

目 录

(上)

第一章 误差计算和实验数据处理

- § 1. 实验误差的来源
- § 2. 误差的表示方法
- § 3. 有效数字与计算规则
- § 4. 可疑观测值的捨弃
- § 5. 间接测量中的误差
- § 6. 实验数据列表表示法
- § 7. 实验数据图形表示法
- § 8. 实验数据方程表示法
- § 9. 插值法

第二章 高温的获得

- § 1. 获得高温的一般方法
- § 2. 电阻加热法
 - 1. 常用的电热材料及特性
 - 2. 电热体的表面负荷
 - 3. 绝热材料
 - 4. 实验室用管式炉
 - 5. 电阻炉制作计算举例

第三章 温度及其测量方法

- § 1. 温标及温度的测量方法
- § 2. 热电偶高温计
 - 1. 热电偶的工作原理

2. 热电偶材料
3. 热电偶的绝缘管与保护管材料
4. 铠热电偶
5. 热电偶的检定
6. 热电偶的使用及其误差
- § 3. 辐射式高温计

第四章 实验室用耐火材料

- § 1. 选择合适的耐火材料的重要性
- § 2. 耐火氧化物材料
- § 3. 复合氧化物耐火材料
- § 4. 石墨和碳化物耐火材料
- § 5. 氮化物耐火材料
- § 6. 硼化物耐火材料
- § 7. 硫化物耐火材料
- § 8. 高熔点金属容器
- § 9. 金属陶瓷
- § 10. 耐火氧化物制品的成型和烧结方法
- § 11. 某些常用耐火物制品性质及制备
- § 12. 结论

第五章 真空技术

- § 1. 真空的获得及真空泵
 1. 真空泵的主要技术性能
 2. 机械真空泵
 3. 蒸汽流泵
 4. 表面吸附泵

- § 2. 真空测量——真空计
- § 3. 真空的检漏技术
- § 4. 真空管道, 阀门及其它附件
- § 5. 真空系统和真空设备

第六章 气体净化及气氛控制

- § 1. 概述
- § 2. 气体的制备, 保存和安全使用
- § 3. 气体净化的基本方法
- § 4. 常用气体净化剂
- § 5. 常用气体的净化方法
- § 6. 气体流量的测定
- § 7. 定组成混合气体的配制
- § 8. 关于装置中气体的置换问题

第七章 量 热

- § 1. 基本概念
- § 2. 量热计的分类及一般构造
 - 1. 量热计分类
 - 2. 液体量热计
 - 3. 固体量热计
 - 4. 等温量热计
 - 5. 双子量热计
 - 6. 高温量热计
- § 3. 近代量热方法的基本原理
- § 4. 量热计热当量的标定
- § 5. 量热学中的温度测量

- § 6. 外套等温法量热实验与热交换改正值的计算
- § 7. 温度控制及绝热条件的获得
- § 8. 减少热交换的方法
- § 9. 量热误差
- § 10. 溶解热的测定
- § 11. 用弹式量热计测定燃烧热
- § 12. 热容的测定
- § 13. 混和热的测定
- § 14. 量热方法的比较

第八章 固体电解质原电池及其在冶金物理化学研究中的应用

- § 1. 引言
- § 2. 电动势法在测定化学反应热力学函数上的应用
- § 3. 电动势的测定方法
- § 4. 保证电池可逆的条件
- § 5. 固体电解质电池的工作原理
- § 6. 固体电解质
- § 7. 参比电极
- § 8. 被测电极
- § 9. 电极引出线
- § 10. 固体电解质电子导电性的修正及特征氧分压的测定
- § 11. 用固体CaS做电解质的硫浓差电池
- § 12. 电动势测量时应当注意的问题
- § 13. 电动势测定的误差问题
- § 14. 固体电解质电池在冶金物理化学研究中应用举例
- § 15. 用固体电解质已研究过的工作概况

第四章 实验室用耐火材料

§ 1 选择合适的耐火材料的重要性

在高温物理化学研究中反应容器选择的 是否合适常常是实验成功还是失败的 决定因素。选择的容器材料应当是高熔点，低蒸气压，有足够好的机械性质，密度大，孔隙度低，热稳定性和化学稳定性好。

