

实验 9 Sn-Bi 二元合金相图的测定

【实验目的】

1. 学会用热分析法测绘 Sn-Bi 二元合金相图。
2. 了解纯金属和二元合金步冷曲线形状的差异。
3. 学会从步冷曲线上确定相变点温度的方法。
4. 学会根据实测的步冷曲线绘制相图。

【仪器用具】

JX-3D8 金属相图测量装置，计算机。

【原理概述】

相图是描述热力学平衡条件下系统中相与温度、成分、压强之间关系的图解，也称为平衡状态图。相图反映了材料在不同成分、温度（或压强）下各种相之间的平衡关系。掌握相图对于了解材料在加热、冷却（或压强）改变时的组织转变规律和预测材料的性能，都具有重要的意义。对于不含气相的凝聚态（即液相和固相），由于压强在通常范围的变化对相平衡的影响很小，所以可将压强视为一个常量。因此，对于不含气相的凝聚态（即液相和固相）而言，相图反映了材料在不同成分、温度下各种相之间的平衡关系。对于二元合金系统，其相图往往是以纵轴表示温度、横轴表示合金成分的平面图。

建立相图的关键是要准确地测出各成分合金的相变临界点（表示物质结构状态发生本质变化的相变点）。测定材料临界点多种方法，譬如热分析法、热膨胀法、电阻测量法、金相法、X-ray 衍射分析法等。这些方法主要是利用合金在相结构变化时，引起物理性能及金相组织变化的特点来测定。需要说明的是，精确测定相图往往需要多种方法配合使用。

热分析法是测量相图比较简单易行的方法。对于由液相转变为固相的相变临界点的测定，热分析法准确可靠；但是对于因固溶度饱和从均匀固溶体中析出另一固相的变化，由于相变潜热小，难以用热分析法确定，必须使用其它方法。下面以热分析法测绘 Cu—Ni 相图为例，介绍用热分析法测绘二元系相图的一般方法。首先，按质量分数配制一系列不同组分比例的、有代表性的 Cu—Ni 混合物。然后，分别将所配混合物、纯 Cu 和纯 Ni 体系加热熔融成一均匀液相，然后让体系缓慢冷却，并每隔一定时间（譬如半分钟或一分钟）读一次体系温度，由此可得到温度与时间的关系曲线，称为冷却曲线或步冷曲线。对于纯金属（譬如纯 Cu 或纯 Ni），随着温度的降低，液相的温度不断降低，温度下降的速度较均匀。当继续冷却，纯金属

的冷却曲线将出现一个温度保持不变的平台期，平台对应的温度为材料的凝固温度。平台期的第一个拐点（位于左边）表示有固相开始析出；接着是平台期，两相共存，自由度为零，温度保持不变，表示材料在恒温下凝固；当到达平台期的第二个拐点（位于右边）表示液相刚好全部凝固为单一固相。随着继续冷却，体系的温度也将继续下降。对于一定组成的 Cu—Ni 混合物，随着温度的降低，液相的温度不断降低；当温度达到相变温度时，固相（Cu—Ni 固溶体）开始从液相中析出，组元凝固释放相变潜热，使体系降温的速度变慢，步冷曲线的斜率发生变化而出现拐点，拐点对应的温度就是液相转变为固相的相变温度；随着继续冷却，更多的固相从液相中析出，当步冷曲线的斜率再次发生变化而出现第二个拐点时，它对应于“液、固两相共存”转变为固相的相变温度；随着继续冷却，体系的温度也将继续下降。总之，不同于纯金属的步冷曲线，合金的冷却曲线上没有平台，而为两次转折，温度较高的转折点表示凝固的开始温度，而温度较低的转折点对应于凝固的终结温度。以合金成分为 x 轴（横轴），温度为 y 轴（纵轴）画二元相图，由步冷曲线测定的每个相变临界点在二元相图中都分别对应一个点。连接各相同意义的临界点（凝固的开始点或终了点）就可得到 Cu—Ni 合金的二元相图，如图 1 所示。

