

实验八 金属相图

一、实验目的

1. 掌握热分析法绘制合金系统相图的实验原理。
2. 学会实验操作技术和分析步冷曲线。
3. 掌握二组分合金系统相图的绘制方法。

二、实验原理

物质在不同的温度、压力和组成下,处于不同的状态,其变化关系可以用几何图形表示出来,相图就是描述相平衡系统状态与温度、压力和组成关系的几何图形。它反映的是在指定条件下系统存在的相数及相的组成。二组分系统的相图可以分为气-液系统和固-液系统两大类,前者是“实验七”所研究的内容;后者属于凝聚系统,因受压力的影响小,其相图通常用温度-组成的平面图表示。

对于二组分固-液合金系统,常用热分析法绘制系统的相图。所谓热分析法就是对所研究的二组分系统,配成一系列不同组成的样品,加热使之完全熔化,然后在一定的环境下均匀降温,记录温度随时间的变化曲线(称之为“步冷曲线”)。系统若发生相变,必然产生相变热,使降温速度减慢,则在步冷曲线上会出现“拐点”或“平台”,由此可以确定相变温度。

图 8-1 是 A 和 B 二组分合金系统的步冷曲线,以横坐标表示时间,纵坐标表示系统的温度。高温熔液从 a 点开始降温,在不产生新相时,温度随时间均匀变化,且降温速度较快(图中 ab 段)。当系统降温至 b 点所对应的温度时,开始有固体 A 析出,此时系统处于固-液两相平衡,根据相律可知,系统的自由度 $f^* = C - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$,表示温度可变,但由于在析出固体 A 的过程中,系统放热,因而使降温速度减慢(图中 bc 段),故步冷曲线出现了转折变化的“拐点”(图中 b 点所示)。当系统继续降温至 c 点所示温度时,熔液中又有固体 B 析出,即此时固体 A 和固体 B 同时析出,系统处于三相平衡,根据相律可知,系统的自由度数 $f^* = C - \phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$,表示温度不变,故步冷曲线上出现了“平台”(如图 cd 段)。当熔液全部凝固后,温度又继续下降(图中 de 段)。

由此可知,对组成一定的二组分固-液系统而言,根据其步冷曲线上的“拐点”及“平台”所对应的温度,即可确定有固相析出时的温度和低共熔点温度。如果作出一系列不同组成系统的步冷曲线,从中确定各相变温度[图 8-2 中(a)所示]。再以横坐标表示系统的组成,纵坐标表示系统的温度,将各“拐点”用曲线连接起来,将各“平台”用直线连接起来,即得到系统的相图[图 8-2 中(b)所示]。不同组成熔液的步冷曲线对应相图的关系可以从图 8-2 中看出。

本实验利用热分析法测定一系列不同组成的 Pb-Sn

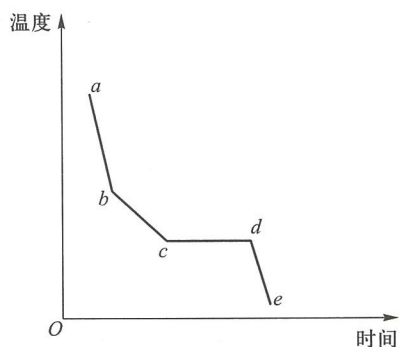


图 8-1 步冷曲线

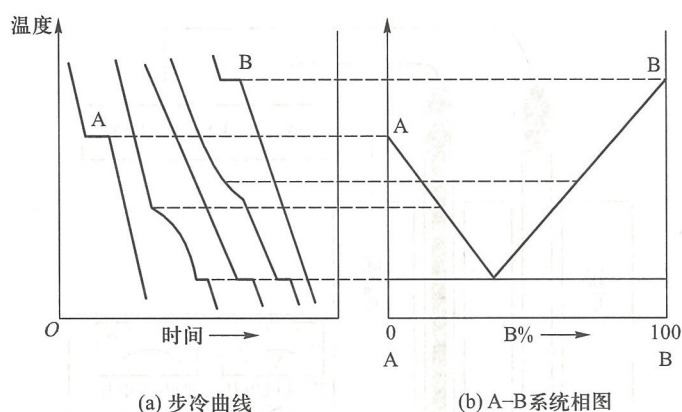


图 8-2 步冷曲线与相图

系统的步冷曲线,测量的要点如下:

- (1) 系统在降温过程中,降温速度尽量慢,以保证系统的相变接近于相平衡状态。
- (2) 被测样品的组成必须与原始配制样品的组成一致,如果测量过程中样品各处的组成不均匀,或者发生氧化变质,则相图失真。
- (3) 实测的温度必须真正反映系统的温度,因此,温度计的外套管的热容要小,它与被测系统的导热性必须足够好。

测量系统温度有多种方法,可以用水银温度计插入样品中直接进行测量,也可以采用热电偶温度计进行测量,目前大多采用后者。本实验是利用程序升降温控制仪控制电炉的加热和降温,可以人为地设定降温速度,通过热电偶采集温度数据使步冷曲线直接显示在计算机屏幕上,同时在程序升降温控制仪上配有温度数值显示和定时报鸣时间,因此也可手工记录绘制步冷曲线。

三、仪器和试剂

KWL—09 可控升降温电炉 1 台;SWKY—I 数字控温仪(带热电偶)1 台;计算机显示器 1 台。锡和铅样品管(分别为纯 Sn、含 Sn 分别为 80%、61.9%、40% 和 20% 的样品,各样品上面覆盖一层石墨粉)。

四、操作步骤

1. KWL—09 可控升降温电炉如图 8-3 所示。取 1 号样品管放入左侧的加热炉中,将温度传感器 I 插入加热炉边缘的插孔中,将温度传感器 II 插入右侧的降温炉内。将冷风量调节和加热量调节的旋钮均逆时针旋转到底。

2. SWKY—I 数字控温仪的操作面板如图 8-4 所示。打开电源开关,显示为初始状态:温度显示 I 为 320.0 °C (默认的设置温度),温度显示 II 为实时温度,置数指示灯亮。

设置控制温度:按工作/置数键,在“置数”指示灯亮时,依次调节 $\times 100$ 、 $\times 10$ 、 $\times 1$ 、 $\times 0.1$ 各按钮,直至调整到所需控制温度的数值。

设置完毕,按一下工作/置数键,工作指示灯亮时,加热炉开始加热直至控制温度。

3. 打开计算机显示器桌面上的金属相图数据处理系统 V3.00 软件,默认为数据采集窗口,

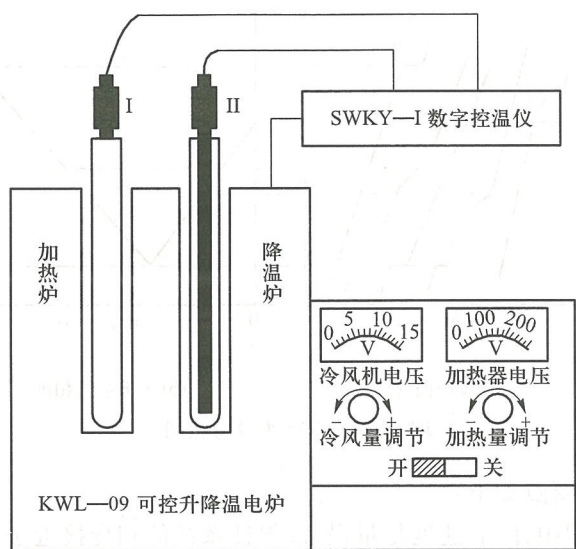


图 8-3 KWL-09 可控升降温电炉的示意图

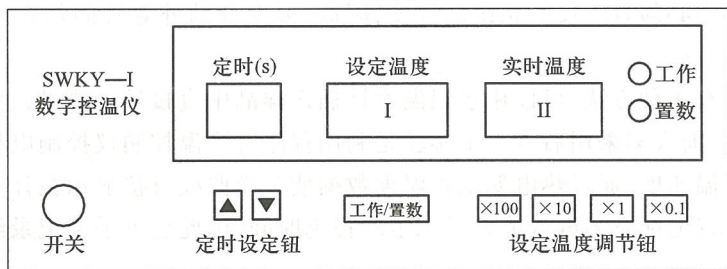


图 8-4 SWKY-I 数字控温仪的操作面板

点击计算机窗口左上角的“设置”，再点击该目录下的“通讯口(K)”，一定要重新选中“COM1”，点击计算机窗口左上角的“数据通讯”，再点击该目录下的“开始通讯”，弹出对话框：填写其中的学生姓名、样品 1(锡)、样品 2(铅)、百分比和实验结束温度(150 ℃)。

4. 当温度显示 I 达到设定温度 20 min 以上时，打开升降温电炉电源开关，顺时针调节加热量调节旋钮，加热降温炉，直至温度显示 II 的温度达到比控制温度低 50 ℃时停止加热，将加热量调节旋钮逆时针旋转到底。

