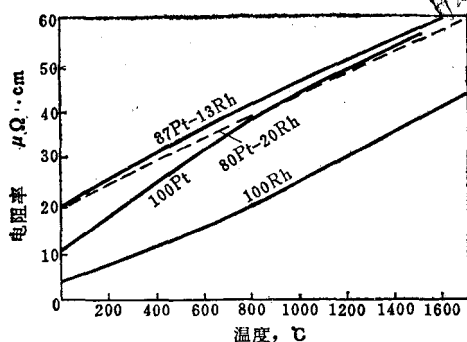


图 1-4 Pt、Rh、Pt-Rh合金电阻率与温度的关系

3. Mo、W、Ta电热体 为了获得更高的温度,在真空或适当气氛下,往往采用高熔点金属(Mo、W、Ta等)为电热体。它们的性能列于表1-5。

钨是金属中熔点最高的,很早就用于电光源做发光灯丝材料。钨的冷加工性能不太好,但还可制成细丝和薄片。钨在常温下很稳定,但在空气中加热便氧化成WO₃,它能与碱性氧化物生成钨酸盐。钨能同卤族元素直接化合。钨和碳、硅、硼在高温下共热,可生成相应的化合物。在空气或氧化剂存在时,钨溶解于熔碱中生成钨酸盐,并为热的

碱性水溶液腐蚀。钨微与酸起作用,但在氢氟酸和硝酸混合物中加热溶解很快。

为了获得2000℃以上的高温,常采用钨丝或钨棒为电热原件,使用气氛应为真空或经脱氧的氢气与惰性气体。

与钨比较,钼的密度小,价格便宜,加工性能好,广泛用作获得1600~1700℃高温的电热原件。钼有较高的蒸气压,故在高温下长时间使用,会因基体挥发而缩短电热元件的寿命。钼在高温下极易氧化生成MoO₃而挥发,因此,气氛中的氧应尽量去除。对钼丝炉、

表 1-5 Mo, W, Ta电热体性能

材 料	密 度 (g/cm ³)	熔 点 (°C)	蒸气压为 10 ⁻³ Pa 的温度 (°C)	电 阻 率 (μΩ·cm)				最高使用 温度 (°C)	使 用 气 氛
				25°C	1000°C	1500°C	2000°C		
Mo	10.2	2160	1923	5.2	31	46	62	2100	真空, H ₂ , 惰性气体
W	19.3	3410	2554	5.5	33	48	65	2500	真空, H ₂ , 惰性气体
Ta	16.6	2996	2407	12.4	54	71	—	2000	真空, 惰性气体

表 1-6 Mo、W、Ta的稳定性

条 件	种 类	Mo	W	Ta
与耐火 氧化物反应 的温度	石 墨	1200°C以上很快形成 碳化物	1400°C以上很快形成 碳化物	1000°C以上很快形成 碳化物
	Al ₂ O ₃	1900°C以上	1900°C以上	1900°C以上
	BeO	1900°C以上	2000°C以上	1600°C以上
	MgO	1800°C以上	2000°C以上	1800°C以上
	ZrO ₂	1900°C以上	1600°C以上	1600°C以上
	ThO ₂	1900°C以上	2200°C以上	1900°C以上
对于炉 内不同气 氛的稳定 性	干燥氢气	熔点以下稳定	熔点以下稳定	在400°C~800°C间形 成氢化物
	湿氢气	1400°C以下稳定	1400°C以下稳定	450°C开始形成氢化物
	裂化氢(干)	熔点以下稳定	熔点以下稳定	400°C以上形成氮及 氢化物
	水煤气及发生炉煤气 燃烧产物	1200°C以上表面有碳 化作用	1300°C以上表面有碳 化作用	形成碳、氮及氢化 物, 表面变脆
	惰性气体(Ar, He)	熔点以下稳定	熔点以下稳定	熔点以下稳定
	1Pa以下真空	1700°C以下稳定	2000°C以下稳定	与残存气体作用变脆
	10 ⁻² Pa以下真空 在空气或含氧气体中	1800°C以上强烈挥发 400~500°C以上氧化, 800°C开始挥发	2400°C以上强烈挥发 500°C以上氧化, 1200°C 以上挥发	2200°C以上强烈挥发 500°C以上形成氧化物 及氮化物
不同温 度蒸发速 度 (mg/ cm ² ·h)	1530°C	3.1 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻¹⁰	—
	1730°C	3.6 × 10 ⁻²	5.3 × 10 ⁻⁸	5.9 × 10 ⁻⁴
	1930°C	180	7.5 × 10 ⁻⁶	3.5 × 10 ⁻⁴
	2130°C	已超过应用范围	4.6 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻²
	2330°C		1.4 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻¹
	2530°C		2.7 × 10 ⁻¹	2.5
加 工 性 能		很 好	好	颇 好