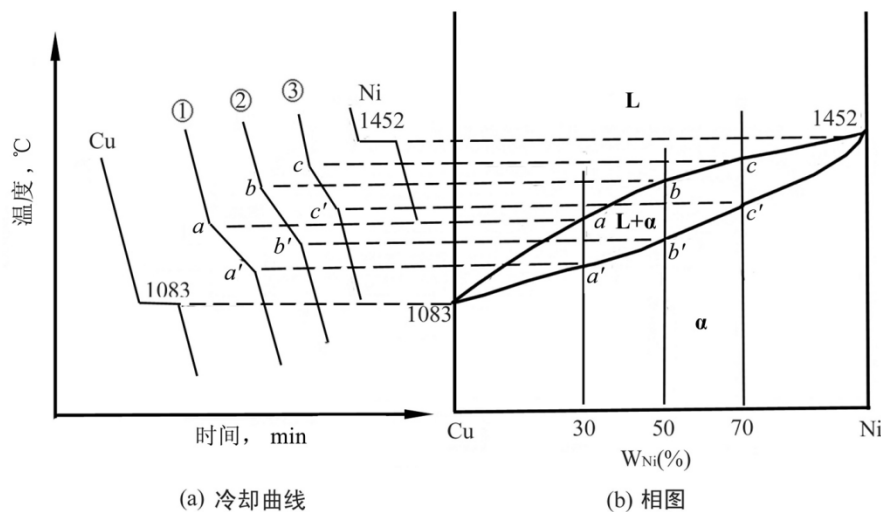
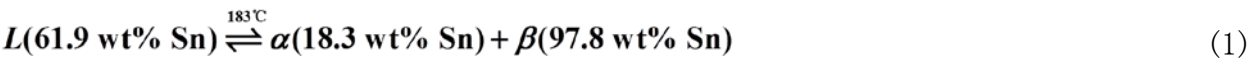


图 1 由步冷曲线绘制 Cu-Ni 二元相图的方法示意图

实际上，二元相图可分为匀晶相图（譬如上面的 Cu-Ni 合金相图）、共晶相图（譬如本实验研究的 Sn-Bi 合金相图）和包晶相图（譬如 Pt-Ag 合金相图）等几种基本类型。由于本实验研究的 Sn-Bi 合金相图是共晶相图，下面以 Pb-Sn 合金为例对共晶相图（如图 2 所示）的基本知识做一个简单的回顾。所谓共晶（Eutectic）转变是指一个确定成分的液相在确定的恒温下同时结晶出两个确定成分的固相的转变。对于 Pb-Sn 合金，其共晶反应可写为：



如图 2 所示, AEB 水平线是等温线, 可认为固相线, 代表液相可以存在的最低温度。E 点被称为不变点 (invariant point)。对于 Pb-Sn 合金, 不变点 E 可由共晶组分 (61.9 wt% Sn) 和共晶温度 (183°C) 确定。18.3 wt% Sn 和 97.8 wt% Sn 为共晶温度 (183°C) 时 α 相和 β 相的组分。 α 相是以 Pb 为溶剂的固溶体, 而 β 相以 Sn 为溶剂的固溶体。由于这两种固溶体都位于相图的两端, 所以也称为端部固溶体。

