

二组分金属相图

一、实验目的和要求

1. 掌握热分析法的测量技术
2. 用热分析法测绘 Sn-Bi 二组分金属相图，了解固-液相图的基本特点。

二、实验原理

1. 互不相溶的二组分金属体系的相图

对于和冶金有关的合金、化合物、融盐等体系，气相可以忽略，只考虑固相和液相。这种没有气相的体系称为凝聚体系。两种金属形成的二组分体系属于凝聚体系，可分为三种类型：两种金属互不相溶；部分互溶的固溶体(固态溶液)；完全互溶的固溶体。本实验所测量的 Sn-Bi 二组分金属体系属于第一种类型。

对于二组分金属体系，平衡状态受外压的影响很小，因此，在测绘相图时，通常固定外压，一般为标准大气压，得到平面的温度-组成图。由于外界影响因素中只考虑温度，相律可表示为 $f=C-\phi+1=3-\phi$ ，自由度最大为 2。(参见“双液系气液平衡相图”中关于相律的讨论)

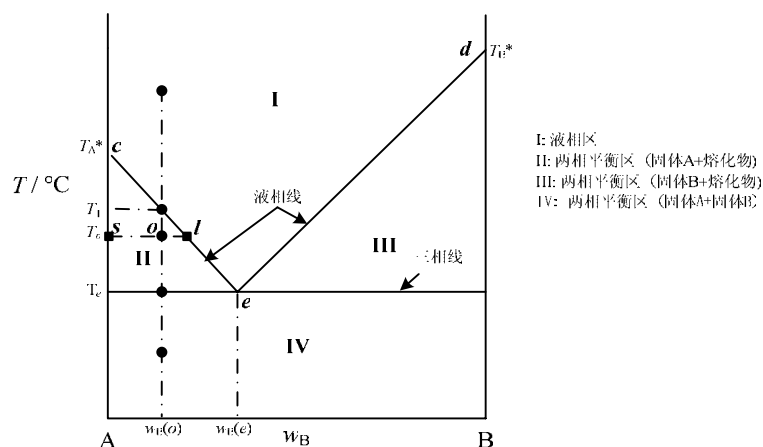


图 1 互不相溶的二组分金属体系的相图

图 1 是典型的互不相溶的二组分金属体系的相图。横坐标 w_B 表示金属 B 在整个体系中质量分数，纵坐标为温度。

T_A^* 和 T_B^* 分别代表纯 A 和纯 B 的熔点。人们很早就知道，一种金属中加入

另外一种金属可以降低熔点，因此可以配制出熔点低于两种纯金属的合金来。用食盐化雪也是这种办法。因此，当在金属 A 中加入 B 后，熔点将沿 ce 下降，直到 e 点。同样，在金属 B 中加入 A，熔点沿 de 下降，直到 e 点。体系在 e 点对应的组成下具有最低熔点，这个熔点 T_e 称为低共熔点，相应的混合物称为低共熔混合物。熔融状态的低共熔混合物在冷却过程中，A 和 B 两种金属同时结晶。

图 1 中的熔点曲线 ce 和 de 称为**液相线**，它可以是直线，也可以是曲线。水平直线 men 称为**三相线**，当物系点落在三相线上时，体系中存在固态 A、固态 B 和熔融物三相平衡。根据相律，三相平衡时自由度 $f=2-3+1=0$ ，因此各相组成必然分别为固态纯 A、固态纯 B、液态低共熔混合物，温度必然为低共熔点。

液相线和三相线将相图划分为 4 个区域：I. 熔融物的单相区；II. 固态 A 和熔融物的两相平衡区；III. 固态 B 和熔融物物的两相平衡区；IV. 固态 A 和固态 B 的两相平衡区。

假设，体系的总组成介于 0 和 $w_B(e)$ 之间，刚开始时物系点位于 p 点，由于该点在区域 I，体系中只有熔融物的单相。降低体系的温度，到达熔点 T_1 时，金属 A 首先从液相中结晶。伴随着固体的析出，液相中 B 的含量将升高，相应的熔点也沿 ce 线下降。这个过程中固液相的变化可用杠杆规则确定。例如，当物系点位于 o 点时，过 o 点作水平线与纵坐标和液相线交于 s 和 l 点。 s 和 l 是相点，其横坐标分别是平衡体系中固、液相的组成。两相的质量 W 之间的关系为： $W_{固A} \cdot os = W_{液} \cdot ol$ 。当温度降低到低共熔点 T_e 时，熔融物的组成将变的和低共熔混合物一致，此时 A、B 同时结晶，体系处于三相平衡。当体系温度下降到 T_e 以下时，液相消失，只存在固态的 A 和 B 两相。