5. 将温度传感器 II 插入加热炉中的样品管中，直至温度显示 II 基本稳定；再用钳子夹住加热炉中的样品管转移到降温炉内。

6. 耐心调节冷风量调节和加热量调节旋钮，使降温速度保持在 8 ℃ · min⁻¹左右。然后点击计算机桌面对话框中的“确定”，计算机开始自动绘制步冷曲线，然后将另一样品放入加热炉中加热。

7. 绘制步冷曲线结束后，点击计算机窗口左上角“文件”，再点击该目录下的“保存”，弹出对话框：填入文件名，选择路径，将数据保存到桌面上的“测量数据”文件夹中。

将升降温电炉的冷风量调节和加热量调节的旋钮均逆时针旋转到底。将降温炉中的样品取

出放到样品架上,把温度传感器Ⅱ插入右侧的降温炉内。

8. 重复以上“3~7”的操作,分别绘制其他样品的步冷曲线。

9. 测量结束后,按工作/置数键,使置数指示灯亮,关闭数字控温仪和升降温电炉的电源开关。

五、数据记录和处理

1. 点击计算机窗口左上角的“窗口”目录下的“数据处理”,进入数据处理和绘制相图窗口,点击计算机窗口左上角的“文件”目录下的“打开”,找到已保存的各条步冷曲线,分别调整其处于合适位置,用鼠标在曲线上找到拐点温度或平阶温度或最低共熔点温度,将其填到“步冷曲线属性”表格中。

2. 点击计算机窗口左上角“数据处理”目录下的“数据映射”,“步冷曲线属性”中数据会自动填到二组分合金相图数据表格中。

3. 将二组分合金相图数据表格中填满至少4列数据后,点击计算机窗口左上角“数据处理”目录下的“绘制相图”,弹出“绘制相图方式”窗口,在相图曲线类型中选择“简单二组分相图”,填入样品1名称(铅)、样品2名称(锡),点击“确定”计算机即自动绘出相图。

4. 点击计算机窗口左上角“设置”目录下的“衬托线”,软件绘出衬托线。

5. 点击计算机窗口左上角“设置”目录下的“显示标注”,软件标出各步冷曲线的组成。

6. 点击计算机窗口左上角“设置”目录下的“保存”,将相图保存到桌面上的“测量数据”文件夹中。

根据各样品步冷曲线确定的相变温度——“拐点”和“平台”,画出如图8-2所示的相图,并确定Sn-Pb系统的最低共熔点和最低共熔组成。

六、思考讨论题

1. 试从相律阐明各步冷曲线的形状,并标出相图中各区域的相态。
2. 为什么制备焊锡(锡和铅的混合物)时,组成选择在含锡为61.9%左右?
3. 各样品的步冷曲线的“平台”长短为什么不同?
4. 为什么要缓慢冷却样品作步冷曲线?

七、参考文献

- [1] 东北师范大学,等. 物理化学实验[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,1989:88.
- [2] 张新丽,胡小玲,苏克和. 物理化学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2008:92.
- [3] 罗鸣,石士考,张雪英. 物理化学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2012:57.

附录 SWKY—I 数字控温仪

SWKY—I 数字控温仪的操作面板如图8-4所示。该仪器采用自整定PID技术,自动调整加热系统的电压,达到控温目的,有效防止温度过冲。其使用方法如下:

1. 开机

按下电源开关,显示为初始状态:温度显示Ⅰ为320.0℃(默认の設定温度),温度显示Ⅱ为

实时温度,置数指示灯亮。将热电偶插入被测物中,深度大于 5 cm。

2. 置数设定

(1) 按工作/置数键,置数指示灯亮。设定温度:依次按“ $\times 100$ ”、“ $\times 10$ ”、“ $\times 1$ ”、“ $\times 0.1$ ”设置“设定温度”的百位、十位、个位及小数点后一位的数字,每按动一次,显示数码按“0~9”依次递增或递减,至所需设定温度的数值。设置完毕,再按工作/置数键,转换到工作状态,工作指示灯亮。注意:置数状态时,仪器不对加热器进行控制。

(2) 设定报鸣时间:按工作/置数键,置数指示灯亮,按▲键和▼键调节至所需间隔的定时时间,有效调节范围:10~99 s,时间倒数至零,蜂鸣器鸣响,鸣响时间为 2 s,若无需定时提醒功能,将时间调至 00~09 s,时间设置完毕,再按一下工作/置数键,使工作指示灯亮,切换到工作状态。

3. 关机

按下电源开关即可。