对于具有共晶反应的 Pb-Sn 合金, 随着温度的降低, 其生成的组织随合金组分的不同而不同。当成分介于室温下的最大固溶度和共晶温度时的最大固溶度 (18.3 wt% Sn) 时, 随着温度的降低, 合金的状态将沿着图 2 中的虚线 I 运动, 如图所示。随着温度的降低, 体系由液相变为液相 L+固相 α 的两相混合物; 随着温度的降低, 将生成更多的 α 固相; 继续降温, 直到液固两相混合物完全转变为 α 相固溶体。继续降温, 当穿过固溶线, α 相固溶体的溶解度极限将被超越, 会析出小的 β 相颗粒。继续降低温度到室温, 这些 β 相颗粒会长大。考虑共晶组分 (61.9 wt% Sn) 的 Pb-Sn 合金从液相开始降温, 随着温度的降低, 合金的状态将沿着图中的虚线 III 运动, 如图所示。当温度降到共晶温度 (183°C) 时, 将发生共晶反应, 从液相同时析出组分为 18.3 wt% Sn 的 α 相固溶体和组分为 97.8 wt% Sn 的 β 相固溶体。由于 α 相、 β 相和液相的成分显著不同, Pb 和 Sn 原子将通过扩散进行再分布, 生成特有的 α 相和 β 相交替排列的层状共晶组织。继续冷却, 温度将保持不变 (这对应于步冷曲线的平台期, 相应的温度就是共晶温度), 直到液相全部转变为共晶组织, 温度才开始降低。从共晶温度降到室温, 共晶组织不会发生显著变化。对于成分介于共晶温度时 α 相和 β 相最大固溶度 (18.3 wt% Sn 和 97.8 wt% Sn) 之间的合金, 进一步可分为亚共晶合金 (组分 < 61.9 wt% Sn) 和过共晶合金 (组分 > 61.9 wt% Sn)。对于亚共晶合金, 随着温度的降低, 合金的状态将沿着图 2 中的虚线 II 运动, 如图所示。随着温度的降低, 在穿过共晶等温线之前组织结构的变化与第一种情况 (虚线 I) 类似, 在接近共晶温度 (183°C) 时, 由连接线确定的 α 固相和液相的成分分别为 18.3 和 61.9 wt% Sn。当温度降低到共晶温度, 由于液相具有共晶组成, 所以将会发生共晶反应, 生成由 α 和 β 相交替排列的层状共晶组织, 而降温穿过 α + L 相区生成的 α 相不会发生显著变化, 由此形成了 α + β 层状结构和孤岛状 α 相结合的亚共晶组织。为了区分两种 α 相, 共晶结构中的 α 相称为共晶 α 相 (Eutectic α), 穿过 α + L 相区生成的 α 相称为初生相。对于过共晶 (组分 > 61.9 wt% Sn) 的凝固而言, 组织变化与亚共晶类似, 只不过凝固时生成的是 β 初生相和 α + β 共晶相。