一般采用经除氧后的H₂或H₂+N₂为保护气氛, 后者应用较多, 因为它比较安全, 且在实验室中容易获得。实验室中用氨分解制取H₂+N₂是按下式进行的: 2NH₃=N₂+3H₂。此反应在650~700°C有催化剂时即可进行。催化剂可用铁屑。

实验室中的钼丝炉, 是将钼丝直接绕在刚玉(Al₂O₃)炉管上的, 因为刚玉管高于1900°C会软化, 故钼丝炉所能达到的最高温度受炉管限制。钼丝炉一般要求有足够缓慢的升降温速度, 这主要是为了保护刚玉炉管不被炸裂, 因其抗急冷急热性差。

钽不能在氢气中使用, 因为它能吸收氢而使性能变坏。钽比钼熔点高, 比钨加工性能好, 在真空或惰性气氛中稳定, 所以作为获得高温的电热体也得到一定的应用, 但价格较

贵是其不足之处。表1-6给出了Mo、W、Ta在各种条件下的稳定性。

二、非金属电热体

1. 碳化硅 (SiC) 电热体 碳化硅电热体是由SiC粉加粘结剂成型后烧结而成。质量优良的碳化硅电热体在空气中可使用到1600℃，一般使用到1450℃左右，它是一种比较理想的高温电热材料。碳化硅电热体通常制成棒状和管状，故也叫硅碳棒和硅碳管，如图1-5所示。

硅碳棒有不同规格，它可以灵活地布置在炉膛内需要的位置上，它的两个接线端露于炉外。使用硅碳棒的缺点是炉内温度场不够均匀，并且各支硅碳棒电阻匹配困难。

硅碳管是直接把SiC制成管状发热体，故温度场比较均匀。目前国产硅碳管最大直径为100mm。硅碳管有无螺纹、单螺纹和双螺纹之分。为了减少SiC电热体接线电阻，在接线端喷镀一层金属铝，电极卡头用镍或不锈钢片制成。在安装SiC电热体时，切忌使发热部位与其他物体相接触，以免高温下互相作用。SiC电热体有良好的耐急冷急热性能。

SiC电热体的电阻率与温度的关系见图1-6。在800℃左右，电阻率出现最低点，说明SiC在低温区呈半导体特性，而在高温区呈金属特性。因此，高温时炉温控制不困难，因为随炉温升高而元件电阻增大，具有自动限流作用。室温时元件电阻很大，需要较高的启动电压才行。但应注意，启动通电后由于炉温升高（800℃前元件电阻下降），电流有自动增加的趋势。

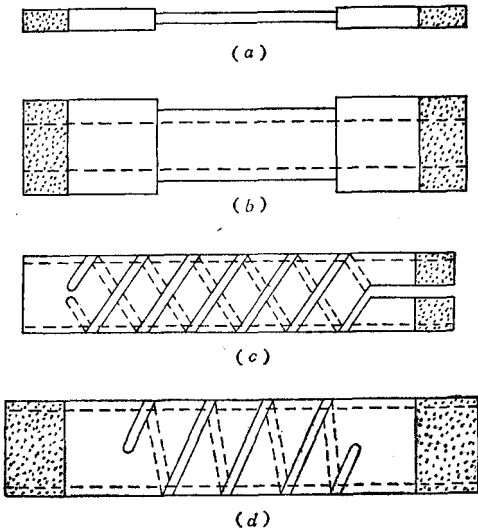


图 1-5 SiC发热体

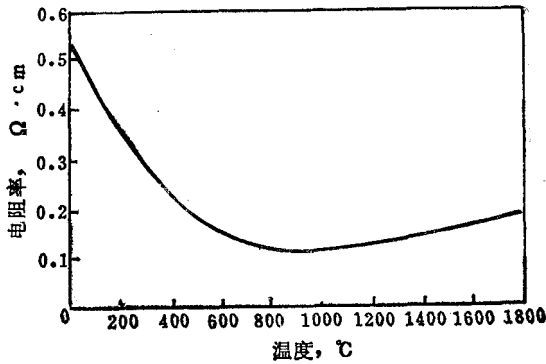


图 1-6 SiC发热体的电阻率与温度的关系

SiC电热体在使用过程中电阻率缓慢增大的现象叫“老化”。这种老化现象在高温时尤为严重。SiC的老化是电热体氧化的结果，在空气中使用温度过高，或空气中水气含量很多时，都可使SiC老化加速。但在CO气氛中，SiC发热体能使用到1800℃。SiC发热体不能在真空下与氢气氛中使用。老化后的SiC发热体仍可勉强使用，但应提升工作电压并注意安全。一般认为，SiC发热体有效寿命结束在其常温下电阻值为初始值二倍的时候。

2. 碳质电热体 石墨或碳质电热体具有良好的耐急冷急热性，至少在2500℃以前，其机械强度随温度升高而增大。它的电阻率随温度变化不大，加工性能良好，使用温度极高，