没有一种耐火材料能适合于所有的实验要求，也没有一种耐火材料能同时具备以上各种性质。应当抓住主要矛盾，最主要的是热稳定性和化学稳定性好，在所研究的温度下不与被研究体系的凝聚相和气相作用，也不与凝聚相互相溶解。

在高温情况下，耐火材料没有绝对稳定的，或者要分解一些，或者要与周围物质发生一些作用，我们的目的就是要选一种最合适的材料。

选择什么样的容器材料合适，应当根据实验要求的精度，用预备试验和热力学计算来回答这个问题。但是热力学数据都有一定的误差，在误差范围内的数据是不可信的，仅供参考。选择的耐火材料从热力学上讲应当是很稳定的。在有些情况下，如果缺少必要的热力学数据，或者对究竟能发生哪些反应知识不充分，就必须通过预备试验来选择合适的容器材料。另外，我们还必须考虑动力学因素，在有些情况下，从热力学上看是不稳定的，但是因为反应速度很慢，或者是由于生成一层保护膜阻止了进一步地反应，还是可以用做容器材料的。

本章主要讨论实验室中常用的耐火材料的主要性质及在各种不同条件下可能发生的反应，并指出较合适的坩埚材料，及某些坩埚的制备方法。

§ 2. 耐火氧化物材料

在各种气氛下，尤其是氧化气氛下最稳定的耐火材料就是氧化物，这是其它耐火材料所不能比拟的。

过去曾有人认为高熔点的碳、硅、氮、硫化物似乎比高熔点的氧化物性质优越，研究结果证明并非如此，它们在热力学上没有氧化物稳定。从国内和国外耐火材料研究规划来看，否定了用非氧化物耐火材料代替氧化物耐火材料的可能性，预期耐火氧化物将采在耐火材料中仍将起主要作用。而最有前途的是 Al_2O_3 ， SiO_2 ， MgO ， CaO ， ZrO_2 及其化合物，如莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)，尖晶石($\text{B}'\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)锆英石($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)等。其它氧化物不是太贵，就是有毒，有放射性，易水化，分解，氧化，脱氧还原，甚至挥发等。从工业上来看，将采最为重要的耐火材料将是镁质耐火材料，也可能是锆英石质耐火材料。实验室中常用的耐火氧化物材料及其性质如表 1 所示。

从图 1 可以定性地看出高温下最稳定的氧化物为 CaO ， Y_2O_3 ， La_2O_3 ， ThO_2 ，其次为 BeO ， MgO ， Al_2O_3 ， ZrO_2 等。

BeO 毒性极大，一般非特殊情况不使用； ThO_2 价格昂贵，而且有轻微的放射性，也只有在特殊情况下需用特别稳定的耐火材料时才使用。镁、钙、锶、钡和镭的氧化物存在的主要问题是接触水分时要吸水变成水化物（或氢氧化物），对于氧化镁在高温煅烧以后，生成一种稳定形态，可以不吸水。但是，钙、锶、钡、镭的氧化物在加热到一定温度以后，虽能稍稍稳定一些，制成成品，但在存放过程中仍将继续吸水，即使在湿度很低的空气中，也将逐渐水化而使制品“崩散”。因为氧化钙耐火度高，价格便宜，具有工业使用意义，所以一直在寻求解决其水化问题的办法，已经做过相当多的工作。在实验室条件下为了某种研究目的， CaO 坩埚还是经常被采用的。

