

陈肇友

耐火材料

论文选

冶金工业出版社

991315

陈肇友耐火材料 论 文 选

蒋明学 李 勇 主编

北 京
冶金工业出版社
1998

内 容 简 介

本书从陈肇友教授发表的一些论文中,精选出有关钢铁和有色冶金用耐火材料的文章。特别是含碳耐火材料、含 Cr_2O_3 耐火材料、 MgO-CaO 系材料、镁铬材料、熔融石英陶瓷、碳化硅质耐火材料等方面的论文。这些论文介绍了耐火材料的一些基础研究与应用,从化学热力学、相图、动力学、抗腐蚀介质侵蚀与渗透、抗热剥落与结构剥落、高温强度、化学组成与组织结构等方面深入浅出地进行了分析与阐述。该书对广大从事耐火材料及金属火法冶炼研究、生产与使用的科技工作者及大专院校学生、研究生、教师很有实际用处与参考价值。

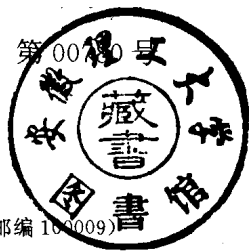
图书在版编目(CIP)数据

陈肇友耐火材料论文选/蒋明学等编. —北京:冶金工业出版社, 1998. 6

ISBN 7-5024-2152-1

I. 高… II. ①陈… ②蒋… III. 非金属材料:无机材料:高温材料-文集 IV. TB321-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 001600 号



出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 章秀珍 美术编辑 李 心 责任校对 侯 瑁

北京市梨园彩印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998 年 6 月第 1 版, 1998 年 6 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 17.75 印张; 474 千字; 558 页; 1—1380 册

30.00 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 言

陈肇友教授 1951 年毕业于北京清华大学,是我国著名的耐火材料专家,在耐火材料界享有崇高的威望。

1951 年后,他在东北工学院(现东北大学)从事冶金物理化学教学与研究,并与同事合作编著了冶金类高等院校用《物理化学》、《冶金原理》等书。1965 年后,他在冶金部洛阳耐火材料研究所(现冶金部洛阳耐火材料研究院)从事耐火材料的研究、开发工作。在该院工作期间,他成功地研制了我国浇钢用滑动水口、板坯连铸用熔融石英陶瓷浸入式水口以及铝碳质浸入式水口,为我国浇钢系统的重大改革与连续铸钢的发展做出了卓越贡献。70 年代末至今,陈肇友教授在高温腐蚀介质对耐火材料的侵蚀、炉外精炼用耐火材料(镁钙、镁铬、镁碳与镁钙碳材料)、有色金属用耐火材料等领域进行了一系列深入探索,有专利三项,并卓有成效地将热力学和相图等应用于耐火材料的研究、开发与使用,为我国耐火材料基础科学的研究和发展做出了积极贡献。

陈肇友教授在出科研成果的同时,也非常重视培养人才,他是我国四所高等院校的兼职教授。他的学生、硕士生与博士生在我国钢铁、有色金属与耐火材料等行业发挥着骨干作用。

现从陈肇友教授发表的一些论文中精选出有关钢铁工业与有色金属火法冶炼(铜、镍、铅、锌、铝)用耐火材料,如含碳耐火材料、含 Cr_2O_3 耐火材料、 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 系材料、镁铬材料、AZS 材料、熔融石英陶瓷、碳化硅质耐火材料等方面的论文汇集成册,以飨读者。这些论文介绍了耐火材料基础理论的一些应用与研究;从化学热力学、相图、动力学、抗腐蚀介质侵蚀与渗透、抗热剥落与结构剥落、高温强度、化学组成与组织结构等方面对耐火材料的研制、开发与使用进行了分析和阐述。