如果体系总组成介于 $w_B(e)$ 和 1 之间，其冷却过程中基本相同，区别在于首先是金属 B 从液相中结晶。

2. 热分析法

体系中物态的变化称为相变。例如，在上面的例子中，总组成为 $w_B(o)$ 的熔化物，在熔点时析出纯 A (凝固)，形成了新相，这就是一个相变；在低共熔点，A、B 同时析出也是相变。通过实验手段确定体系发生相变时的温度，就可以在相图中确定相应的熔点或低共熔点的位置。对一系列具有不同总组成的样品进行测量，进而描出液相线和三相线，画出相图。

热分析法是判断相变温度的常用方法之一。其基本原理是：将体系缓慢地加热或冷却，如果没有发生相变，温度会随着时间均匀地变化。温度-时间关系曲线上呈现一条直线。当体系发生相变时，由于相变过程中伴随着热效应(吸热或放热)，温度随时间的变化速率将发生改变，在温度-时间关系曲线出现转折，转折点的位置就是发生相变时的温度。

通常的做法是将体系加热至完全熔化的状态，然后自然冷却，每隔一定时间记录一次温度。由此作出的温度-时间曲线称为步冷曲线。

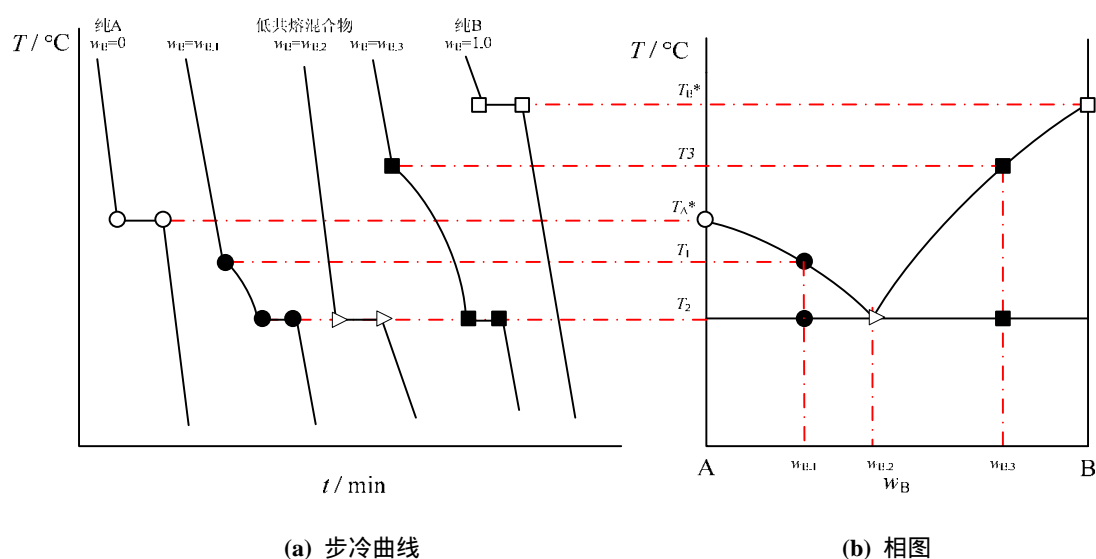


图 2 步冷曲线和相图

图 2(a)是完全不互溶二组分金属体系的几种典型的步冷曲线。

步冷曲线 和 是纯金属样品。曲线最上面一段表示熔化物的温度均匀下降。当温度下降到金属的熔点时，金属开始从液相中析出，形成固相，在步冷曲线上出现转折点。由于金属凝固放热抵消了体系热量的损失，所以在凝固的过程中温度保持不变，步冷曲线上出现平台。完全凝固后，液相消失，曲线上出现第二个转折点，温度又开始下降。

步冷曲线 是低共熔混合物，其形状和纯金属相似，区别在于，第一次相变时，体系中同时形成两个固相，即固态 A 和 B，平台所对应的温度是低共熔点。

步冷曲线 是混合物样品，其中 A 的含量高于低共熔混合物。冷却过程中依次发生如下相变：1) 纯金属 A 首先析出。曲线上出现第一个转折点(对应于熔点)。由于只有 A 结晶，其放出的热量不足以抵消体系热量的损失，因此温度仍

然下降，只是速率降低，呈现坡度较缓的一段曲线。2) A、B 同时结晶。A 首先结晶导致熔化物的组成也不断变化，当其组成和低共熔混合物相同时，A、B 同时结晶，此时体系热量的损失可被完全抵消，温度将不再下降，曲线上出现平台(对应于低共熔点)。3) 熔化物完全凝固。体系的温度继续下降。

步冷曲线也是混合物样品，但 B 的含量高于低共熔混合物，其形状和相似，只是在第一次相变时首先析出固态金属 B。

由步冷曲线确定了熔点或低共熔点后，即可进一步绘制出相图。图 2(b)给出了步冷曲线和相图的对应关系。

用热分析法测绘相图时，冷却速度应足够慢，这样体系才能充分接近于平衡状态，得到好的结果。

三、实验仪器与试剂

1. 仪器：KWL-08 可控升降温电炉，SWKY 数字控温仪。

2. 试剂：纯锡，纯铋，石墨粉。

四、实验步骤

1. 配制样品

用台秤称量，分别配制含 Bi 量为 30%，58%，75%(质量分数)的 Sn-Bi 混合物 50g，另外称纯 Sn 和纯 Bi 各 50g，分别放在 5 个样品管内，并加适量石墨粉覆盖。

2. 依次测量各样品的步冷曲线

(1) 设定加热温度

打开 SWKY 数字控温仪的电源开关。

按“工作/置数”钮，使控温仪处于置数状态(置数指示灯亮)。

依次按“×100”、“×10”、“×1”、“×0.1”调节“设定温度”的百、拾、个及小数位的数字，温度设定为 220°C

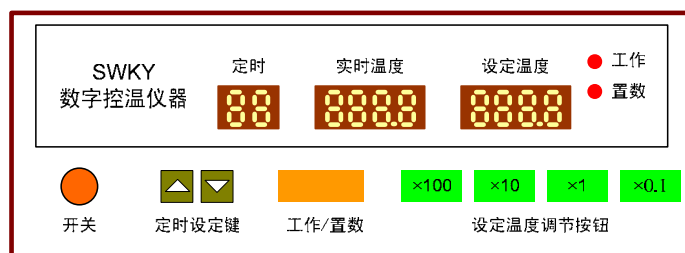


图 3 SWKT 数字控温仪前面板

(2) 加热

样品管放入 KWL-08 可控升降温电炉，并将连接在控温仪上的传感器插入炉膛插孔。

将电炉面板的“冷风量调节”、“加热量调节”逆时针旋转到底(最小)。

使电炉面板“内控/外控”开关置于“外控”(电炉只受控温仪控制)。

打开电炉的电源开关。

按数字控温仪上的“工作/置数”钮，使其处于工作状态(工作指示灯亮)，电炉开始加热，控温仪的“实时温度”窗口显示电炉的实际温度。

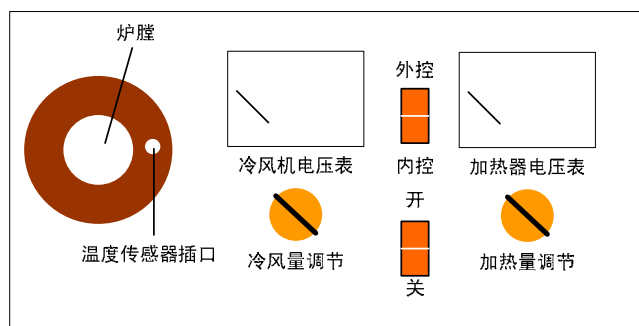


图 4 KWL-08 可控升降温电炉面板(俯视图)

(3) 冷却

当温度上刚升到设定温度并稳定后，从炉膛插孔内取出温度传感器，插入样品管。

将数字控温仪设在置数状态，按“定时”增、减键，将置蜂鸣器定时提醒的时间间隔设置为 1min。设置完毕，再切换回工作状态。

电炉面板“内控/外控”开关置于“内控”(电炉不受控温仪控制)。此时电炉将停止加热，样品开始冷却。每次蜂鸣器鸣叫时记录一次样品的实时温度。直到温度下降到 110°C，停止记录

在降温的过程中，可以让样品在电炉中自然冷却。若要加快降温速度，可以

通过电炉“冷风量调节”旋钮调节冷却风扇的转速。

实验结束后，关闭电炉和数字控温仪的电源。

五、实验结果和讨论

1. 根据样品冷却过程中温度随时间变化的数据，作各样品的步冷曲线
2. 列表给出各样品的组成、步冷曲线上转折点或平台对应的温度。
3. 根据上表中的结果，绘制 Sn-Bi 相图，在相图中标明各区域的相平衡。

六、实验要点和注意事项

1. 样品上应覆盖适量石墨粉，以隔离空气。否则金属在高温下容易氧化，导致体系变成另一个多组分体系。

2. “内控/外控”开关置于“内控”进行降温时，确认“加热量调节”旋钮已经旋转最小的位置(加热电压为 0)，否则在“内控/外控”开关置于“内控”进行降温时，电炉仍继续加热。

3. 冷却速度不能过快，以保证测量体系应尽量接近于相平衡状态。

七、思考题

1. 步冷曲线上为什么出现转折点？纯金属、低共熔混合物、非低共熔混合物的转折点各有几个？曲线形状的差异及原因是什么？
2. 用相律讨论相图各区域内的自由度。
3. 气液两相平衡的标志是什么？

八、参考文献

1. 王伦, 方宾等主编. 化学实验. 北京:高等教育出版社. 2004
2. 夏海涛, 许越, 腾玉洁编. 物理化学实验. 哈尔滨:哈尔滨工业大学. 2003
3. 陈国发, 李运刚编. 相图原理与冶金相图. 北京:冶金工业出版社. 2002
4. 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬编. 物理化学(第四版)上. 北京:高等教育出版社.

1991