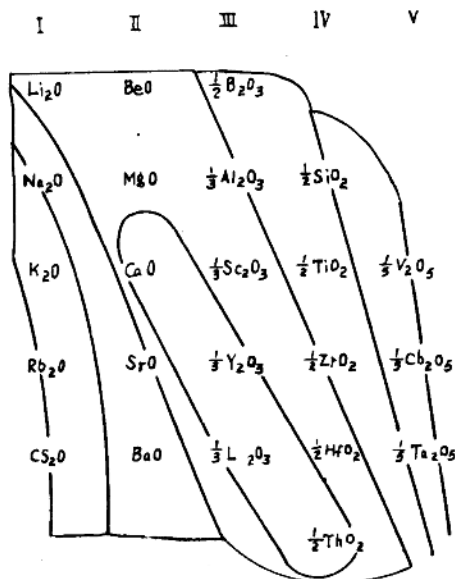


图1 按周期表位置排列的氧化物稳定性比较，暗影最深的部分表示稳定性最大，反之，稳定性最小。

SiO_2 熔点 1728°C ，虽比上述稳定氧化物熔点低，稳定性稍差，但是有其优越性，易加工成型，致密性好，不透气，实验研究中经常被采用。

在探讨常用耐火材料在不同条件下的作用时，必须首先知道它们的某些物理性质和热力学性质。

表1列出常用耐火氧化物材料的熔点、沸点， $-\Delta F^\circ_{298\text{K}}$ 、 $-\Delta H^\circ_{298\text{K}}$ 、 $\Delta S^\circ_{398\text{K}}$ 及 $H_T - H_{298}$ 值

由（化学平衡研究）一章的氧化物的 ΔG°_T 和 T 的关系的图中明显地看出，有些材料的热力学稳定性与温度有很大的关系，如 CaO 、 MgO 随着温度的升高，稳定性降低。这是因为 Ca 、 Mg 的熔、沸点低，气化自由能影响的缘故。

1200°C 以下的冶金反应，耐火材料较易解决。突出的矛盾是高温，为了使计算更准确一些，表2（见附页）列出一一般炼铁、炼钢温度下，一

耐火材料氧化物的性质

表 1

材 料	分子式	熔点 °C	氧化气氛中最 高使用模式 温度, °C	硬度	膨胀系数 温度, °C × 10 ⁻⁶	热导率卡·秒 ⁻¹ 厘米 ⁻¹ 厘米 ⁻¹ 厘米 ⁻¹	气孔率 %	抗热震性	稳定性	金属					
氧化铝	Al ₂ O ₃	2015	1950	9	1580	20-80	1200	23	57	良	良	可	良	良	良
氧化铍	BeO	2550	2400	9	1400	20-95	1200	5-10	397	优	优	优	一	可	良
氧化钙	CaO	2600	2400	4.5	20-1200	136	1000	9	170	可	劣	劣	劣	可	可
氧化镁	MgO	2800	2400	6	20-1400	140	1200	27	61	可	劣	良	劣	良	可
氧化硅 (结晶) (氧化硅) (玻璃砂)	SiO ₂	1728	1680	7	30-300-1100	430	1100		38	劣(320°C以下) 优(320°C以上)	劣	劣	良	劣	劣
氧化钍 (加 Y ₂ O ₃)	ThO ₂	3300	2700	7	20-1400	95	1200	17	0	劣	良	可	劣	良	优
氧化锆 (被氧化) (加 CaO)	ZrO ₃	2600	2500	7-8	20-1200	55	1200	23	22	可	良	可	良	劣	良
莫来石	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1830	1800	6-7	20-1320	45	1200	30	64	可	可	可	良	可	可
尖晶石	MgO· Al ₂ O ₃	2110	1900	8	20-1250	90	1300	36	50	劣	一	可	可	良	一
结晶石	ZrO ₂ · SiO ₂	2420	1870	7.5	20-1200	55	1000	30	50	良	可	可	良	劣	良

耐火氧化物的熔点、沸点、 $-\Delta F_{298}^{\circ}$ k、 $-\Delta H_{298}^{\circ}$ k、 ΔS_{298}° k、 $H_T - H_{298}$ 值

表 1

材 料	熔 点 °C	沸 点 °C	$-\Delta F_{298}^{\circ}$ k 克原子氧	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ k 克原子氧	ΔS_{298}° k 度/克原子氧	$H_T - H_{298} = aT + \frac{P}{2} \cdot 10^{-3} T^2 + C \cdot 10^5 T^{-1} - d$				
						温度范围 K	a	b	c	d
Al ₂ O ₃	2040	2980	125.77	133.20	24.93	298-1800	27.43	306	8.47	11.155
BeO	2550	4260	136.10	143.10	23.48	298-1200	8.45	4.00	3.17	3.760
CaO	2600	2850	143.25	150.65	24.82	298-1800	11.67	1.08	1.56	4.051
MgO	2800	2825	136.08	143.80	25.89	298-2100	10.13	1.74	1.48	3.609
SiO ₂	1728	2350	98.45	104.95	21.80	848-2000	14.41	1.94	—	4.455
ThO ₂	3300	4400	139.60	146.60	23.48	298-1800	15.34	2.88	1.60	5.388
ZrO ₂	2677	4300	123.88	130.75	23.04	298-1100	17.80	—	4.00	6.649