本书在编辑过程中,陈肇友教授对所有论文都亲自审阅,对

个别论文进行了适当增删。

我们认为,这本书对广大从事耐火材料和金属火法冶炼研究、生产与使用的工作者及大中专学生、研究生、教师,是具有实用与参考价值的书。

蒋明学 李 勇

1997. 10

目 录

氧化物酸碱性强弱与复合氧化物的生成自由能·····	(1)
含碳耐火材料中添加剂的热力学行为·····	(14)
热力学在耐火材料新近开发中的应用·····	(23)
在炼钢炉内镁质含碳层氧压的计算·····	(34)
含碳耐火材料在炼铜、炼镍转炉中使用效果	
不理想的原因分析·····	(38)
含碳耐火材料的电化学侵蚀·····	(40)
耐火材料抗热震性的预测与评定·····	(50)
固体溶解动力学及其在耐火材料中的应用·····	(70)
熔融石英陶瓷·····	(86)
连铸锰钢用浸入式水口材质的探讨	
——锰钢与耐火材料的相互作用·····	(103)
炉渣对氧气转炉炉衬的侵蚀·····	(129)
氧气转炉渣对 MgO-CaO 系材料的侵蚀·····	(155)
转炉渣中钒、钛、铝氧化物对 MgO-CaO 材料	
的侵蚀影响·····	(175)
从相图剖析炉渣对 MgO-CaO 系材料的侵蚀·····	(188)
从相图剖析炉外精炼渣对 MgO-CaO 系材料的侵蚀·····	(202)
MgO-CaO 和镁铬耐火材料在炉外精炼渣中的	
溶解动力学·····	(214)
炉渣在耐火材料中的等温渗透·····	(238)
含 Al_2O_3 和 CaF_2 炉外精炼渣在镁白云石耐火	
材料中的渗透·····	(246)
镁铬材料与炉外精炼渣的相互作用·····	(255)
Cr_2O_3 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣	
中的溶蚀·····	(264)

Al ₂ O ₃ 含量不同的镁铬耐火材料在炉外精炼渣	
中的溶蚀·····	(281)
镁铬耐火材料在不同 CaF ₂ 含量的炉外精炼渣	
中的溶蚀·····	(289)
提高AOD、VOD 镁铬或镁白云石炉衬寿命的途径 ·····	(297)
MgO-CaO-C 系材料在高温真空下的行为 ·····	(313)
添加剂对高温真空下镁碳材料内反应的影响·····	(322)
高温真空下镁碳材料内的反应动力学·····	(337)
Al 与 Si 添加剂对 Al ₂ O ₃ -C 材料抗保护渣侵蚀的影响 ·····	(345)
含碳制品中 β-SiC 与 Al ₄ C ₃ 的形成反应 ·····	(354)
Al 和 Si 添加剂提高含碳材料强度机理的研究 ·····	(364)
添加剂在 Al ₂ O ₃ -C 制品氧化过程中堵塞气孔的机理·····	(373)
Cr ₂ O ₃ 在耐火材料中的行为 ·····	(382)
Cr ₂ O ₃ 对耐火材料性能的影响 ·····	(401)
炼铜、炼镍炉用耐火材料的选择与发展·····	(416)
炼镍转炉风口用耐火材料的研制与使用·····	(435)
混合稀土氧化物与 Fe ₂ O ₃ 对白云石烧结性能和	
抗水化性能的影响·····	(458)
稀土氧化物对白云石烧结与抗水化性的影响·····	(469)
用特级矾土与锆英石砂制烧结 AZS 熟料及烧	
成试样的研究·····	(481)
稀土氧化物和 SiO ₂ 对 AZS-40 烧结及显微结构的影响 ···	(491)
从相图解析干式捣打料·····	(502)
TiN 陶瓷 ·····	(516)
铅锌火法冶炼用耐火材料	
——碳化硅质耐火材料·····	(521)
炼铝工业用耐火材料及其发展动向·····	(533)
钢铁工业用耐火材料的发展动向·····	(542)

氧化物酸碱性强弱与复合氧化物的生成自由能

陈肇友

(冶金工业部洛阳耐火材料研究院)