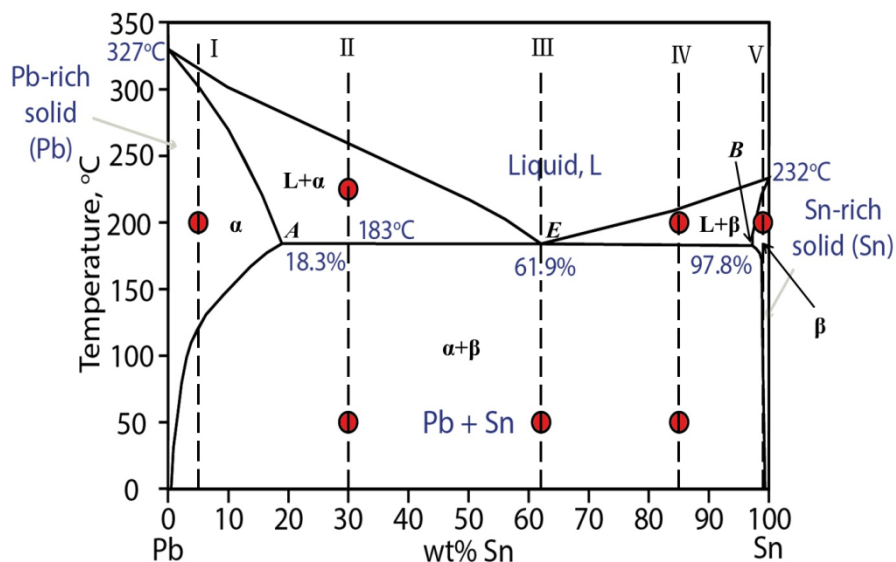


图 2 Pb-Sn 合金二元系相图

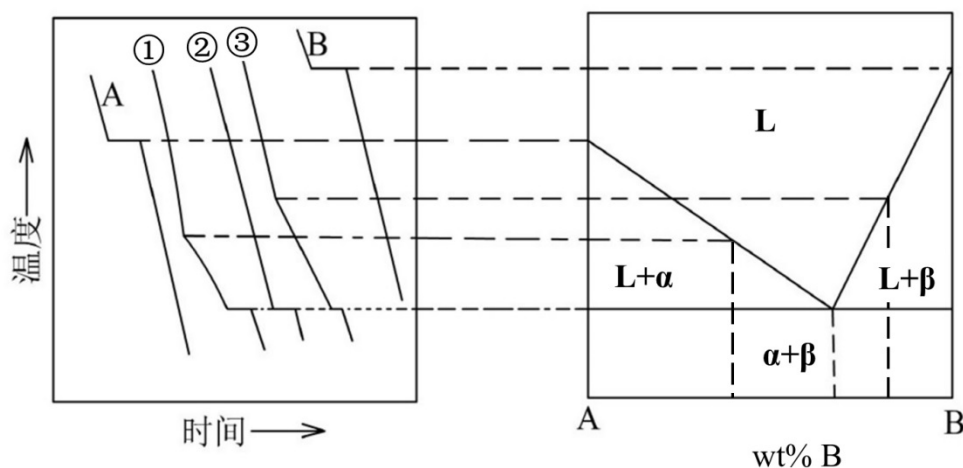


图 3 由步冷曲线绘制二元共晶相图的方法示意图

图 3 给出了由步冷曲线绘制二元系 A-B 共晶相图的方法。如图所示，对于纯金属 A 或 B，步冷曲线只有一个平台期，对应于等温凝固。对于共晶成分的 A-B 合金，其步冷曲线（对应于图中的②）也对应于一个平台期，该平台对应的温度为共晶温度（即液相可以存在的最低温度），且低于纯金属 A 或 B 的熔点。步冷曲线中的①和③分别对应于亚共晶成分和过共晶成分 A-B 合金的步冷曲线，这两种曲线都有两个三个拐点和一个平台。第一个拐点对应于液相到“液固两相”的转变，第二个拐点和第三个拐点之间的平台对应于等温共晶转变，第二个拐点代表共晶转变的开始，第三个拐点代表共晶转变的结束，即所有液相都凝固为由 α 和 β 相交替排列的层状共晶组织。继续冷却，体系（亚共晶组织或过共晶组织）的温度也会随之下降。

图 4 给出了实际测量得到的 Pb-Sn 合金的步冷曲线。如图 4 所示，我们发现在实际测量的步冷曲线的拐点处为一回勾形状。这是因为液相凝固为固相时需要过冷度，即温度下降到

凝固点以下，才能形成晶核；晶核尺寸大于临界尺寸之后才能稳定生长；随着液相转变为固相释放相变潜热，使体系温度上升到凝固点进行等温凝固。因此，相变点（凝固点）温度应由液相过冷之后的平台期确定。由图确定的纯 Pb 的凝固温度为 327℃，纯 Sn 的凝固温度为 232℃，Pb-Sn 合金的共晶温度为 183℃，位于最下面的冷却曲线（粉色）只有一个平台期，且对应于共晶温度，因此，它对应的合金成分为共晶成分，即组分为 61.9 wt% Sn。

