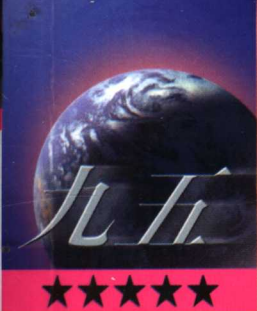


普通高等教育“九五”国家级重点教材



冶金物理化学

研究方法

(第 3 版)

王常珍 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶金物理化学 研究方法

(第3版)

东北大学 王常珍 主编

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2002

图书在版编目 (CIP) 数据

冶金物理化学研究方法/王常珍主编. —3 版. —北京: 冶金工业出版社, 2002. 4
普通高等教育“九五”国家级重点教材
ISBN 7-5024-2945-X

I. 冶… II. 王… III. 冶金-物理化学-高等学校-教材 IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 004812 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 刘冀琼 宋 良 美术编辑 熊晓梅 责任校对 符燕蓉 责任印制 刘 静

北京昌平百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1982 年 7 月第 1 版; 1992 年 4 月第 2 版; 2002 年 4 月第 3 版, 第 5 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 31 印张; 748 千字; 484 页; 9651~12150 册

48.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

本书修订版即第2版出版已逾10年，并于1997年荣获国务院国家级教学成果（教材）一等奖。编者感谢广大读者给予我们的支持与厚爱，它将鞭策我们把本书修订得更好。

这次修订的主要目的有二：一是适应该学科领域科学技术发展的需要；二是适应我国教育改革的需要。

这20多年来，冶金物理化学的研究已经不再局限于化学热力学及熔体性质的研究，为了适应生产发展的需要，人们把更多的注意力投向反应动力学领域，并对在冶金过程中物质和热量的传递过程给予更多的关注。故在这次修订中，我们重新改写了冶金动力学研究一章，并新增加冶金反应工程学研究一章，以期向读者提供必要的知识。

由于测试仪器精度的日益提高，热分析技术已在许多研究中采用，尤其在动力学研究中起着重要的作用，所以在这次修订中，增加了“热分析技术”一章。

在这次修订中，删除了一些陈旧的内容，增加了一些近年来颇受人们关注的内容，如铬酸钒炉、微波炉、红外辐射温度计、新型化学传感器以及扩散偶法研究相平衡等内容。

为了适应教学改革发展的需要，我们认为学生不仅要有在实验室中进行科学研究的素质和能力，而且还要有进行扩大实验和在现场中进行实验设计，整理实验结果并由此得出正确结论的能力。为此，我们在这次修订中特别注意加强了这方面的内容，并增写了“实验设计方法”一章。

参加本书编写与修订的人员：第1章铬酸钒炉和微波炉部分由李光强编写；第5章由车荫昌修订；由于研究方法相近，故将表面张力及界面张力的测定及熔体密度的测定两章合并为第12章，由毛裕文负责修订改编；第16章热分析技术由林勤编写；第18章和第19章由张廷安编写；第20章由关颖男编写；第15章扩散系数的测定由主编略作删减；其他各章仍由原编写者修订。全书由王常珍担任主编。

由于水平所限，本书中的错误和不足之处恳请广大读者批评指正。

编 者

2000年10月

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。修改力求做到文字精练，图示规范，删掉陈旧的内容和与其他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。其他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，其他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4章的修订工作由东北工学院车荫昌负责。第14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18章“动力学研究”由车荫昌编写。其他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

第1版前言

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、黏度、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，第五章彭恂强，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桀，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

目 录

I 高温冶金物理化学研究的基本技术

1 实验室的高温获得	(1)
1.1 获得高温的方法	(1)
1.2 电阻丝炉的结构与热平衡分析	(2)
1.3 电热体	(4)
1.4 耐火材料与保温材料	(11)
1.5 电阻丝炉设计	(16)
1.6 电阻炉制作	(19)
1.7 电阻炉的恒温带	(21)
1.8 电阻炉温度的自动控制	(22)
1.9 微波加热的原理简介	(24)
2 温度测量方法	(26)
2.1 温标及温度的测量方法	(26)
2.2 热电偶	(29)
2.3 辐射温度计	(50)
3 实验室用耐火材料	(53)
3.1 耐火氧化物材料	(53)
3.2 碳化物、氮化物、硼化物、硅化物和硫化物	(60)
3.3 碳素材料	(62)
3.4 耐火材料制造工艺的一些问题	(63)
3.5 陶瓷与金属的复合材料	(65)
4 气体净化及气氛控制	(66)
4.1 气体的制备、贮存和安全使用	(66)
4.2 气体净化的方法	(68)
4.3 常用气体净化剂	(70)
4.4 气体流量的测定	(75)
4.5 定组成混合气体的配制	(76)
4.6 使用气体时应注意的一些技术问题	(78)
5 真空技术	(80)
5.1 概述	(80)
5.2 真空的获得	(80)
5.3 真空的测量	(83)

5.4	真空系统	(85)
5.5	真空检漏	(88)
6	放射性同位素应用技术	(91)
6.1	放射性同位素的基础知识	(91)
6.2	放射性的测量	(98)
6.3	使用放射性同位素的安全技术	(106)
6.4	放射性同位素在冶金物理化学研究中的应用	(109)
II	高温冶金物理化学的实验研究方法	(118)
7	量热	(118)
7.1	基本概念和量热方法的基本原理	(118)
7.2	量热计和量热计热当量的标定	(120)
7.3	外套等温法量热实验及热交换校正值的确定	(123)
7.4	绝热量热法	(125)
7.5	量热误差来源	(128)
7.6	溶解热的测定	(129)
7.7	燃烧热的测定	(130)
7.8	比热容的测定	(132)
7.9	混合热的测定	(134)
8	固体电解质电池的原理及应用	(136)
8.1	固体电解质	(136)
8.2	氧化物固体电解质的制备	(143)
8.3	氧化物固体电解质电池的工作原理	(146)
8.4	氧化物固体电解质的电子导电	(148)
8.5	固体电解质传感器的设计与使用	(156)
8.6	固体电解质氧电池的工业应用	(161)
8.7	固体电解质氧电池在炼钢中的应用	(165)
8.8	固体电解质电池在冶金物理化学研究中的应用	(172)
9	化学平衡的研究	(180)
9.1	主要研究方法概述	(180)
9.2	化学平衡法有关实验技术讨论	(185)
9.3	化合物和熔体组元热力学数据的测定	(211)
9.4	高阶相互作用系数、焓、熵相互作用系数	(223)
9.5	化学平衡法的测定误差	(227)
10	相平衡的研究	(229)
10.1	一般原理	(229)
10.2	用动态法(热分析和示差热分析法)研究相平衡	(230)
10.3	用静态法(淬冷法)研究相平衡	(231)
10.4	扩散偶法	(238)

10.5	由热力学数据推测和校验相图	(238)
10.6	三元系相图的研究方法概述	(249)
10.7	化学键参数—人工神经网络方法预报未知相图	(249)
11	蒸气压	(251)
11.1	概述	(251)
11.2	静态法测量蒸气压	(252)
11.3	动态法测量蒸气压	(254)
11.4	克努森喷射-高温质谱仪联合法	(267)
11.5	气相色谱法测量蒸气压	(274)
12	表面张力和密度的测定	(278)
12.1	概述	(278)
12.2	气泡最大压力法	(282)
12.3	静滴法	(288)
12.4	阿基米德法	(298)
12.5	其他表面张力测定方法	(301)
12.6	界面张力的测定方法	(306)
12.7	其他密度测量方法	(307)
13	冶金熔体黏度的测定	(310)
13.1	概述	(310)
13.2	黏度与温度的关系	(312)
13.3	黏度的测定方法	(313)
14	电导率测定	(333)
14.1	基本概念	(333)
14.2	测量电导率方法的原理	(334)
14.3	电导池和电导池常数	(343)
14.4	测量方法的选择和电导池的设计	(345)
15	扩散系数的测定	(351)
15.1	扩散系数	(351)
15.2	液体金属中扩散系数的实验测定方法	(352)
15.3	熔盐与熔渣中组元扩散系数的测定	(372)
16	热分析技术	(379)
16.1	概述	(379)
16.2	差热分析	(380)
16.3	差示扫描量热法	(385)
16.4	热重法	(389)
16.5	热分析时温度和热量的标定	(394)
17	夹杂物及物相分析	(397)
17.1	概述	(397)
17.2	显微镜分析法	(400)

17.3	相提取及分离	(405)
17.4	近代仪器分析法	(416)
18	冶金动力学研究	(428)
18.1	概述	(428)
18.2	淬冷法	(429)
18.3	热重分析法	(431)
18.4	差热分析法	(438)
18.5	静态法	(439)
18.6	动态法	(440)
18.7	电化学法	(441)
19	冶金反应工程学研究	(443)
19.1	概述	(443)
19.2	停留时间分布 (RTD) 法	(443)
19.3	物理模拟法	(447)
19.4	数学模型方法	(452)
19.5	数学模拟法	(454)
20	实验设计方法	(458)
20.1	正交实验设计法	(458)
20.2	最速上升法	(462)
20.3	二次正交回归设计	(466)
附录	实验数据处理	(475)
附1	实验误差	(475)
附2	有效数字及其计算规则	(479)
附3	间接测量中的误差	(481)
附4	实验结果的图示	(482)

I 高温冶金物理化学研究的基本技术

1 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作简单高温设备的能力。

1.1 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、易于制作、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 $10\sim 100\text{kHz}$ 。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，可用于无坩埚熔炼。这种技术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，常使用小型电弧炉。等离子炉是利用气体分子在电弧区高温（ 5000K ）作用下，离解为阳离子和自由电子而达到极高的温度（ 10000K ）。

(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难熔材料。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，便于制作；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作小型电阻炉的能力，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。

1.2 电阻丝炉的结构与热平衡分析

1.2.1 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）、坩埚炉和马弗炉等，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。

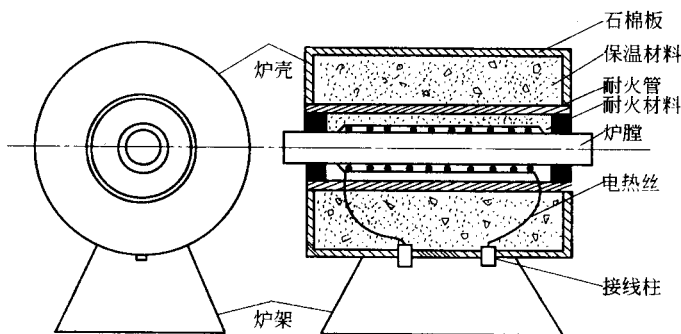


图 1-1 管式电阻丝炉结构示意图

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。炉管是用以支撑发热体和放置试料的，炉壳内放有绝热材料，炉架支撑整个炉体重量，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。

1.2.2 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 。

$$Q = 1.004I^2R\tau \quad (\text{J}) \quad (1-1)$$

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

$$Q' = \frac{\lambda \Delta t}{d} \quad (1-2)$$

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 $Q' = 0.4 \text{W/cm}^2$ 。对于圆筒形电炉, 假如炉壳表面积为 10^3cm^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 400W 。因此, 对一保温层厚度为 5cm 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-玻耳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

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

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

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

$$Q'' = \frac{\epsilon}{2 - \epsilon} \sigma (T^4 - T_0^4) \quad (1-3)$$

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。

为了更好地说明电炉的散热, 下面介绍一计算示例。图 1-2 是一无限长圆筒形电炉的横断面, A 为发热体 (表面辐射率 $\epsilon = 0.8$), D 为常温炉壳 ($\epsilon = 0.5$)。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 2 个薄的热辐射板 ($\epsilon = 0.4$); (b₁) 加一个以 B 为内径, 以 C 为外径的厚氧化铝管 ($\epsilon = 0.4$, $\lambda = 0.063 \text{W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$); (b₂) 把上述的氧化铝管改变成石墨管 ($\epsilon = 0.8$, $\lambda = 0.84 \text{W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$)。

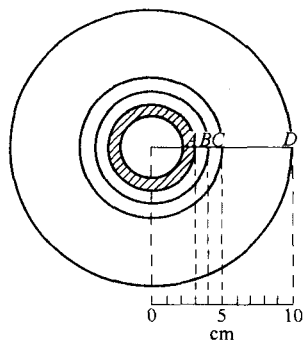


图 1-2 圆筒形电炉断面图

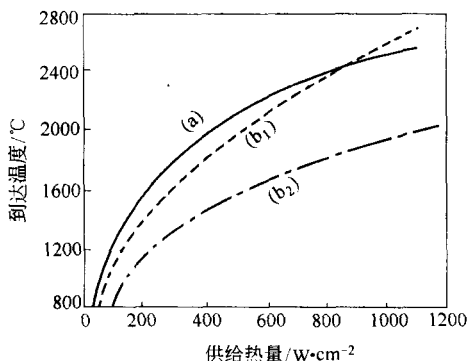


图 1-3 供电功率与到达温度的关系

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。

1.3 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。

1.3.1 金属电热体

1.3.1.1 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 $0.5\sim 3.0\text{mm}$ 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。

表 1-1 国产 Ni-Cr, Fe-Cr-Al 合金性能

合金种类	化学成分的质量分数/%				相对密度	20℃电阻率 / $\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
	Cr	Al	Ni	Fe		
Cr25Al5	23.0~27.0	4.5~6.5	—	余量	7.1	1.45
Cr17Al5	16.0~19.0	4.0~6.0	—	余量	7.2	1.30
Cr13Al4	13.0~15.0	3.5~5.5	—	余量	7.4	1.26
Cr20Ni80	20.0~23.0	—	75.0~78.0	余量	8.4	1.11
Cr15Ni60	15.0~18.0	—	55.0~61.0	余量	8.15	1.10

合金种类	熔点/℃	电阻温度系数 /℃ ⁻¹	导热系数 /W · (m · K) ⁻¹	热膨胀系数 /℃ ⁻¹	最高使用温度 /℃	常温加工性能
Cr25Al5	1500	(3~4) × 10 ⁻⁵	16.7	15.0 × 10 ⁻⁶	1200	有产生裂纹倾向
Cr17Al5	1500	6 × 10 ⁻⁵	16.7	15.5 × 10 ⁻⁶	1000	有产生裂纹倾向
Cr13Al4	1450	15 × 10 ⁻⁵	16.7	16.5 × 10 ⁻⁶	850	有产生裂纹倾向
Cr20Ni80	1400	8.5 × 10 ⁻⁵	16.7	14.0 × 10 ⁻⁶	1100	良好
Cr15Ni60	1390	14 × 10 ⁻⁵	12.6	13.0 × 10 ⁻⁶	1000	良好

表 1-2 国外高性能 Ni-Cr, Fe-Cr-Al 合金性能

种 类	名 称	主要化学成分的质量分数/%						相对密度	20℃电阻率 / $\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	熔点/℃	最高使用 温度/℃
		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	耐腐蚀性强	耐腐蚀性强	易腐蚀	易腐蚀
	N ₂	耐腐蚀性差	耐腐蚀性差	耐腐蚀性差	耐蚀性强	耐蚀性强
	还原性气氛	稳定性较差	稳定性较差	稳定性较差	不能用	不能用
	氧化性气氛	适宜	适宜	适宜	适宜	适宜
	渗碳气氛	不能用	不能用	不能用	不能用	不能用
对耐火材料稳定性	Al ₂ O ₃	1350℃以下不起作用			1200℃以下不起作用	
	BeO	1350℃以下不起作用			1200℃以下不起作用	
	MgO	1350℃以下不起作用			1200℃以下不起作用	
	ZrO ₂	1350℃以下不起作用			1200℃以下不起作用	
	ThO ₂	1350℃以下不起作用			1200℃以下不起作用	
	耐火砖	1350℃以下不起作用			1200℃以下不起作用	

1.3.1.2 Pt 和 Pt-Rh 电热体

铂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，与氧可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 $p_{O_2} \geq 0.1\text{MPa}$ 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 SiO_2 与还原气氛共存时，在高温下形成气相 SiO ，所以，即使 SiO_2 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 Al_2O_3 粉覆盖，要求 Al_2O_3 粉不含有 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。

表 1-4 Pt-Rh 合金电热体性能

化学成分的质量分数/%		熔点/℃	最高使用温度/℃
Pt	Rh		
87	13	1850	1650
80	20	1900	1700
60	40	1950	1750

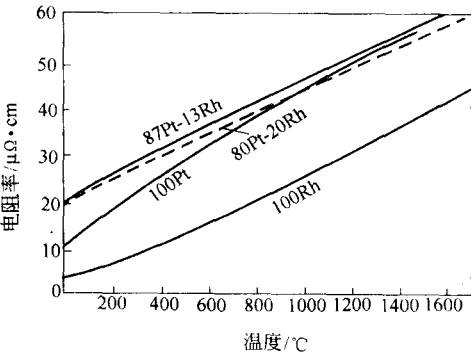


图 1-4 Pt、Rh、Pt-Rh 合金
电阻率与温度的关系

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。

1.3.1.3 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 WO_3 ，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。

表 1-5 Mo, W, Ta 电热体性能

材 料	密度 /g·cm ⁻³	熔点/℃	蒸汽压为 10 ⁻³ Pa 的温度/℃	电阻率/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$				最高使用 温度/℃	使用气氛
				25℃	1000℃	1500℃	2000℃		
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

为了获得 2000℃ 以上的高温, 常采用钨丝或钨棒为电热元件, 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℃ 高温的电热元件。钼有较高的蒸汽压, 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、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℃ 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℃ 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。

表 1-6 Mo、W、Ta 的稳定性

使 用 条 件		Mo	W	Ta
与耐火氧化物反应的 温度	石 墨	1200℃ 以上很快形成 碳化物	1400℃ 以上很快形成 碳化物	1000℃ 以上很快形成 碳化物
	Al ₂ O ₃	1900℃ 以上	1900℃ 以上	1900℃ 以上
	BeO	1900℃ 以上	2000℃ 以上	1600℃ 以上
	MgO	1800℃ 以上	2000℃ 以上	1800℃ 以上
	ZrO ₂	1900℃ 以上	1600℃ 以上	1600℃ 以上
	ThO ₂	1900℃ 以上	2200℃ 以上	1900℃ 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 400~800℃ 间形成 氢化物
	湿氢气	1400℃ 以下稳定	1400℃ 以下稳定	450℃ 开始形成氢化物
	裂化氢 (干)	熔点以下稳定	熔点以下稳定	400℃ 以上形成氮及氢 化物
	水煤气及发生炉煤气 燃烧产物	1200℃ 以上表面有碳 化作用	1300℃ 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℃ 以下稳定	2000℃ 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℃ 以上强烈挥发 400~500℃ 以上氧化, 800℃ 开始挥发	2400℃ 以上强烈挥发 500℃ 以 上 氧 化, 1200℃ 以上挥发	2200℃ 以上强烈挥发 500℃ 以上形成氧化物 及氮化物