1 引言

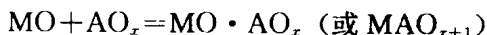
在耐火材料、冶金炉渣与玻璃陶瓷工业中,人们早就使用了“酸性氧化物”与“碱性氧化物”这些术语,并用氧化物的酸碱性来解释所观察到的现象和反应。由于酸碱性这一概念甚为有用,又易理解,也就引起了人们的注意与兴趣。

A. 迪茨尔 (Dietzel)⁽¹⁾、孙观汉^(2,3)以及 H. 弗勒德 (Flood) 等⁽⁴⁾曾分别从阳离子与氧离子的静电引力、氧化物供给电子对与接受电子对、碳酸盐或硫酸盐分解反应的自由能来研究讨论过氧化物酸碱性的。迪茨尔把各种氧化物都看成是纯粹的离子键化合物,这与实际不甚相符。弗勒德等提出的氧化物酸碱性强弱次序中,缺少常用的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等许多两性氧化物,也缺少碱性强的 Na_2O 与 K_2O 等氧化物。

本文从氧化物形成二元复合氧化物(含氧酸盐)时的生成自由能大小,来探讨氧化物酸碱性的强弱,绘制出了由氧化物生成硅酸盐、钙盐的生成自由能与温度关系图,根据自由能图排列了常用氧化物的酸碱性强弱次序,并尝试将这些图与次序应用于耐火材料以及炉渣的反应中。

2 由氧化物生成复合氧化物的标准生成自由能图与氧化物酸碱性强弱次序

由氧化物生成复合氧化物(含氧酸盐)的反应:



可视为碱性氧化物 (MO) 与酸性氧化物 (AO_x) 生成盐 (MAO_{x+1}) 的反应, 即:



碱可以是固体或液体, 酸可以是固体、液体或气体。

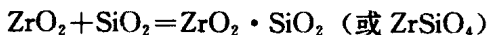
在标准条件下, 上述反应进行的热力学条件为标准自由能变化 (ΔG°) 小于零。 ΔG° 负值越大, 由氧化物生成复合氧化物的趋势越大。我们知道, 两个氧化物的酸碱性相差越大, 其生成盐的趋势也越大。对于同一种酸性氧化物来说, 碱性越强的氧化物, 越容易与其形成复合氧化物, 其反应自由能 ΔG° 负值应越大。反之, 对于同一种碱性氧化物来说, 酸性越强的氧化物, 越容易与其形成复合氧化物, 其 ΔG° 负值也应越大。因此, 若以某一氧化物为参比标准, 根据它与各种氧化物生成复合氧化物 (含氧酸盐) 的自由能 ΔG° 的大小, 我们可以确定出各种氧化物的碱性或酸性强弱次序。

对于高温下的耐火材料、冶金炉渣与玻璃熔体来说, 自然以 SiO_2 或 CaO 作为参比标准较为合适。为此, 作者根据已有数据或经过计算, 绘制出了由各种氧化物生成硅酸盐和钙盐时的生成自由能 ΔG° 与温度的关系图。如图 1、图 2 所示。

由于有些氧化物如 V_2O_5 尚缺生成钙盐或硅酸盐的热力学数据, 为了大致确定这些氧化物在酸碱性强弱次序中的位置, 还绘制出了对耐火材料有用的镁盐、铁盐与铬酸盐的生成自由能与温度的关系图, 如图 3、图 4 所示。

一些复合氧化物的生成自由能与温度关系线的来源如下:

(1) 锆英石生成反应:



其 $\Delta G^\circ_{298} = -21.6 \text{ kJ/mol}$ (-5155 cal/mol), 是根据文献 [5] 所列数据计算出的。由 ZrO_2 - SiO_2 系相图^[6]知, ZrSiO_4 高于 1677°C (1950K) 时要分解为 ZrO_2 与 SiO_2 。因此上述反应在 1677°C 时的 ΔG° 应为零。由 ΔG°_{298} 与 ΔG°_{1950} 值即可绘制出由氧化物生成锆英石的生成自由能与温度的关系。

