

电 冶 鋁

下 册

А. И. 别略耶夫
М. Б. 拉勃勃尔特 著
Л. А. 費尔散諾娃

高等教育出版社

电 冶 鋁

下 册

A. И. 别略耶夫
M. B. 拉勃勃尔特 著
Л. А. 費尔散諾娃
王 延 明 譯

高等教育出版社

本書系根据苏联国立黑色与有色冶金科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии) 1953 年出版的別略耶夫 (А. И. Беляев), 拉勃勃尔特 (М. Б. Рапопорт) 及費尔散諾娃 (Л. А. Фирсанова) 所著“电冶鋁” (Электрометаллургия алюминия) 一書譯出的。書中共分三部分: 第一部分为冰晶石氧化鋁熔体的电解; 第二部分为鋁的电解精炼; 第三部分为鋁及其合金的电热熔煉。

除基本內容外, 書中还敘述了鋁电解槽的計算及熔煉鋁硅合金电爐的計算, 并扼要地闡明了鋁电解厂的設計基础。

本書系供煉鋁工業的工程技術人員及科學研究人員应用, 也可作为高等工業学校高年級学生修習电冶鋁的教學参考之用。

譯本分上下兩册出版, 下册为王延明同志所譯, 其中二十三、二十四兩章曾参考了沈家祥同志的初譯稿, 下冊全部譯文由沈时英同志校訂。

电 冶 鋁

下 册

А. И. 別略耶夫, М. Б. 拉勃勃尔特

Л. А. 費尔散諾娃著

王 延 明 譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺 7 号
(北京市书刊出版业營業許可証出字第 054 号)

上海市印刷五厂印刷 新华書店发行

統一書号 15010·480 开本 850×1168 1/32 印張 8 6/16
字數 209,000 印數 2,001—3,500 定价 (5) 1.30
1957 年 8 月第 1 版 1959 年 2 月 1 海第 3 次印刷

下册目录

第三部分 鋁及其合金的电热熔煉

第二十三章 鋁冶煉中电热法的应用	457
§ 78. 热法的发展	457
§ 79. 电热法的优点	460
第二十四章 自矿石中熔煉鋁硅合金的物理化学基础	465
§ 80. 氧化铝还原的困难	465
§ 81. 制取鋁合金	475
§ 82. 氧化铝和氧化硅以碳还原过程中的热力学	479
§ 83. 鋁和硅的高温化合物及其在还原熔煉时的行为	490
§ 84. SiO_2 及 Al_2O_3 被碳共同还原之条件	511
第二十五章 原料及爐料的准备	520
§ 85. 高鋁矿石及其富选	520
§ 86. 碳質还原剂及其性質	539
§ 87. 对熔煉鋁硅合金爐料的基本要求	557
§ 88. 熔煉鋁硅合金的爐料的制团工艺	564
§ 89. 爐料計算	572
第二十六章 熔煉鋁硅合金用爐	583
§ 90. 熔煉鋁硅合金时电爐爐膛內各区帶的分布	584
§ 91. 电气参数的影响	588
§ 92. 單相及三相电爐	602
§ 93. 爐子电气特性曲綫的繪制	607
§ 94. 电爐結構的某些部件	617
第二十七章 鋁硅合金的熔煉	628
§ 95. 硅的熔煉	628
§ 96. 鋁鉄合金的熔煉	638
§ 97. 熔煉鋁硅合金时爐子工作制度	642
§ 98. 熔煉鋁硅合金时的毛病及消除方法	648
§ 99. 鋁硅合金熔煉的檢查	653

第二十八章 鋁硅合金的电热法制造.....	659
§ 100. 鋁硅合金的性質及应用範圍	659
§ 101. 共晶硅鋁盟的制取	666
§ 102. 以能構成合金的金屬自电热鋁硅合金中及自鋁廢件中提取鋁	676
§ 103. 以蒸餾法通过低价化合物自电热合金中提取鋁	700
§ 104. 一次鋁硅合金的电解精煉	709
§ 105. 含硅副产物的性質及应用範圍	712

第三部分 鋁及其合金的电热熔煉

第二十三章 鋁冶煉中电热法的应用

§ 78. 热法的發展

远在研究现代电解法生产鋁之前,从十九世紀五十年代开始,进行了多次用碳在高温下使氧化鋁还原以制取鋁的試驗。我們知道許多專利,其目的都是想要使用不同种类的碳質还原剂[帶有各种添加剂(例如食鹽、石灰等)或不帶添加剂],在鼓風爐或电爐內加热的条件下自氧化鋁或粘土中制取金屬鋁。然而,所有这方面的試驗都未获得什么显著的效果。

只是在十九世紀八十年代之初,以电热法制取含鋁达15—20%的鋁合金才在技术上获得成功。在1884—1892年中,在英国和美国曾有过生产含鉄、銅及鎳的鋁合金工厂。在这些工厂里装設了电爐,它們每晝夜能生产750—1000公斤的合金。同时,每公斤鋁消耗的电能為37瓩-小时。上述生产过程所采用的电爐(圖167)为当时还原生产过程上的第一批工業用电爐。在以后的10—15年中出現了,并且很迅速地發展起来了許多意义重大的并且現在还广泛使用的电热法生产过程。

在1891年,第一次实现了制取碳化硅的过程。随后在1894年开始了碳化鈣和石墨的工業生产。在1898年制得了熔融的剛玉。并在当年初次制得了工業鉄合金(硅鉄合金、鎳鉄合金等)。

电热法制取鋁合金在制鋁工業的發展上最初起了很大的作

用,可是后来就失去了它的重要性。它为电解法所代替,因为用电

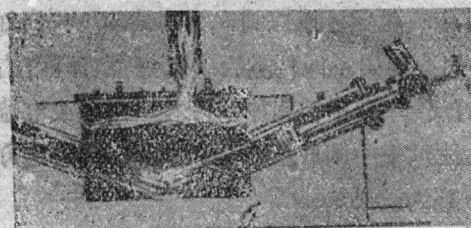
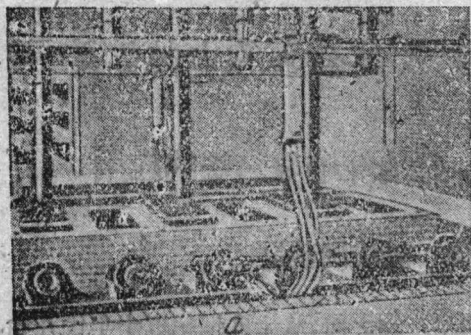


圖 167. 还原法制取鋁合金的最初的工業用电爐:

a—外形; b—橫断面。

解法能制得純鋁,并且自那时起电解法在工業上就占有了統治地位。

但近些年来也始終未曾停止进行以电热法使氧化鋁或鋁硅酸鹽还原来制取鋁的試驗。研究鋁的直接还原法之所以沒有停止,一方面是因为电解法过于复杂,另一方面也說明电热法生产过程比熔融鹽的电解过程更为經濟。

在輕金屬冶煉中电热法逐步地取得新的領域。例如:在鎂的冶煉

中,已經用硅、硅鉄、碳化鈣及碳来进行工業高温还原氧化鎂的生产过程。

許多研究者在鋁的电热法还原方面,对于用碳还原 Al_2O_3 的原則可能性的問題做出了相互矛盾的結論。

但是在所有情況下,單用还原冶煉过程直接自氧化物中制取純鋁从来沒有得到成功。如果当真制得了金屬的話,那也只是得到包含在由碳化鋁和氧化鋁組成的难熔物体內的金屬罢了。

对于氧化鋁在高温还原时所發生的物理化学实質缺乏了解,对于鋁—氧—碳体系很少研究,以致对于失敗往往加以不正确的和自相矛盾的解釋,并使得这些錯誤不止一次的重复。

只是在三十年代,在溫度高于 2000° 時對於 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$; $\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}$; $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ 體系及 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ 三元體系的研究初次獲得了成功。最後這才正確地解釋為什麼在一般還原過程中不可能制得不含碳化鋁及氧化鋁的純鋁的原因。

同時,以電熱法制取富鋁合金時卻取得了很大成就。如果說在初期所制得的合金中只含有 10—20% Al 的話,那麼在近三十年期間,已能直接自氧化物中制取含鋁達 70% 的鋁硅合金。制取此類合金應當視作是近年來電熱礦石還原法的最重要的成績之一。同時,這一過程是對還原反應的加熱條件和進行條件要求最嚴的一種過程,這些反應是可以借制備爐料及電爐熔煉的一定的方式來達到的。然而對於制取含鋁 70—72% 以上的(對 $\text{Al}+\text{Si}$ 總和比例而言)鋁硅合金及含鋁 40% 以上的鐵鋁合金却始終未能成功。

制取含鋁成分更多的合金的嘗試始終只能得到碳化物和金屬合金的混合物(這種原因我們將在下面討論)。

在蘇聯初次自高嶺土中熔煉 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金的試驗是 П. Ф. 安蒂平與 Ю. Е. 阿列克謝夫斯基於 1928—1929 年在列寧格勒最高國民經濟會議(ВСНХ)的礦冶實驗所內進行的。

從 1931 年起, В. Н. 維利金^① 在幾年內曾順利地進行了鋁硅合金電熱還原條件的研究工作。

在 1934 年曾有一個鋁廠以高嶺土(“鋁硅酸鹽”型的)生產此類合金。

$\text{Al}-\text{Si}$ 合金進一步以電解鋁稀釋的方法製造出了鑄鋁合金——硅鋁盟^{①、②}。

1939 年, В. Н. 維利金、М. Б. 拉勃勃爾特、В. А. 特卡琴科

① В. Н. Веригин. Труды ВАМИ, № 19, 1939.

② П. В. Голубков и М. Н. Мирошникова. Легкие металлы, № 5—6, 1937.

等曾以大規模的生产方式在大功率的(10000 瓩)电爐內首次熔煉富鋁的 Al-Si 合金(含 Al 达 70%)。这些合金的熔煉已达到高度生产指标(在合金的产量、电能、原料的消耗方面);它超过了外国的研究和工業熔煉的結果。

一次电热 Al-Si 合金只單用电解鋁加以稀釋制得硅鋁盟,已經提供一定的利益,因为,这样比較熔合鋁与硅来制取硅鋁盟能够减少电解鋁的消耗量。但是更重要的是將一次 Al-Si 合金加工制造为結構用鋁合金(鑄鋁合金及鍛鋁合金)的冶煉方法的研究。

在这一方面,應該指出苏联研究者 И. К. 科夫什克夫、Л. Н. 謝尔盖也夫、Н. С. 弗尔圖納特夫等人的工作。1938 年 В. Н. 維利金所發明的用鋅和鎂再加工处理 Al-Si 合金的方法具有更大的意义^①。

近年来由于一系列的研究,确定了自 Al-Si 合金制取鑄鋁及鍛鋁合金的原則的可能性,特別是利用电热法。这样,就可以实行鋁矿石二段处理的熔煉过程,这二段处理即是还原熔煉(例如,天然鋁硅酸鹽之还原熔煉)与进一步將制得的鋁硅合金再行处理成結構材料。

§ 79. 电热法的优点

自从在工業上运用近代电解法生产鋁的六十五年以來,在鋁之生产技术上还一直無任何原則性的改变。在鋁生产的發展上最重要的只是逐漸改进电解槽的結構以及使用自动焙燒陽極。但是过程的本質并未改变。

这种情况虽然說明以电解法生产鋁为基础的过程的原則相当可靠,但同时也証明要改进这一方法沒有更大的可能性。

① В. Н. Веригин, Авторское свидетельство ТП 17204, 1938.

冰晶石—氧化鋁熔體電解法在煉鋁工業繼續發展的廣闊道路上成為很大的障礙。研究一下這個方法就看到有很多矛盾發生，例如，自然界中鋁分布的廣泛性與適用於制鋁技術上的原料的狹隘性間的矛盾；制鋁過程中所需之大量電能與電解槽有限容量間的矛盾。

這些矛盾有可能在電熱法制鋁中成功地得到解決。

我們可看出電熱法較之熔融鹽電解法具有很多重要的優點^①。

原料。地質學證明，根據鋁在地殼中分布的廣泛性，在所有的金屬中佔據首位(表 90)。

表 90. 地殼中之金屬含量

金 屬 名 稱	地殼中之含量	金 屬 名 稱	地殼中之含量
	% (重量)		% (重量)
鋁.....	7.45	鎳.....	0.006
鐵.....	4.20	鋅.....	0.005
鈣.....	3.25	銅.....	0.003
鈉.....	2.40	鉛.....	0.0016
鎂.....	2.35	鉍.....	0.001
鉻.....	0.03	鈷.....	0.0009
鈾.....	0.02	錫.....	0.0006
鋰.....	0.012		

根據 A. E. 費爾斯曼的著作^②，晶格結點中含鋁的礦物，已知者約有 250 餘種。主要礦物可按類別劃分如下，%：

硅酸鹽.....100 種礦物——40
 硫酸鹽..... 35 種礦物——14
 氧化物..... 15 種礦物—— 6

① М. В. Рапопорт. Труды второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.

② А. Е. Ферсман. Геохимия, IV, Геолгиздат, 1939.

鹵族化合物.....	15 种矿物—— 6
碳酸鹽.....	5 种矿物—— 2 等等。

在電解法生產鋁時，對主要原料——氧化鋁——的純度要求極高。因此，為了很經濟地來生產氧化鋁，所用原料的範圍極為有限——主要是鋁土礦（三水鋁石型、一水硬鋁石型、一水軟鋁石型）。

高嶺土、粘土、藍晶石、紅柱石、矽綫石等在自然界大量聚集的各種鋁矽礦物，而在現代鋁冶煉上並不使用。

而供給氧化鋁氧化矽同時還原的電熱法所用的原料，則是廣泛分布於各產區蘊藏量無窮的天然原料。

電能消耗。電解法生產鋁每年要消耗電能不下幾十萬萬瓩·時。因為此種生產方法所使用的主要設備——由過程基本原則所決定的低電壓（約 5 伏特）的電解槽——其功率並不甚大。最大者不超過 300—500 瓩。由於提高電流而使每個電解槽之功率增加，正如經驗證明，這將會遭到嚴重的實際困難。所以要增加鋁的生產，需要安裝幾百個電解槽。50—100 個功率最大的電解槽才相當於一個 25000 瓩的近代電爐。近代大型電解槽之單位容積功率約為 35 瓩/米³，而大型電爐中的單位容積功率等於 350 瓩/米³，即大十倍。

設置大量的電解槽必須在材料上和設備上花費大量資金，並在許多接觸點、電極以及母綫裝置上引起額外的電能損失。電解槽內每 1 瓩所用的母綫及導綫的有色金屬消耗量較之電爐約大十倍。實際上，冰晶石—氧化鋁熔體電解過程中電能效率是非常低的，電能效率決定於 Al_2O_3 分解電壓值及電解槽上的平均電壓。甚至在最好的近代電解槽上電能效率剛剛達到 35—40%。所以約 $\frac{2}{3}$ 的電能以熱損失的方式而損失。在任何一種電爐熔煉過程中，有效功率與損失之間的關係是沒有這樣不合理的。

在電解法生產鋁時，必須利用水銀整流器使交流電整流，這要消耗約5%的電能，亦即只是在整流上每噸鋁就要損失800—1000瓩-小時的電能。

在生產氧化鋁中又有大量的能量主要以蒸氣和熱的形式耗費掉。自礦石中提取氧化鋁^①的電能消耗以瓩-時表示時，則每1公斤氧化鋁為9.5—14瓩-時(按生產方法之不同)，或每1公斤鋁為19—28瓩-小時。

物料流量與設備的生產能力。物料流量與主要設備的單位生產能力相比較，說明電解法是笨重的和複雜的。

電解時金屬還原的有效反應只是在電極表面上進行。而在電爐中，這些還原反應是在整個料中進行。電解槽槽底面積上鋁的每晝夜產量為25公斤/米²。而大型電爐每平方米一晝夜產1000公斤Al-Si合金(或650公斤鋁)。所以鋁電解槽槽底單位面積之有效產量約為在熔煉Al-Si合金之電爐中的四十分之一。

此外，在電解法生產鋁的過程內，尚有大量的各種產物被積壓。

另外，還應該指出，電解時消耗相當大量的電極。在陽極表面上所發生的反應就決定了它的大量的消耗。在此種情況下，參與反應的陽極炭是高級的碳素材料(石油焦或瀝青焦)。某些電熱法生產中的電極消耗與鋁的電解法生產中的電極消耗的比較列於表91中。

再有，在電解用之氧化鋁生產工藝中在頗大的程度上也顯露出粗笨和複雜。在確定一噸鋁的生產費用時，氧化鋁的成本費占第一位，即為40—50%(參看表76)。

氧化鋁生產的工藝程序要求數量很大的各種不同的器械設備，例如，在大家熟知的拜耳法中，每晝夜每噸產品必須要有容積

① Л. Манфердт, Алюминий XV, № 3, 1937.

表 91. 各種電冶生產中之電極消耗

生 產 種 類	電 極 消 耗, 公斤/噸
碳化鈣.....	10—20
硅鉄 (25%Si).....	15
硅鉄 (45%Si).....	30
錳鉄 (80%Mn).....	25
硅鉄 (75%Si).....	50
Al-Si 合金.....	100—170
電解鋁.....	600

約為 200 米³ 的濕法化工器械。而每產出一噸氧化鋁必須有幾十噸的 Al_2O_3 和 Na_2O 積壓在過程中(以固相和液相形態)。

熔融鹽電解時的勞動生產率與電爐熔煉比較也是相當的低。電解槽的生產能力小決定了要求使用多量的生產設備,操作又相當麻煩,因之需要大量技術熟練的工作人員。

在研究比較電熱法之優點時,也應考慮到下面一點。

在現代機械製造業中,特別是交通運輸事業中需要大量各種不同的鋁合金。制取鋁合金不一定必須要通過純鋁來進行。在很多情況下,所使用的結構合金,例如,鋁硅合金——硅鋁盟——以直接自一次 Al-Si 合金制取最為合理。

所有上述這些都說明電熱法的優點及其經濟意義。

電解法在煉鋁之發展中過去曾經有過很大的意義,而且將來也有很大的意義,但將來技術的進步就應該是大力地應用與發展電熱法。

第二十四章 自矿石中熔煉鋁硅合金的 物理-化学基础

§ 80. 氧化鋁还原的困难

曾多次嘗試过以碳自氧化鋁中还原鋁的試驗,但始終未得良好結果,因为不能制得密致錠狀的純金屬鋁。在冷凝的反应产物中碳化鋁 Al_4C_3 、氧化鋁 Al_2O_3 和鋁往往是同时存在的。以往的氧化鋁和碳相互作用的研究,其特点就是对于所發生的現象缺乏显明的概念,它們的解释相互矛盾(穆阿山、巴尔賀斯等),并很快地肯定关于自氧化鋁中还原的問題是不能解决的。例如穆阿山曾写过:“一般說来,在电爐中氧化鋁是不能被碳还原的;只有当此两种物質的蒸气在达到極高温度的情况下还原反应才有可能进行。在此高温下所生成的鋁將有一部分变成碳化鋁”。

近几年来所試驗的还原熔煉的各种方法,在最为成功的一些試驗中得到了含金屬鋁达 60—70% 的熔融产品,这是一种致密的帶有碳化鋁和剛玉結晶的混合物。

同时也研究了自所得的含碳化鋁与氧化鋁的合金中熔煉出金屬鋁的可能性。

在阿斯凱那茲和列別捷夫(1910年)的試驗中,当采用石油焦作为还原剂时,制得了含 3.8—4.5% Al; 7.8—8.6% Al_4C_3 ; 88.4—86.9% Al_2O_3 的产物,使用木炭作为还原剂时,在最好的情况下,熔融产物含有 60—65% Al; 18—30% Al_4C_3 和 9—17% Al_2O_3 。原作者指出,当加热含金屬鋁的碳化鋁与氧化鋁的合金时(如果这些合金塊是預先未經粉碎的),就可以在比鋁熔点稍高一

些的溫度下熔煉成致密狀態的純鋁。

A. C. 米庫林斯基和 M. A. 烏莫娃^①在以木炭还原純氧化鋁時曾得到了含 30—55% Al; 24—35% Al_4C_3 和 16—25% Al_2O_3 的合金熔塊。

沒有得到過致密的金屬塊; 只在某些熔塊中發現有含 89.5—95.3% Al 的個別金屬小粒(其餘為碳化鋁和氧化鋁)。

當研究從成分極不均勻的三元合金($Al-Al_4C_3-Al_2O_3$)中提取金屬鋁時, 作者曾發現, 在四小時的試驗中, 合金完全變成黑色的、機械強度不大的熔渣, 它的形狀像最初加入的合金熔塊一樣, 但已整個被鋁珠包圍。在溫度 $800^{\circ}C$ 時自大塊熔塊中成功地達到了約為 70% 的鋁的最大提取率。提取鋁之後的合金熔塊含 22—23% Al; 37.0—40% Al_4C_3 ; 39—40% Al_2O_3 。

1940 年, C. A. 沙哈魯克在進行試驗檢查 M. C. 斯尼沙連科所提出的自氧化鋁中制取鋁的电热法時^②, 証明鋁的提取率非常之低。例如, 當往爐內裝入含氧化鋁 18.4 公斤的爐料 26.65 公斤(換算成鋁為 9.74 公斤), 得到了難熔的含碳化鋁與氧化鋁的熔塊, 其中可能提取的鋁僅為 0.65 公斤。因此, 生產 1 公斤鋁須消耗氧化鋁 28.3 公斤和電能 80 瓩-小時, 而金屬鋁之提取率僅為 6.7%。同時也確定了不可能在豎式電爐中實行由上部裝入爐料和從下部放出冷凝的熔煉產物的連續過程。