些耐火材料氧化物及某些氧化物的 ΔG° 和T的关系，以供计算时参考。

根据 $\Delta G^\circ - T$ 关系表就可以计算有关耐火材料反应的 ΔG° 和平衡常数K，从而判断耐火材料在各种条件下的稳定性。

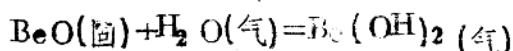
1. 氧化物耐火材料在不同气氛下的稳定性

(1) 在氧气或空气中

常用的耐火材料氧化物 CaO 、 MgO 、 BeO 、 Al_2O_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 等其中金属元素都是以最高价形式存在，所以高温时在氧气或空气中是稳定的。如果不是由于挥发等原因，它们在氧化气氛中最高使用温度可以接近其熔点。见表1。

(2) 与水蒸气反应

在常温时， CaO 、 MgO 、 La_2O_3 等与水蒸气反应生成氢氧化物。在高温水蒸气的作用下， BeO 有明显的挥发，可能是由于生成了稳定的气相氢氧化物分子 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的缘故。反应如下：

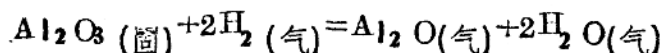


$$\Delta G^\circ_{1400^\circ\text{C}} = -29.0 \text{ 仟卡/克分子}$$

反之， MgO 在同样条件下是稳定的。 CaO 、 La_2O_3 在高温水蒸气下也挥发，然而不象 BeO 那样明显。 Al_2O_3 、 ZrO_2 对水蒸气是稳定的。

(3) 与 H_2 气反应

氧化物在高温下是否能与 H_2 气作用可以通过热力学计算判断。以实验室中广泛应用的 Al_2O_3 材料为例，高温下， Al_2O_3 能否被 H_2 还原呢？按反应：



$$\Delta G^\circ_{\text{反应}} = 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

已知: $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -58850 + 13.12T$ (298-200K)

$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}}^\circ = -47000 - 130.6T$ (1500-2000K)

$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ = -401500 + 76.91T$ (1500-2000K)

所以 $\Delta G_T^\circ(\text{反应}) = 2(-58850 + 13.12T) + (-47000 - 130.61T) - (-401500 + 76.91T)$
 $= +236800 - 63.73T$

如 $T = 2000\text{K}$ 代入上式得 $\Delta G^\circ_{\text{反应}} = +109340$ 卡

所以在标准情况下在 2000K 时 Al_2O_3 耐火材料不能被 H_2 还原。

在非标准情况下? 按下式计算:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P'_{\text{Al}_2\text{O}} \cdot P'^2_{\text{H}_2\text{O}}}{P'^2_{\text{H}_2}}$$

(P' 表示非标准况下 各气相物质的分压)

如 $P_{\text{H}_2} = 1$ 大气压, 可根据 $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$ 关系, 求平衡水蒸气分压。

按反应 $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_{\text{气}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{气}}$ 计算

$\Delta G^\circ = \frac{109340}{2}$, 因为在氢气流中, $p_{\text{H}_2} = 1$ 大气压。

所以上反应

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{\text{Al}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

因为 $p_{\text{Al}_2\text{O}} = \frac{1}{2} p_{\text{H}_2\text{O}}$

所以 $\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{2} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$

在 2000K 时, 求得平衡气相中

$p_{\text{H}_2\text{O}} = 9.3 \times 10^{-5}$ 大气压

所以在 1 个大气压的氢气流中所含水分的分压大于 9×10^{-5} 大气压时, 则 Al_2O_3 不易被 H_2 侵蚀; 如小于 9×10^{-5} 大气压, Al_2O_3 受微弱地侵蚀。