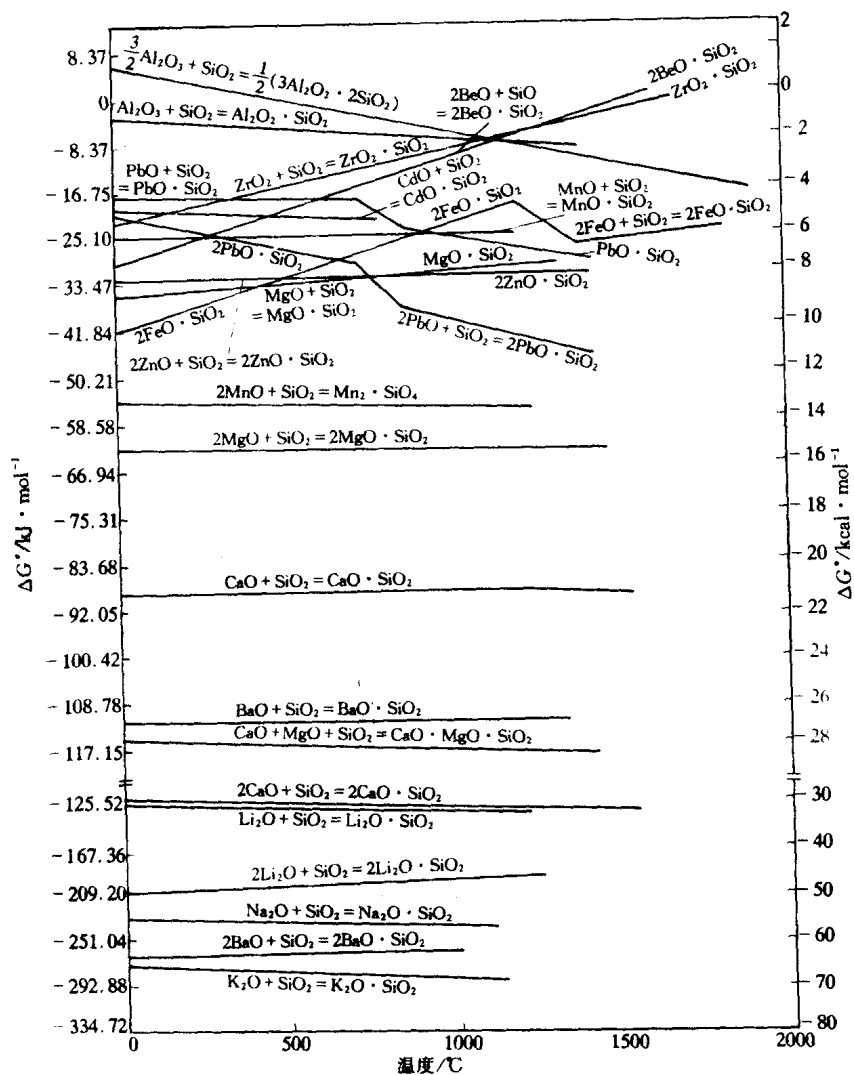


图1 由氧化物生成硅酸盐的标准自由能与温度的关系

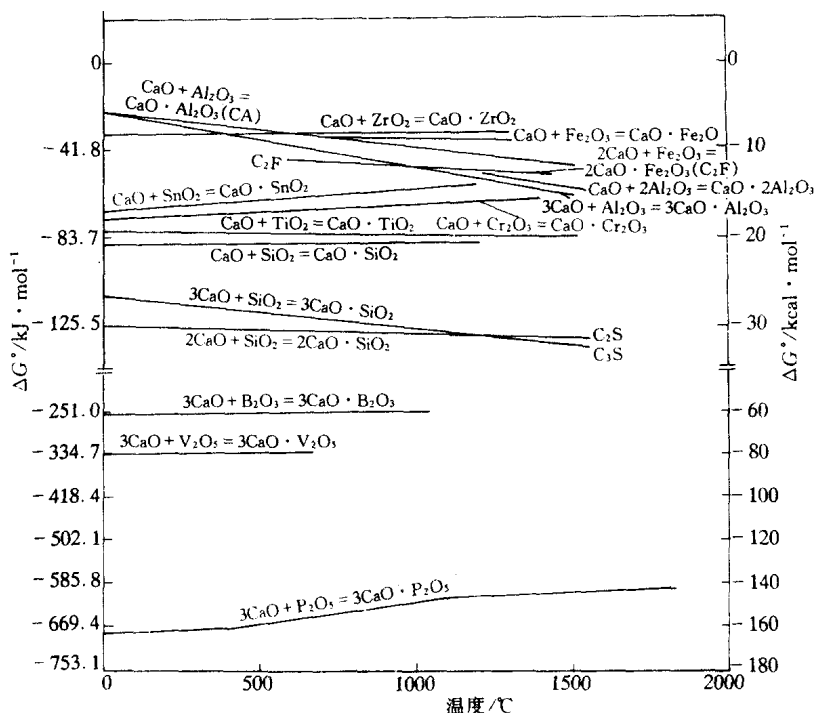
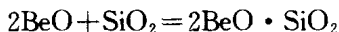


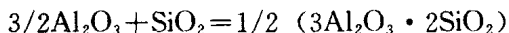
图 2 由氧化物生成钙盐的标准生成自由能与温度的关系

(2) 反应:



其 $\Delta G^\circ_{298} = -29.9 \text{ kJ/mol}$ (-7154 cal/mol) 是由文献〔7〕所列数据算出的。由 BeO-SiO₂ 系相图⁽⁸⁾知, $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ 高于 1560°C 时要分解为 BeO 与 SiO₂。因此在 1560°C 时, 其 ΔG° 应等于零。

(3) 莫来石生成反应:



该反应的 $\Delta G^\circ_{298} = 5.9 \text{ kJ/mol}$ (1420 cal/mol), 是根据 $\Delta H^\circ_{298} = 8.6 \text{ kJ/mol}$ (2050 cal/mol)⁽⁵⁾ 以及莫来石、SiO₂ 与 Al₂O₃ 的绝对熵值 60.8 、 9.91 与 $50 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ($12.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$) 计算出的。