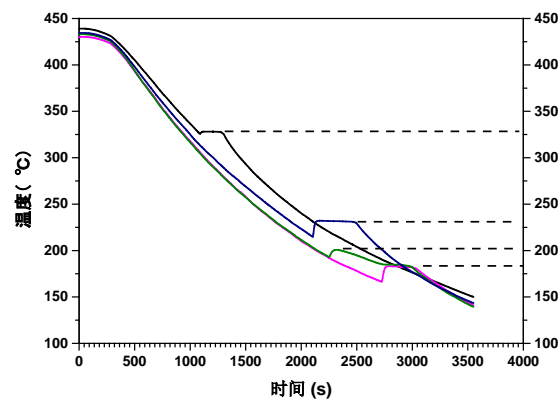


图 4 实际测量得到的 Pb-Sn 合金的步冷曲线

【实验内容】

1. 样品准备

事实上，1—8 号样品管已依次放好了组分为纯 Sn、10 wt% Bi、20 wt% Bi、40 wt% Bi、50 wt% Bi、60 wt% Bi、80 wt% Bi 和纯 Bi 等纯金属和 Sn-Bi 合金，而且样品管是密封的，试样可重复使用，一般情况下不存在样品氧化和向外挥发的问题。需要说明的是，纯 Sn 的熔点是 232℃，而纯 Bi 的熔点是 271.4℃。

2. Sn-Bi 合金步冷曲线的测量

打开 JX-3D8 金属相图测量装置的电源开关；在 JX-3D8 金属相图测量装置的仪器面板上将加热目标温度设为 300℃。需要说明的是，目标温度不宜设得太高，只要能保证样品全部熔化即可，通常比体系最高熔化温度再升高 30℃ 左右即可。此外，由于加热单元的热惯性作用，样品的最高温度通常会比设置值再上冲 30—50℃ 左右。为了确保样品全部熔化，最好能使样品在体系最高熔化温度以上保持 5—10min。

准确测出步冷曲线上的拐点和水平段是准确画出 Sn-Bi 相图的关键。要做到这一点，就必须保证样品冷却速度足够慢，使体系尽可能处于或接近相平衡的状态。当按下仪器面板上

的“加热”键后，加热单元就开始对样品加热，直到达到设定的目标温度后自动停止加热。此后，如果没有进行“保温”或“散热”的操作，试样将会自然冷却，而体系自然冷却的降温速率决定于体系与环境之间的温度差和热导率等因素。为了准确测出步冷曲线上的拐点和水平段，必须能够对样品的降温速度进行控制，最好能使体系析出固相时释放出的相变潜热能够与体系散失的热量相比拟，这样转折点（或相变点）的变化就明显，否则就不明显。因此，控制好样品在降温阶段的降温速度对于获得转折点清晰的步冷曲线至关重要。为此，JX-3D8 金属相图测量装置提供了“保温”和“散热”功能。实验人员可根据实际情况，通过设置“保温”的功率并按下“保温”键进入保温状态或开启风扇进行“散热”，对降温速率进行调节。按照经验，降温速度通常控制在 5—8 °C/min 之间。

由于本实验使用的 JX-3D8 金属相图测量装置配备了计算机，可通过“金属相图(8 通道)实验软件”控制计算机和相图测量装置同时完成 8 个样品的步冷曲线数据的自动采集和实时显示。具体操作步骤如下：打开 JX-3D8 金属相图测量装置的电源开关；打开计算机，然后在桌面上双击相应图标打开“金属相图（8 通道）实验软件”，其操作界面如图 6 所示。在“文件”下拉菜单中选择相应的通讯“串口”点击确定；一旦 JX-3D8 金属相图测量装置与计算机连接成功，软件界面上的探头 1-8 的温度就会显示实测值。在 JX-3D8 金属相图测量装置的仪器面板上将加热目标温度设为 300°C。打开 4 个加热开关。待仪器回到测量状态后，按下“加热”键，仪器就开始对样品加热，直到达到预先设定的目标温度后加热自动停止。在按下“加热”键对试样进行加热的同时，在软件操作界面上“操作”下拉菜单中选择“开始”，计算机就会对“温度-时间”数据进行自动采集和实时显示。当“加热”停止后，可以设置“保温”功率，并按下“保温”键进行保温状态。根据降温的速率实时调节“保温”功率或启动“散热”风扇，最好将降温速度控制在 5—8 °C/min 之间。当体系温度降到 80°C 以下时，在软件操作界面上“操作”下拉菜单中选择“停止”终止“温度-时间”数据的采集。

3. 相变点温度的确定和 Sn-Bi 合金相图的绘制

根据步冷曲线确定 8 种样品的相变点（或拐点）温度，填写表 1。根据表 1 所列数据画出 Sn-Bi 合金相图。

表 1 8 种样品的步冷曲线上的拐点温度

成分	纯 Sn	10 wt% Bi	20 wt% Bi	40 wt% Bi	50 wt% Bi	60 wt% Bi	80 wt% Bi	纯 Bi
第一拐点温度								
第二拐点温度								

【思考题】

1. 要想用热分析法准确测出相图，实验中应注意哪些事项？
2. 纯金属和二元合金步冷曲线形状有何不同？试利用相律的知识进行解释。
3. 有一失去标签的 Sn-Bi 合金样品，用什么方法可以确定其组成？
4. 仅使用热分析法能测出完整的 Sn-Bi 相图吗？为什么？

【附录】

1. JX-3D8 金属相图测量装置简介

图 5 给出了 JX-3D8 金属相图测量装置的外观照片，如图所示，该装置配备有 8 个不锈钢样品管可盛放 8 种不同配比的样品，每个样品管配备 1 个插入到样品管底部的温度探头对样品温度进行测量，测温精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。该装置可同时测量八个样品的温度。每个样品管配备一个电加热炉，加热炉的最大功率为 250W。配备 4 个加热开关，每个开关控制两个通道。

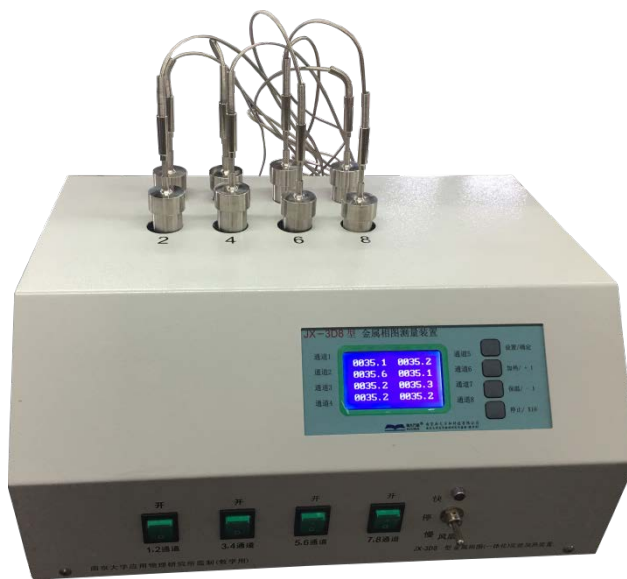


图 5 JX-3D8 金属相图测量装置的外观照片

JX-3D8 金属相图测量装置还配套了“金属相图（8 通道）实验软件”，利用该软件可以通过计算机控制 JX-3D8 金属相图测量装置自动完成 8 个样品管中试样的步冷曲线数据的采集和实时显示。根据实验人员从步冷曲线确定的相变点（或拐点）温度，还可画出相图曲线。图 6 和 7 分别给出了“金属相图（8 通道）实验软件”的操作界面和绘制相图的界面。

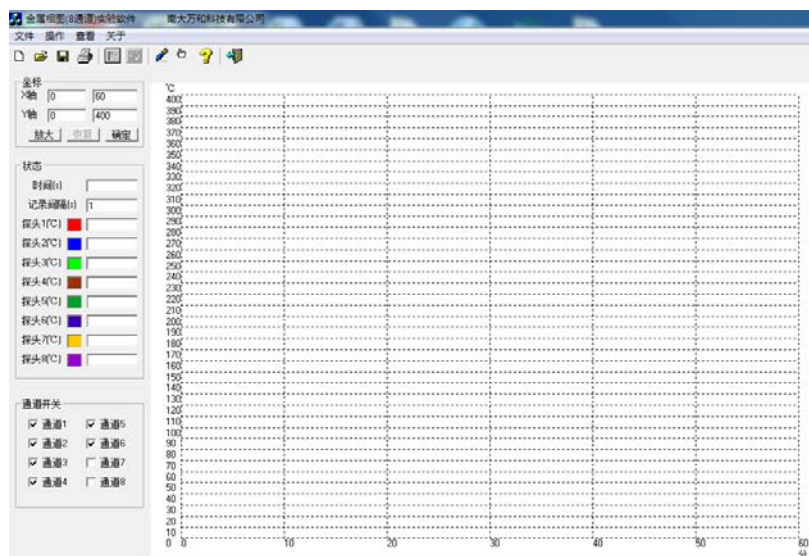


图6 “金属相图（8通道）实验软件”的操作界面

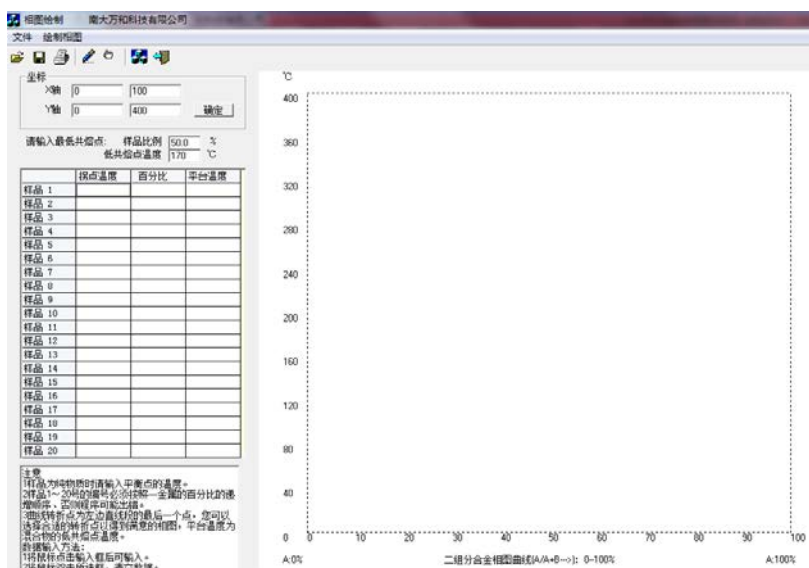


图7 “金属相图（8通道）实验软件”绘制相图的操作界面

2. JX-3D8 金属相图测量装置的使用方法

仪器面板有四个按键，在测量状态下，其功能分别为设置、加热、保温、停止。

(1) 在设置状态下，其功能分别为：确定、+1、-1 和 $\times 10$ 。

设置：在测量状态下，按“设置”按键，仪器进入设置状态，可分别设置实验各项参数。“目标”即实验中要加热到的目标温度，设置范围为 $0\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。对于本实验研究的 Sn-Bi 合金，目标温度最高设置为 300°C 即可，由于加热惯性的作用，样品的最高温度有可能会冲到 350°C 。“加热”指实验中每个加热单元的加热功率，单位为瓦特。“保温”指实验中保温时每个加热单元的保温功率，单位为瓦特。

(2) 设置实验参数时，用“确定”键选定要修改的参数，按“+1”键，相应参数加 1，-1 键相

应参数减小 1，按×10 键，相应参数增大 10 倍，若参数已为最大，按“×10”则置为零。参数设定完成后按“确定”可进行下一项设定，或返回测量状态。

(3) 测量：参数设定完成并返回测量状态后，按“加热”键仪器即开始对加热单元加热，直到设定的目标温度达到后自动停止。按“保温”键则单元进入保温状态，按“停止”键仪器停止加热。

(4) 风扇开关拨至“慢”炉体散热较快，风扇开关拨至“快”炉体散热将更快。

(5) 加热开关常亮或闪烁时，表示该开关对应的通道正在加热。一个开关控制两个通道。

(6) 当环境温度较低，散热速度过快的情况下可以根据需要关闭风扇，开启保温功能，并根据需要设定保温功率。当环境温度较高，样品降温过慢的情况下可以开启一侧或者两侧风扇，加快降温速度。

3. 仪器使用注意事项

(1) 仪器探头经过精密校准，为保证测量精确探头请勿互换。

(2) 样品管加热时，切勿用手触摸样品管以免烫伤。