实际上, 在冶金生产中和冶金物化实验研究中, Al_2O_3 耐火材料容器

氧化物与氢反应的热力学数据

表 3

反 应	ΔF° 卡		P_{H_2O} (大气压)
	1000k	2000k	2000K
$\frac{1}{2} Al_2 O_3 + H_2 = \frac{1}{2} Al_2 O(气) + H_2 O$	86585	54670	9×10^{-5}
$Be O + H_2 = Be + H_2 O$	73620	64340	9.35×10^{-3}
$Ca O + H_2 = Ca + H_2 O$	80020	63240	1.23×10^{-7}
$2 Ce O_2 + H_2 = Ce_2 O_3 + H_2 O$	-13530	-22810	3.11×10^{-2}
$\frac{1}{2} Hf O_2 + H_2 = \frac{1}{2} Hf + H_2 O$	63745	56390	6.91×10^{-7}
$\frac{1}{2} La_2 O_3 + H_2 = \frac{1}{2} La + H_2 O$	73237	63457	1.17×10^{-7}
$Mg O + H_2 = Mg + H_2 O$	71700	44090	3.9×10^{-8}
$Mn O + H_2 = Mn + H_2 O$	28520	22790	3.24×10^{-3}
$Ni O + H_2 = Ni + H_2 O$	-10950	-19290	1.28×10^{-2}
$Si O_2 + H_2 = Si O(气) + H_2 O$	78170	32440	1.69×10^{-2}
$Si O + H_2 = Si + H_2 O$	72070	56090	8.6×10^{-4}
$Sn O + H_2 = Sn + H_2 O$	30680	25150	1.79×10^{-3}
$\frac{1}{5} Ta_2 O_5 + H_2 = \frac{2}{5} Ta + H_2 O$	77295	68140	3.6×10^{-8}
$\frac{1}{2} Th O_2 + H_2 = \frac{1}{2} Th + H_2 O$	35120	27690	9.43×10^{-4}
$Ti O_2 + H_2 = Ti O + H_2 O$	63020	56190	7.25×10^{-7}
$\frac{1}{2} UO_2 + H_2 = \frac{1}{2} U + H_2 O$	30470	25690	1.56×10^{-3}
$V_2 O_5 + H_2 = 2 VO + H_2 O$	69470	59190	3.42×10^{-7}
$\frac{1}{2} Y_2 O_3 + H_2 = \frac{2}{3} Y + H_2 O$	61995	53915	1.29×10^{-6}
$\frac{1}{2} Zr O_2 + H_2 = \frac{1}{2} Zr + H_2 O$			

最高使用温度也就 2000 K 左右。所以可在纯氢气氛中使用。

与上方法相同，可以计算其它耐火氧化物高温时在氢气氛中的稳定性。表 3 列出了常用的耐火氧化物与某些氧化物与氢反应的热力学数据

$\Delta H^\circ_{2000\text{ K}}$ 时的气相中的 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 值。假定是在纯氢气流中，即 $P_{\text{H}_2} = 1$ 大气压下进行实验，产物在反应物中的溶解度忽略不计。如果反应产物均为气相或能溶解在反应的氧化物中，则反应的 ΔG 值将改变，使反应变得较易进行。

表中数据皆按与一克分子氢作用计算的，反应物质前面的系数大小只能影响 ΔG 值，不能影响平衡气相组成。

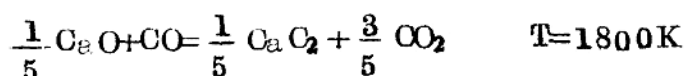
从上表可以看出，用做耐火材料的氧化物在氢气氛下于 2000 K 以前 ΔG° 都为正值，稳定性基本上都是很高的，但是 MgO 、 SiO_2 等的平衡水蒸气分压比较显著，如果有一个连续的氢气流参与反应，则反应将不断进行。应当指出的是，氧化物的热力学稳定性在高于生成该氧化物的金属沸点时，随温度升高而很快地下降。因此，在高温时以低沸点金属组成的氧化物比高沸点金属组成的氧化物的稳定性要低。所以温度很高时，不益用 MgO 、 CaO 坩埚。