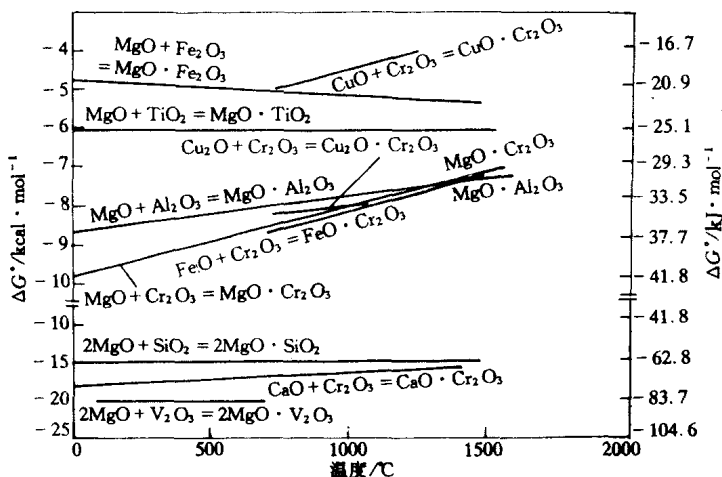


图 3 由氧化物生成镁盐或铬酸盐的标准生成自由能与温度的关系

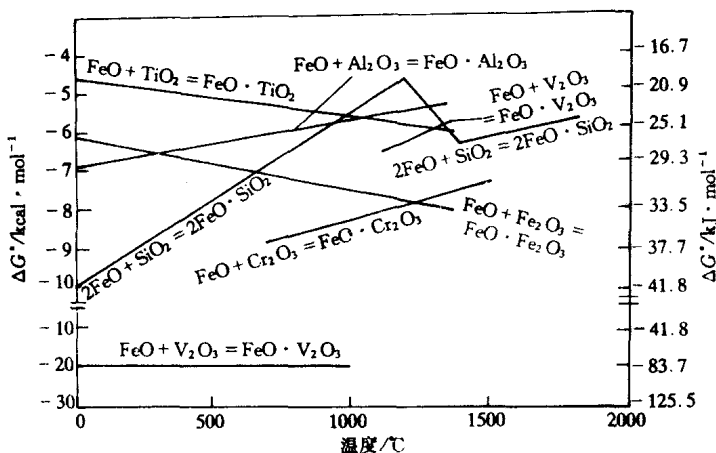
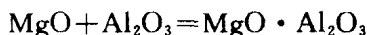


图 4 由氧化物生成铁盐的标准生成自由能与温度的关系

而 1550°C 时的 $\Delta G^\circ = -11.7 \text{ kJ/mol}$ (-2800 cal/mol), 用的是 R. H. 赖因 (Rein) 与 J. 奇普曼 (Chipman)⁽⁹⁾ 的数据。由此得到

的 ΔG° 与温度关系线与 T. 罗森维斯特 (Rosenqvist)^[10] 所得出的十分一致。

(4) 反应:

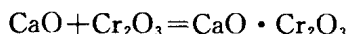


其 $\Delta G^\circ_{298} = -36.3 \text{ kJ/mol}$ (-8680 cal/mol), 是由文献 [5] 所列数据算出的。1000℃ 时的 $\Delta G^\circ = -35.1 \text{ kJ/mol}$ (-8400 cal/mol), 来自文献 [11]。而 1600℃ 时的 $\Delta G^\circ = -30.6 \text{ kJ/mol}$ (-7310 cal/mol), 是用文献 [9] 中的数据。

(5) 由氧化物生成 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的 ΔG° 与温度的关系线, 是根据文献 [7] 所列生成热、绝对熵值与热容等数据算出。

由氧化物生成 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 的 ΔG° 与温度关系线, 则是按文献 [12] 所列数据算出。

(6) 反应:



现在尚无生成热数据。作者采用了陈念贻^[13] 改进过的近似计算方法, 计算结果为: $\Delta H^\circ_{298} = -76.4 \text{ kJ/mol}$ (-18250 cal/mol)。然后采用最近 И. А. Кантеева^[14] 提出的铬酸钙绝对熵值以及热容与温度关系式, 即 $S^\circ_{298} = 118.6 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$ ($28.35 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$), $c_p = 32.39 + 11.0 \times 10^{-3}$ 等, 算出上反应在 298 与 1273K 时的 ΔG° 分别为: -75.5 (-18050) 与 -69.0 kJ/mol (-16510 cal/mol)。

(7) 反应:

$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), 其 $\Delta G^\circ_{298} = -115.3 \text{ kJ}$ (-27560 cal), 是由文献 [5] 所列数据算出。从 CaO-SiO_2 系相图^[8] 知, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 在低于 1250℃ 时将分解为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 CaO 。因此, 由氧化物生成 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的生成自由能与温度关系线在 1250℃ 时应与生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的关系线相交。由此即可得到如图 2 中所示的关系线。

(8) 反应:



〔5〕所列数据算出的： $\Delta H_{298}^{\circ} = -115.4 \text{ kJ/mol}$ (-27600 cal/mol)， $\Delta S_{298}^{\circ} = 2.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ($0.55 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)， $\Delta G_{298}^{\circ} = -116.1 \text{ kJ/mol}$ (-27760 cal/mol)。然后用文献〔12〕所列热容关系式，算出 1273K 时 $\Delta G^{\circ} = -116.8 \text{ kJ/mol}$ (-27910 cal/mol)。

其他一些复合氧化物的生成自由能与温度关系线的来源或计算也依据有关资料^①。

从图 1、图 2、图 3 与图 4 可以看出，温度对氧化物生成复合氧化物的自由能是有影响的，特别是对有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 BeO 与 FeO 参加的反应影响较大。

从图 1 所示各种氧化物生成硅酸盐的标准自由能变化的大小，可以排列出在不同温度时氧化物的酸碱性强弱次序。例如在 1000℃ 时，从偏硅酸盐可排列出：

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CdO 、 PbO 、 MnO 、 CaO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ；

从正硅酸盐可排列出：

BeO 、 FeO 、 ZnO 、 PbO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Li_2O ；

综合以上次序得：

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 BeO 、 FeO 、 ZnO 、 CdO 、 PbO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 。

类似的，从图 2 可以排列出下列氧化物酸碱性强弱次序，在 1000℃ 时为：

P_2O_5 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 。

从图 1～图 4 可以看出，以不同氧化物作为衡量酸碱性强弱

① $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$ ， $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$ ， $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$ ， $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$ ， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$ ， $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2^{[5]}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2^{[10]}$ ， $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2^{[10]}$ ， $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2^{[10]}$ ， $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5^{[10]}$ ， $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{[9,10]}$ ， $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3^{[9,10]}$ ， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{[9,10]}$ ， $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$ ， $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$ ， $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$ ， $\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$ ， $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2^{[15]}$ ， $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$ ， $2\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$ ， $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2^{[16]}$ ， $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$ ， $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5^{[16]}$ ， $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$ ， $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[16]}$ ， $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[16]}$ ， $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[17]}$ ， $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2^{[17]}$ ， $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2^{[16,17]}$ ， $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3^{[5,10]}$ ， $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[11,16]}$ ， $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3^{[11,16]}$ ， $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{[5,11]}$ ， $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^{[11]}$ ， $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3^{[18]}$ ， $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2^{[19]}$ 。

的参比标准时，氧化物酸碱性强弱次序也将有所不同。其中特别是两性氧化物的次序改变较大。

由于目前从实验测定氧化物生成复合氧化物的生成热或自由能时，一般误差较大，约在 $\pm 6.28\text{kJ}$ ($\pm 1500\text{cal}$)。而两性氧化物与其他氧化物生成复合氧化物时的生成热或自由能又不甚大（指绝对值）。因此，实验误差可能掩盖两性氧化物酸碱性强弱的真实次序。鉴于这一原因，对于两性氧化物，在排列酸碱性强弱次序时，还参考了它们之间形成复合氧化物的实际情况。例如，从资料已知：

(1) ZrO_2 与 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 不生成化合物，表明 ZrO_2 的酸碱性与 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 相近。

(2) SiO_2 与 TiO_2 、 Cr_2O_3 或 Fe_2O_3 不生成化合物，而与 Al_2O_3 或 ZrO_2 生成化合物，表明 TiO_2 、 Cr_2O_3 与 Fe_2O_3 的酸性较 Al_2O_3 和 ZrO_2 强。

(3) Fe_2O_3 与 Al_2O_3 生成化合物，表明 Fe_2O_3 的酸性较 Al_2O_3 大。 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 不生成化合物，表明 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 的酸性靠近。

(4) TiO_2 与 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 或 ZrO_2 生成化合物，表明 TiO_2 的酸性较 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 与 ZrO_2 都强。

从以上实际情况看，这几个氧化物的酸碱性强弱次序似乎是：
 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2

此外，从图 4 可以看出， V_2O_3 的酸性（或碱性）大致在 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 之间。而从铬酸盐（图 3）看， Cu_2O 与 CuO 的碱性较 FeO 与 MgO 弱。

综上所述，氧化物的酸性或碱性的强弱次序排列如下：

碱性增强 $\longrightarrow$

P_2O_5 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 、 V_2O_3 、 Al_2O_3 、
 ZrO_2 、 BeO 、 CuO 、 Cu_2O 、 FeO 、 ZnO 、 CdO 、 PbO 、 MnO 、 MgO 、
 CaO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 。

应该指出，在这一酸碱性强弱次序中，有的氧化物虽然彼此

靠近(例如 MgO 与 CaO)，但从其生成硅酸盐的标准自由能变化与温度的关系图看，其位置却是相差较远，即它们的碱性还是相差较大的。

为了比较不同研究者所得出的结果，表 1 中同时列有本文所得出的次序以及根据静电引力⁽¹⁾、碳酸盐或硫酸盐分解反应⁽⁴⁾所得出的氧化物酸碱性强弱次序。

表 1 不同研究者所得出的氧化物酸碱性强弱次序

本文所得出的次序 (1000℃)	按阳离子与氧离子 静电引力大小得出 的次序 ⁽¹⁾	按碳酸盐分解反应 得出的次序 ⁽⁴⁾	按硫酸盐分解反应 得出的次序 ⁽⁴⁾
P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	⋮
V_2O_5	SiO_2	B_2O_3	⋮
B_2O_3	V_2O_5	SiO_2	⋮
SiO_2	B_2O_3	TiO_2	⋮
TiO_2	TiO_2	⋮	⋮
Fe_2O_3	SnO_2	⋮	⋮
Cr_2O_3	Al_2O_3	⋮	⋮
SnO_2	Cr_2O_3	⋮	⋮
V_2O_3	Fe_2O_3	⋮	⋮
Al_2O_3	ZrO_2	⋮	⋮
ZrO_2	BeO	FeO	BeO
BeO	CeO_2	ZnO	Fe_2O_3
CuO	MgO	CoO	CuO
Cu_2O	ZnO	Ag_2O	CoO
FeO	CuO	MnO	NiO
ZnO	FeO	MgO	ZnO
CdO	MnO	CdO	CdO
PbO	CaO	PbO	MnO
MnO	BaO	CaO	Ag_2O
MgO	Li_2O	Li_2O	MgO
CaO	Cu_2O	BaO	PbO
BaO	Na_2O		CaO
Li_2O	K_2O		Li_2O
Na_2O	Cs_2O		BaO
K_2O			

从表 1 看，本文所列氧化物酸碱性强弱次序较其他研究者所
列次序更符合耐火材料、冶金炉渣与玻璃生产中的实际情况。

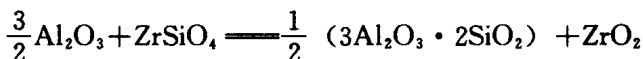
3 复合氧化物标准生成自由能图与氧化物酸碱性强弱次序的用处

从氧化物酸碱性强弱次序可以看出，酸碱性相差较大的氧化物，一般都将生成复合氧化物，酸碱性相近的两个氧化物一般将形成固溶体或形成低共熔物。

由于酸性最强的氧化物总是先和碱性最强的氧化物反应，然后再和碱性稍次的氧化物反应；以及碱性最强的氧化物总是先和酸性最强的氧化物反应，然后再和酸性稍次的氧化物反应。因此，从氧化物酸碱性强弱次序和图 1~图 4，可以了解各种氧化物之间的相互作用，大致预示出在含有多种氧化物的复杂体系中，将会发生一些什么反应，它们在热力学上的反应次序以及达到平衡时存在的矿物相。

下面举几个耐火材料和冶金炉渣中的例子，说明氧化物酸碱性强弱次序与自由能图的用处。

例 1 将锆英石与 Al_2O_3 混合，并在高温下进行煅烧或熔融。从图 1 可以得出，将发生下列形成莫来石的反应：



例 2 若白云石中含有少量 SiO_2 ，由于 CaO 的碱性较 MgO 强，即 SiO_2 与 CaO 的亲合力较 MgO 大，因此高温煅烧时，白云石中的少量 SiO_2 将与 CaO 生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S) 或 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)。

若将镁橄榄石或蛇纹石或滑石加入到白云石中，根据上面同样理由，在高温下将发生下列反应：



例 3 当 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ 时，在下列固相反应中：