在這方面的某些研究者們認為: 在以碳还原 Al_2O_3 制取金屬鋁的主要障礙是所生成的鋁與一氧化碳的相互作用, 以及鋁的高度揮發性。所以他們建議這樣來進行操作, 即連續驅逐 CO, 並在反應帶內造成惰性氣體的壓力, 以減低鋁的蒸發。

但是, 所有這些企圖在真空中快速驅逐 CO 或是在排出 CO 之

① A. C. Микulinский и М. А. Умова. Цветные металлы, № 5—6, 1940.

② Авторское свидетельство № 52385, 1929.

循环惰性气体的气氛中以及达到 30 大气压的氢气中进行还原过程的企图均未得到良好的结果。在熔融产物中,得到了几乎数量相等的金属铝和碳化铝。关于自液相氧化铝还原之可取性的推测也未得证实。当由液态熔体中以碳还原氧化铝时,得到了含碳化物的合金,它在最好的情况下约含 70% Al; 20—25% Al_4C_3 ; 和 4—5% Al_2O_3 。

因此,直到最近以前所应用的任何使氧化铝直接还原的办法都不能使我们制得不含碳化铝与氧化铝熔体的纯铝。

为要正确了解反应过程,必须确定不能成功的主要原因,在近几十年中已有很多研究者在试图直接以碳自氧化铝还原铝的试验中体会到了这些原因。在文献中对于这些不成功的原因大都解释如下:

- (a) 化合物 Al_2O_3 之化学强度,
- (b) 在还原温度条件下铝的蒸气压力高,
- (b) 铝有生成碳化物的倾向,
- (r) 铝、氧化铝和碳化铝的互溶性。

我们在研究上述每个原因的作用之同时,让我们将铝与在工业中以电热法制得的其他轻金属(镁、钙),以及在铝矿中与铝常常共同存在的元素(硅、钛、铁)来比较一下。

表 92 列入上述元素及其氧化物之热力学数据。

氧化铝的生成自由能

由元素生成氧化物的自由能数值可以判断氧化物之强度。氧化物生成反应的 ΔF° 负值愈大,则该氧化物之化学强度将愈大。必须确定氧化物的生成自由能数值变化与温度的关系,以便求得上述在高温时氧化物还原的性质。

前面 (§ 19) 已举出了温度不超过 1400°K 时氧化铝的生成自

表 92. 元素及其氧化物的热力学数据

元 素 或 氧化物	变 化						与一克分子 氧化合之生 成热 ΔH_{298} 卡
	固体→液体			液体→气体			
	温度 °K	热 量 卡	熵 变 卡/度·分子	温度 °K	热 量 卡	熵 变 卡/度·分子	
Al	932	2520	2.7	2760	69600	26.15	—
Al ₂ O ₃	2323	26000	—	3253	—	—	-262000
Si	1687	9470	5.61	2900	72600	26.0	—
SiO ₂	1983	2100	1.06	2523	—	—	-208000
Ti	2073	4353	2.3	3550	101000	28.0	—
TiO ₂	2098	11400	—	—	—	—	-219000
Ca	1124	2280	2.0	1755	36740	20.9	—
CaO	2858	12240	—	—	—	—	-303400
Mg	923	2160	2.3	1380	35520	22.45	—
MgO	2993	18500	—	—	—	—	-292200
Fe	1803	3700	2.1	3008	84620	28.1	—
FeO	—	—	—	—	—	—	-129000
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	-130133

由能的計算(表 26)。在圖 65 中举出以直綫圖形表示 ΔF° 之变化,因而,可以用方程式 $\Delta F^\circ = a - eT$ 来表示。当 1000°K 时,对每一克分子氧的 ΔF° 值为 -212580 卡,在 1400°K 时, -193090 卡。簡單的計算就能确定反应 $\frac{4}{3}\text{Al} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的自由能方程式:

$$\Delta F_T^\circ = -261310 + 48.73T.$$

此方程式对我們用于高温方面的研究,具有足够的近似程度。

表 93 内列举鋁、硅、鈦、鉄、鎂和鈣等氧化物生成自由能方程式。所有自由能数值都是根据一克分子的氧計算的。

圖 168 中列入在一个大气压下,氧化物生成反应的自由能变化与温度的关系的曲綫。在此圖中亦列入了一氧化碳生成的 ΔF°