(4) 在 CO 气氛下

耐火氧化物在 CO 气氛下于高温时，能否与 CO 作用生成碳化物与氧化物和碳化物的相对稳定性有关，也与 CO 的稳定性有关。CO 的热力学稳定性

随温度增高而显著地增加，因而它与氧化物反应的趋向也相应地减弱。在一定的温度下，耐火氧化物能否与 CO 作用也可用热力学计算初步判断。

例如，判断 1800 K 时，在 CO 气氛下能否用 CaO 坩埚，可计算下反应的生成自由能变化。



$$\Delta F^\circ = \frac{3}{5} \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} + \frac{1}{5} \Delta G^\circ_{\text{GaC}_2} - \frac{1}{5} \Delta G^\circ_{\text{CaO}} - \Delta G^\circ_{\text{CO}}$$

$$\Delta F^\circ_{\text{CO}_2} = -94260 - 0.27T \quad (298-2000\text{K})$$

$$\Delta F^\circ_{\text{CaO}_2} = -13700 - 6.80T \quad (1123-1963\text{K})$$

$$\Delta F^\circ_{\text{CaO}} = -190100 + 46.62T \quad (1760-2500\text{K})$$

$$\Delta F^\circ_{\text{CO}} = -26760 - 20.98T \quad (298-2500\text{K})$$

将各有关 ΔG° 值和温度值代入上反应式得

$$\Delta F^\circ = +23758 \text{ 卡}$$

所以，在标准状态下 p_{CO} 和 p_{CO_2} 皆为1大气压时， CaO 坩埚不能与 CO 气氛作用。那么，在 p_{CO} 和 p_{CO_2} 怎样分压比的情况下， CaO 坩埚能与 CO 作用呢？

$$\text{按 } \Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{5}}}{p_{\text{CO}}} = -4.575 T \lg \frac{p_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{5}}}{p_{\text{CO}}} \text{ 关系将 } T \text{ 和}$$

ΔG° 值代入上式得到平衡时的两种气体分压比为，

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{5}}}{p_{\text{CO}}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ 即 } p_{\text{CO}} : p_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{5}} = 1 : 1.3 \times 10^{-3}$$

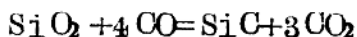
1800K当 $p_{\text{CO}} = 1$ 大气压时， $p_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{5}} = 1.3 \times 10^{-3}$ 大气压，即

$p_{\text{CO}_2} = 1.55 \times 10^{-5}$ 大气压。

当 $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} < \frac{1.55 \times 10^{-5}}{1}$ 时， CaO 坩埚才能与 CO 作用，如 p_{CO_2} 比

平衡值大不太多，实际上 ΔG° 值负值不大，反应的倾向很小，可忽略不计。所以 CaO 坩埚在连续不断的 CO 气流下（即 $p_{\text{CO}} = 1$ 大气压）是稳定的。

在实验室中研究气相—凝聚相反应时，要求反应炉管在高温下不漏气。1600℃左右多采用再结晶氧化铝管，800~1200℃多采用石英管或瓷管，这些材质在高温下与 CO 气体能否作用可用上述同样方法计算。例如，可根据下反应计算石英能否与 CO 作用



的 ΔG° 值在 1400K 时为 +80550 卡，当与 1 克分子 CO 作用 ΔG° 值为 +20140 卡。

按 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 关系计算得到 1400K 时

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^3}{p_{\text{CO}}^4} = 7.25 \times 10^{-4}$$

当 $p_{\text{CO}} = 1$ 大气压时， $p_{\text{CO}_2}^3 = 7.25 \times 10^{-4}$ 或 $p_{\text{CO}_2} = 6.7 \times 10^{-5}$ 大气压。

所以当 $p_{\text{CO}_2} < 6.7 \times 10^{-5}$ 大气压时，石英才能与 CO 发生作用，实际情况 p_{CO_2} 往往大于此值。在 1400 K，热力学计算证明 SiO_2 也不能与 CO 作用生成 SiO ，所以石英管在它使用的上限温度 1200 °C 在连续不断的 CO 气流（即 1 大气压）下是稳定的。如实验用的是 CO 和 CO_2 混合气体，石英反应管更适用。

用同样方法可以计算 Al_2O_3 管和瓷管（主要成分为硅铝酸盐）在高温时于 CO 气氛下也是稳定的。

(5) 在其它气氛下

(a) Al_2O_3 在 N_2 气氛下，HCl 气氛下都是稳定的，在高温下与 HF 气体发生反应生成 AlF_3 ， AlF_3 升华温度为 1272 °C，促使反应易进行。S 的气氛要腐蚀 Al_2O_3 ，但反应微弱。

(b) MgO 在 N_2 气氛下可稳定至 1700 °C 以上，卤素和 S 的气氛要腐蚀 MgO 。

(c) CaO 性质相似于 MgO

(d) ZrO_2 和 ThO_2 性质相近，高温下两种物质在卤素和硫的气氛下都是不稳定的。

(e) SiO_2 在 S 气氛下不稳定。

以上结论可由实验和计算证明。

2. 氧化物耐火材料在真空中的稳定性

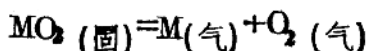
在真空感应熔炼过程中由于体系的压力很低，对熔池中有气态产物的一切反应如脱气杂质的挥发及碳脱氧反应等均有促进作用，所以真空感应熔炼能够炼出纯度较高的钢和合金。

以上是真空熔炼有利的一方面，但是，在真空，高温条件下，耐火材料本身的稳定性也减少了，不可避免地存在着坩埚与熔池之间的交互作用，从而产生对金属熔池的沾污，可能影响到金属和合金的物理和机械性能。

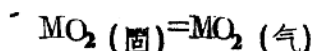
坩埚对金属沾污程度究竟有多大，需从热力学动力学两方面来分析，更需经实践来考验。

在讨论具体的某一坩埚材料和熔池的反应之前，先讨论耐火氧化材料在高温真空条件下一些共同的特点。

由实验发现金属氧化物在高温时具有显著的蒸气压，一种原因是由于氧化物分解成氧，金属或低价氧化物，而后者是以气体形式存在如下反应。



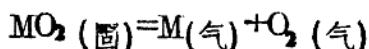
另一种原因是由于氧化物直接升华，如下反应：



有的情况下两种方式都有。

耐火氧化物在高温真空中产生蒸气压力主要是由于第一种原因。

总的分解压力可以由氧化物的分解压力来计算，例如：



总分解压 $P = p_{\text{M}} (\text{气}) + p_{\text{O}_2} (\text{气}) = 2p_{\text{O}_2} (\text{气})$ ，其中 $p_{\text{O}_2} (\text{气})$ 等于与氧化物固体成平衡时的氧分压。此氧分压可以由下式计算：

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_T &= -RT \ln K_p \\ &= -RT \ln p_{\text{E}} (\text{气}) \cdot p_{\text{O}_2} (\text{气}) = -RT \ln p_{\text{O}_2}^2 \end{aligned}$$

ΔG°_T 已知，由此可算出 p_{O_2} ，从而算出氧化物总的分解压力。

不同类型氧化物总的分解压力可以分别由下式计算:

$$\text{MO} : \lg P = -\frac{2}{3} \frac{\Delta G_T^\circ}{2.303 RT} + 0.2765$$

$$\text{M}_2\text{O}_3 : \lg P = -\frac{6}{7} \frac{\Delta G_T^\circ}{3.303 RT} + 0.2966$$

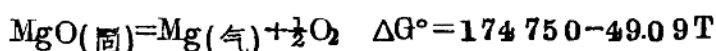
$$\text{MO}_2 : \lg P = -\frac{1}{2} \frac{\Delta G_T^\circ}{2.303 RT} + 0.3010$$

式中 ΔG_T° —在 KT 时氧化物分解反应的标准自由能变化 (以克原子氧计)。

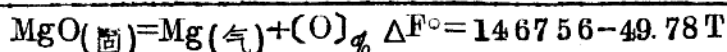
在 2000 K 时常用的耐火材料氧化物总分解压力如下:

氧化物	$P_{\text{总}}$ (大气压)
MgO	5.04×10^{-6}
CaO	2.08×10^{-7}
Al_2O_3	2.6×10^{-8}
ThO_2	1.8×10^{-15}
ZrO_2	3.34×10^{-14}

现以总分解压力最高的 NgO 为例来分析坩埚—熔池 (纯铁) 反应。



(氧在铁液中的标准溶解自由能)



在真空感应熔炼时温度一般为 1600 °C, 即 1873K。

代入上式得:

$$\Delta G_{1873}^\circ = 53550$$

按 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 关系计算得: