

实验 13 Sn-Bi 合金相图的测定

【实验目的】

1. 学会用热分析法测绘 Sn-Bi 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。

【实验原理】

相图是描述热力学平衡条件下系统中相与温度、成分和压强之间关系的图解，也称为平衡状态图。相图对于指导材料的加工（凝固、热处理）和预测材料的组织结构及性能具有很高的实用价值和参考意义。对于不含气相的物态变化而言，压强在通常范围的变化对体系内相平衡的影响很小，可以忽略压强的影响。因此，二元合金相图往往是以横轴表示合金成分、纵轴表示温度、反映相与成分和温度之间关系的平衡状态图。

测量二元合金相图的关键是要准确测定出各成分合金的相变临界点。所谓相变临界点是指物质结构和性质发生本质变化的临界点。目前已发展出多种测定材料相变临界点的方法，譬如热分析法、热膨胀法、电阻测量法、磁特性测量法、显微分析法、X 射线衍射分析法等。这些方法都是利用材料发生相变时伴随着相关物理性能或组织结构发生突变这一特点进行测量的。热分析法是一种简单易行的测量相图的方法。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，但是对于因降温溶解度超出固溶度极限从固溶体中析出另一固相的情形，因所释放的相变潜热较小而难以用热分析法测定相变临界点。因此，准确测量二元合金的完整相图通常需要多种方法配合使用。

本实验使用热分析法测绘 Sn-Bi 合金相图。下面以 Cu—Ni 合金为例，介绍用热分析法测绘二元合金相图的一般方法。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，分别将所配制的 Cu—Ni 混合物、纯 Cu 和纯 Ni 样品加热熔化成单一、均匀的液相，然后让各样品缓慢冷却，并每隔一定时间读取一次各样品的温度，由此可得到各样品的温度随时间变化的曲线，称为冷却曲线或步冷曲线。对于纯 Cu 或纯 Ni，随着温度的降低，液相的温度不断降低，由于不涉及相变，温度下降的速率较均匀。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。平台期的起点（左边的拐点）表示液相中开始有固相析出。平台期的终点（右边的拐点）表示液

相刚好全部凝固为单一固相。中间的平台期对应于固、液两相共存的阶段，由相律公式 $f=C-P+1$ 可知，此时自由度为零，所以温度保持不变，表示纯金属在恒温下凝固。经过平台期的终点之后，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，凝固释放相变潜热，使体系降温的速率变慢，步冷曲线的斜率发生变化而出现第一个拐点。随着继续冷却，更多的固相从液相中析出。由相律公式 $f=C-P+1$ 可知，二元合金凝固（液、固两相共存）时体系的自由度为 1，这意味着随着冷却的进行，温度会继续下降。当液相全部凝固为固相时，由于没有新的相变潜热释放，步冷曲线的斜率将再次改变而出现第二个拐点。随着继续冷却，体系的温度也将以另一速率下降。总之，不同于纯金属的步冷曲线，合金的步冷曲线上没有平台，而是存在两次转折，温度较高的转折点对应于凝固开始的温度，而温度较低的转折点对应于凝固结束的温度。图 1 示意性地给出了由步冷曲线绘制 Cu—Ni 合金相图的方法。如图所示，由步冷曲线测定的每个相变临界点在以合金成分为 x 轴、温度为 y 轴的二元系相图中都分别对应一个点，将所有意义相同的临界点（凝固的起始点或终止点）连接起来就得到了 Cu—Ni 合金相图。

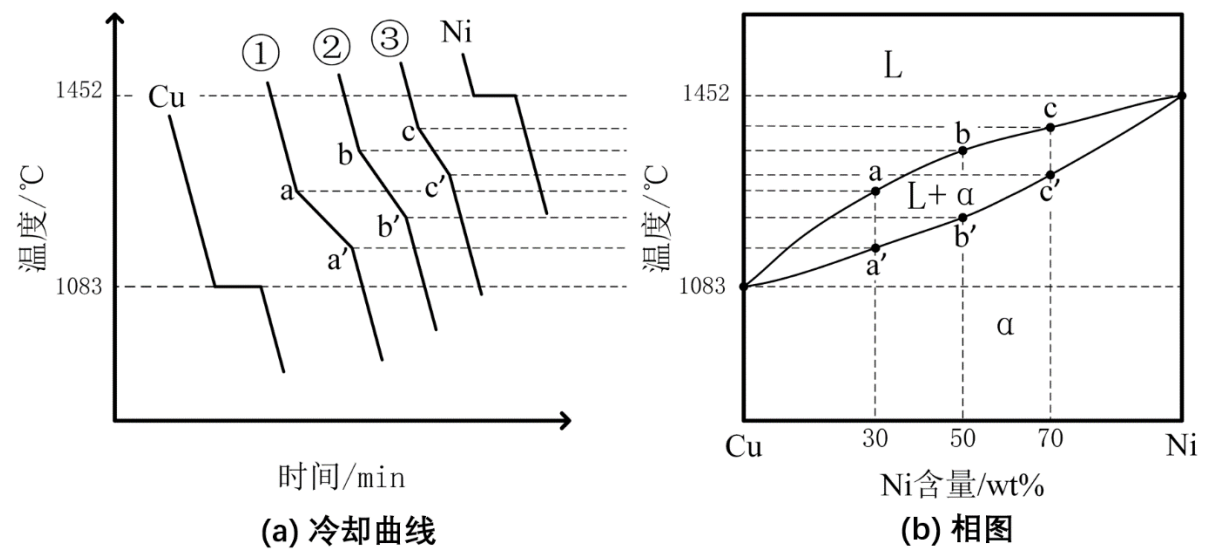
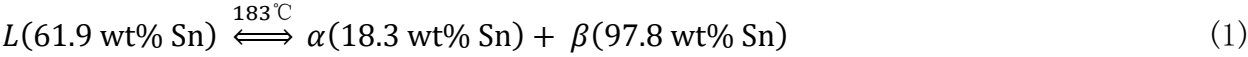


图 1 由步冷曲线绘制 Cu—Ni 合金相图的方法示意图

二元相图可分为匀晶相图（比如上面的 Cu—Ni 合金相图）、共晶相图（比如 Pb—Sn 合金相图）和包晶相图（比如 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 合金相图（见图 2）为例对共晶相图的基本知识做一个简单的回顾。所谓共晶反应是指一个确定成分的液相在确定的温度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：



上式表示含 Sn 61.9 wt% 的液相在 183℃生成了含 Sn 18.3 wt% 的 α 相和含 Sn 97.8 wt% 的 β 相。需要说明的是，α 相是以 Pb 为溶剂的固溶体，而 β 相是以 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。在图 2 所示的 Pb-Sn 合金共晶相图中，AEB 水平线是等温线，其对应的温度是 Pb-Sn 合金液相可以存在的最低温度。E 点被称为不变点，可以由共晶成分（61.9 wt% Sn）和共晶温度（183℃）唯一确定。

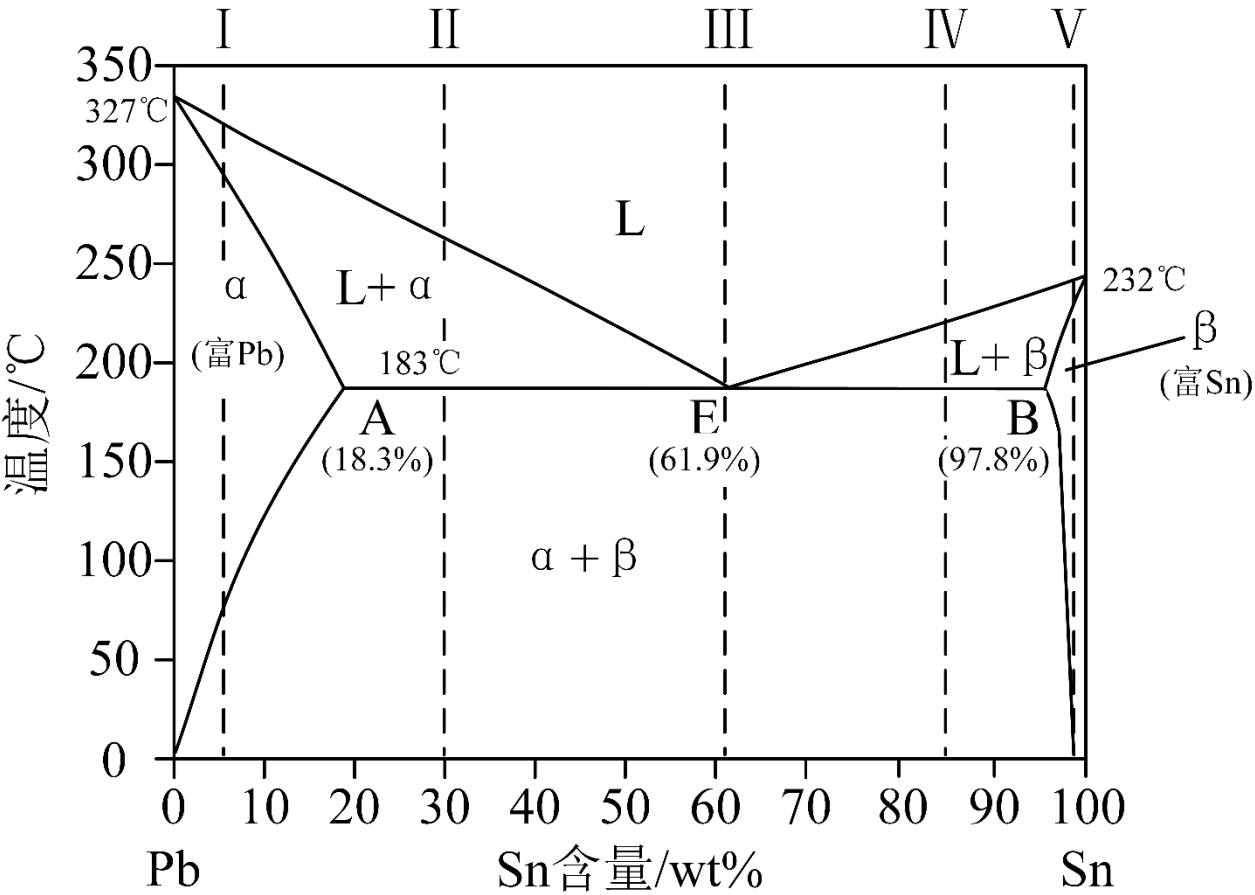


图 2 Pb-Sn 合金相图

当对不同组分的熔融态 Pb-Sn 合金降温凝固时，所生成的组织随着合金组分的不同而不同。当组分介于室温下最大固溶度和共晶温度时的最大固溶度（18.3 wt% Sn）之间时，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，体系由单一液相变为液相 L 和固相 α 的两相混合物。随着温度的继续降低，将生成更多的固相 α。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 相的固溶度极限将被超越，此时 α 相固溶体中会析出小的 β 相颗粒。继续降温到室温，这些 β

相颗粒会增多或长大。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 原子将通过短程扩散进行再分布, 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 (对应于共晶温度), 直到液相全部转变为共晶组织。继续冷却, 温度才会下降。从共晶温度降到室温, 共晶组织不会发生特别显著的变化, 但是 α 相的固溶度会随着温度的降低而降低 (见图 2), 这会使 α 相固溶体析出一些 β 相来。对于成分介于共晶温度时 α 相组分 (18.3 wt% Sn) 和 β 相组分 (97.8 wt% Sn) 之间的合金, 进一步可分为亚共晶合金 ($18.3 \text{ wt\% Sn} < \text{组分} < 61.9 \text{ wt\% Sn}$) 和过共晶合金 ($61.9 \text{ wt\% Sn} < \text{组分} < 97.8 \text{ wt\% Sn}$)。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, 体系由单一液相变为液相 L 和固相 α 的两相混合物; 随着温度的继续降低, 将生成更多的固相 α 。在接近共晶温度 (183°C) 时, 由连接线确定的固相 α 和液相的组分分别为 18.3 和 61.9 wt% Sn。当温度降低到共晶温度时, 由于液相的成分正好是共晶组分, 所以会发生共晶反应, 生成由 α 相和 β 相交替排列的层状共晶组织, 而降温穿过 $L + \alpha$ 相区生成的 α 相不会发生显著变化, 由此生成了 α 相和 β 相交替排列的层状组织和孤岛状 α 相结合亚共晶组织。为了区分两种 α 相, 共晶组织中的 α 相称为共晶 α 相, 穿过 $L + \alpha$ 相区生成的 α 相称为初生相。对于过共晶合金 ($61.9 \text{ wt\% Sn} < \text{组分} < 97.8 \text{ wt\% Sn}$) 的凝固而言, 组织变化与亚共晶类似, 只不过凝固生成的是 β 初生相和 $\alpha + \beta$ 共晶相组成的过共晶组织。

图 3 示意性地给出了由步冷曲线绘制 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, 它对应于等温凝固。对于共晶成分的 A-B 合金, 其步冷曲线也有一个平台期 (参见图 3 中的步冷曲线②), 该平台对应的温度为共晶温度, 且低于纯金属 A 或 B 的熔点。步冷曲线①和③分别对应于亚共晶成分和过共晶成分的 A-B 合金, 这两种合金的步冷曲线都有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, 第二个拐点代表共晶反应的开始, 第三个拐点代表共晶反应的结束, 而第二拐点和第三拐点之间的平台对应于等温共晶反应, 即所有液相都会在此阶段发生等温共晶反应生成由 α 相和 β 相交替排列的层状组织。只有液相全部转变为共晶组织, 继续冷却, 体系的温度才会随之降低。

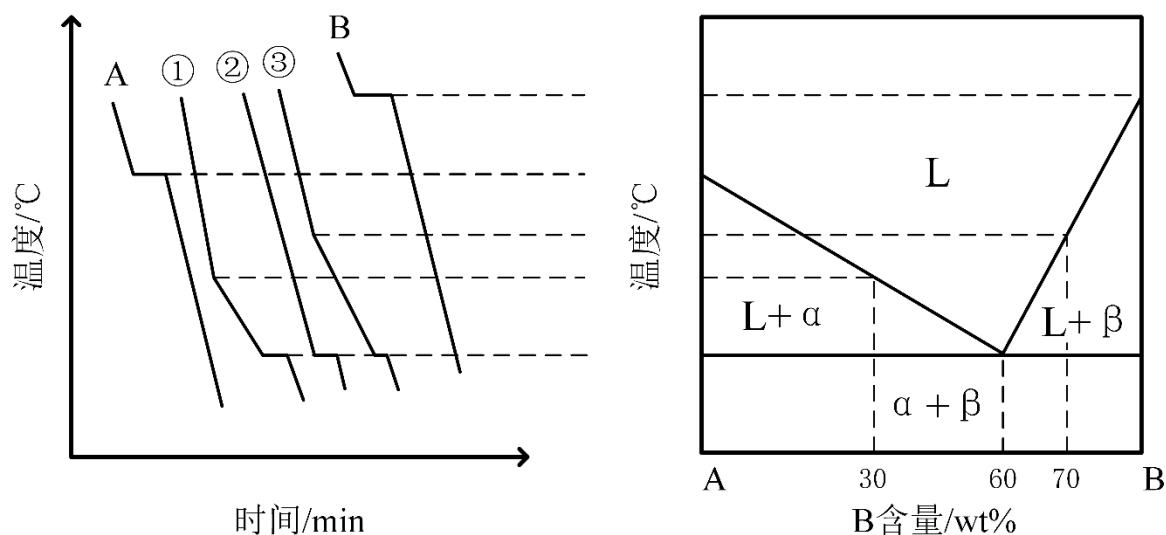


图 3 由步冷曲线绘制二元系共晶相图的方法示意图

图 4 给出了我们用 JX-3D8 金属相图测量装置测得的 4 种组分的 Pb-Sn 合金样品（含纯 Pb 和纯 Sn）的步冷曲线。如图 4 所示，我们发现在实际测得的步冷曲线的拐点附近有回勾现象。之所以出现回勾现象是因为液相凝固为固相时需要一定的过冷度，即温度须下降到凝固点以下才能形成晶核，晶核只有长大到临界尺寸以上才能稳定生长。随着液相转变为固相释放相变潜热，使体系的温度逐渐上升到凝固温度进行等温凝固。因此，凝固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°C ，纯 Sn 的凝固温度为 232°C ，位于最下面的冷却曲线只有一个平台期，且该平台温度低于纯 Pb 和纯 Sn 的凝固温度，据此我们判断该温度（ 183°C ）对应于 Pb-Sn 合金的共晶温度，而该合金成分（含 Sn 61.9 wt%）对应于共晶成分。

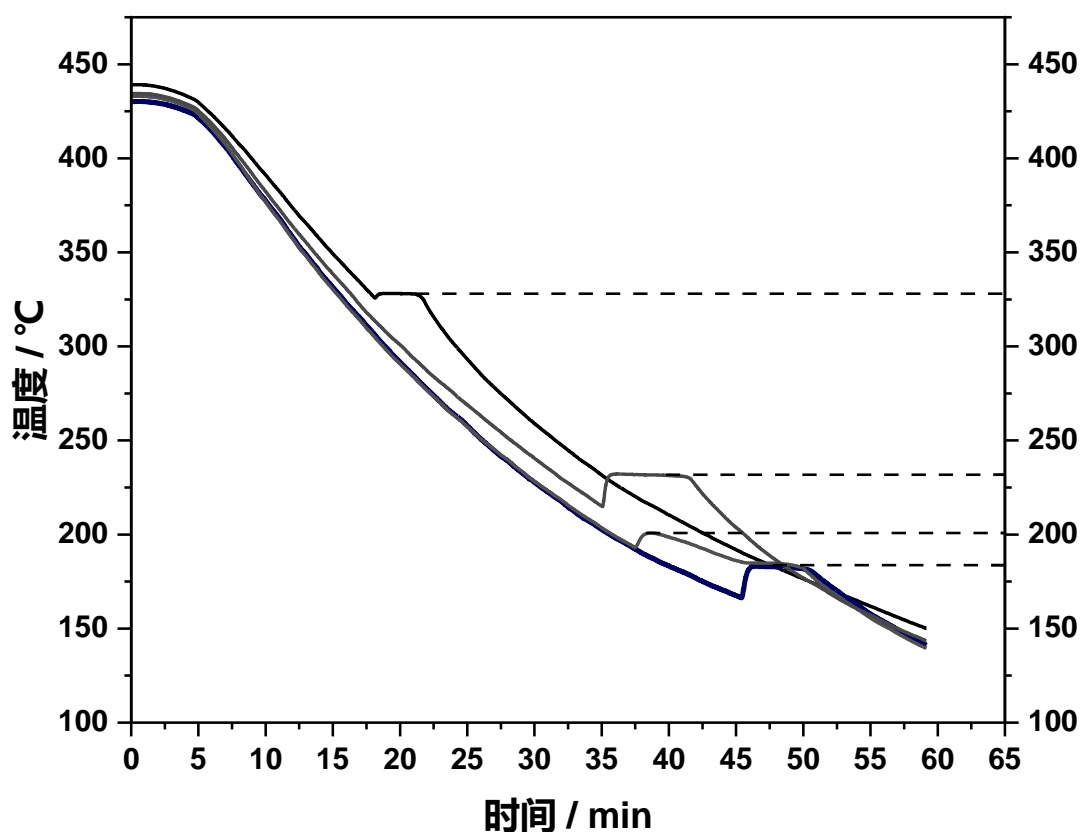


图 4 实际测量得到的 Pb-Sn 合金的步冷曲线

【仪器用具】

JX-3D8 金属相图测量装置，计算机。

【实验装置介绍】

1. 测试仪器介绍

图 5 给出了本实验使用的 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，每个开关控制两个电加热炉。每个样品管配备 1 个插入到样品管底部的热电偶温度探头，用来测量样品的温度，测温精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。8 个样品的温度既可以由测试仪的显示屏显示，也可以由计算机实时采集、显示和保存。

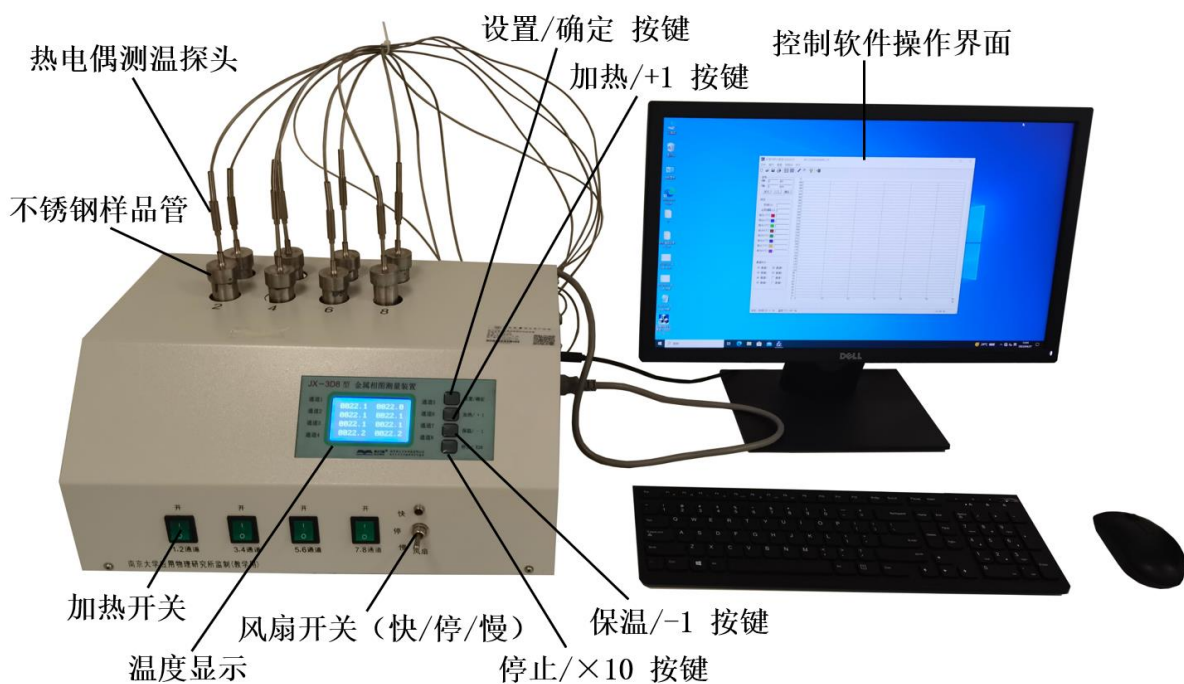


图 5 JX-3D8 金属相图测量装置的外观照片

本实验使用的 JX-3D8 金属相图测量装置配备有计算机和“金属相图（8 通道）实验软件”。利用计算机和该软件可以自动采集、实时显示和保存 8 个样品管中试样的步冷曲线。图 6 给出了“金属相图（8 通道）实验软件”的操作界面。步冷曲线测试结束后，实验人员需要从步冷曲线或步冷曲线数据上寻找和确定相变点（或拐点）温度，然后，在操作软件的“查看”下拉菜单中选择“相图”出现绘制相图界面，如图 7 所示，在操作界面左侧相应的数字框中填入拐点温度、成分、平台温度、共晶成分和共晶温度，由软件绘制出相图。

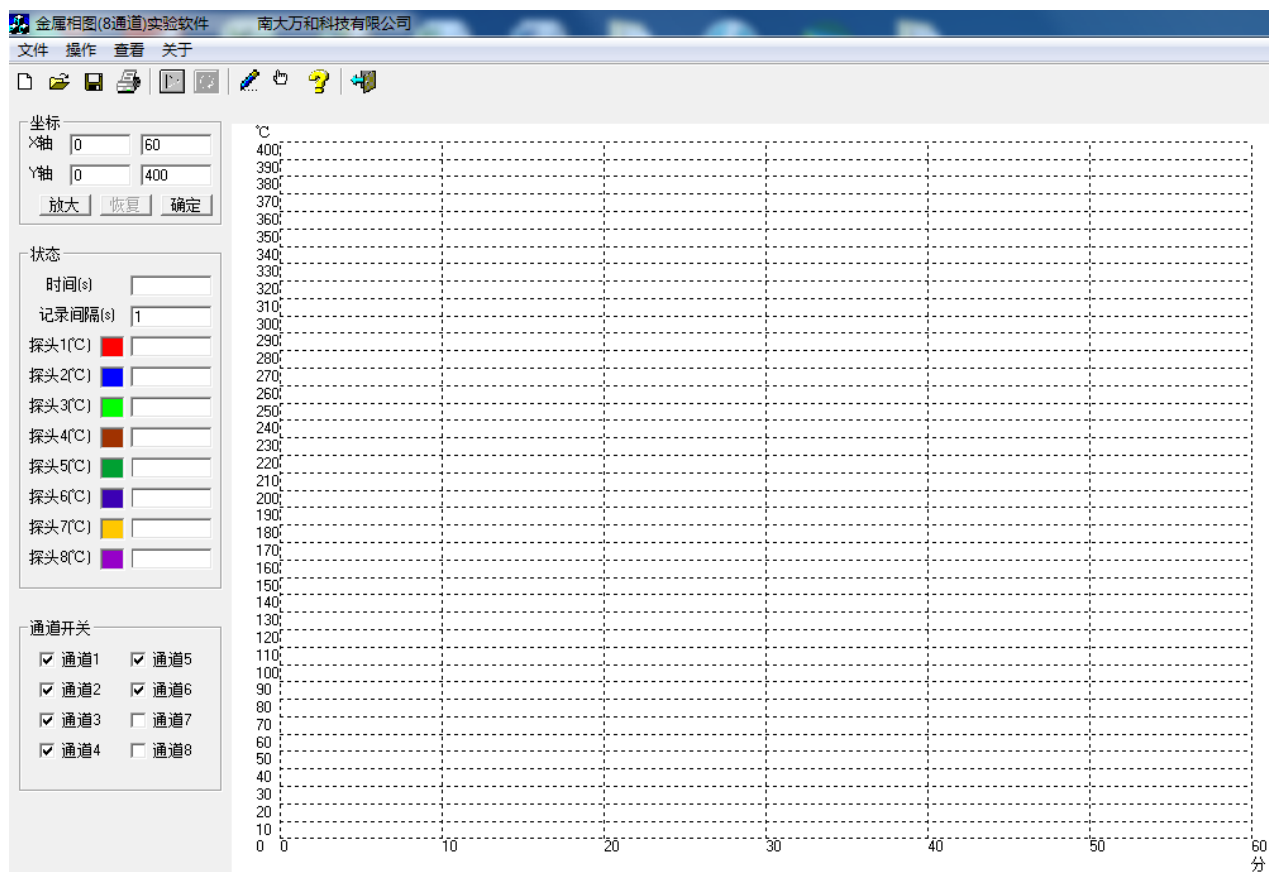


图 6 “金属相图（8 通道）实验软件”的操作界面

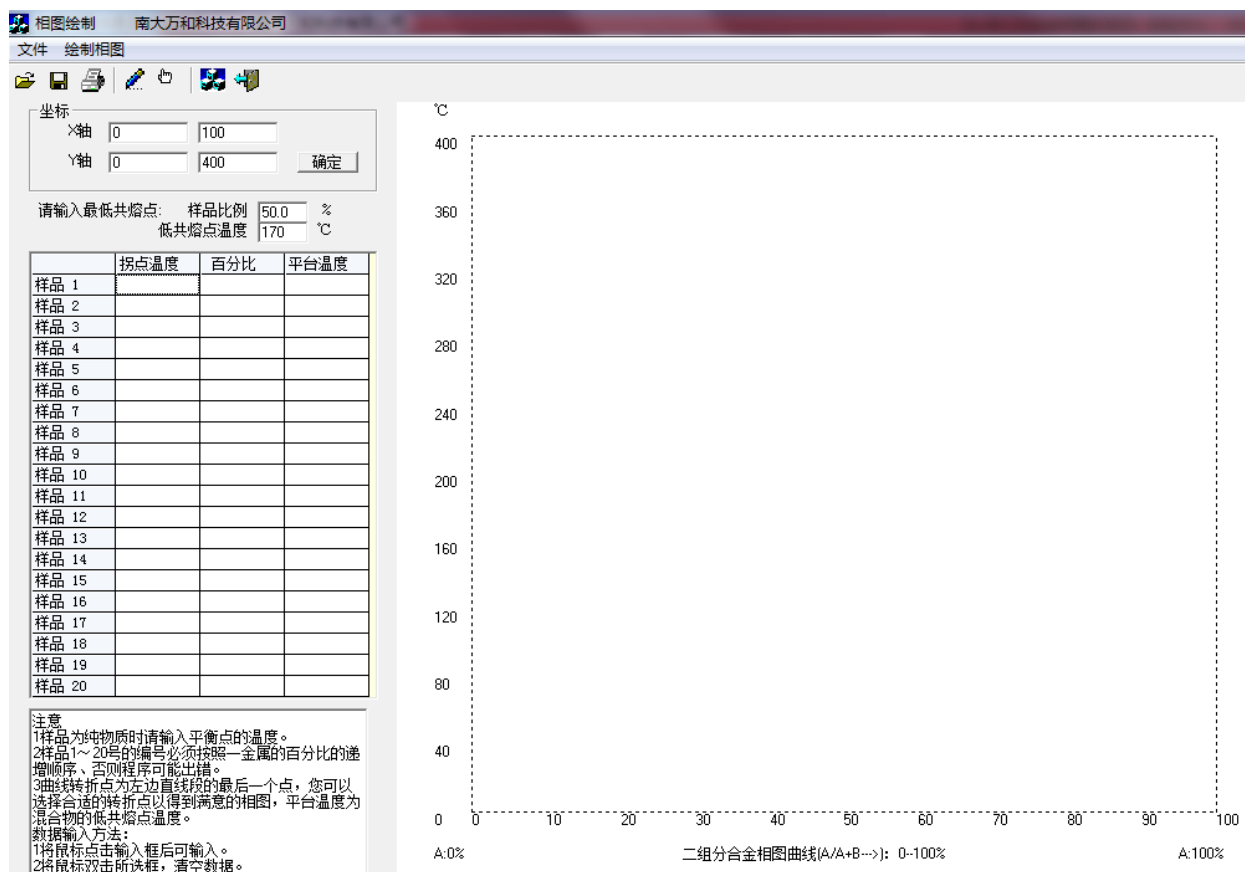


图7 “金属相图（8通道）实验软件”绘制相图的操作界面

2. JX-3D8 金属相图测量装置的使用方法

如图5所示，仪器面板上有四个按键，分别是“设置/确定”、“加热/+1”、“保温/-1”和“停止/×10”按键。在测量状态下，其功能分别为“设置”、“加热”、“保温”和“停止”；在设置状态下，其功能分别为：“确定”、“+1”、“-1”和“×10”。

(1)在测量状态下，按“设置”按键，仪器进入设置状态，可分别设置各项实验参数。每按一下“设置”键，下一个参数就会成为被选项，循环往复。“目标”即实验中要加热到的目标温度，设置范围为0~600℃。对于本实验研究的Sn-Bi合金，目标温度最高设置为400℃即可，由于加热惯性的作用，样品的最高温度有可能会冲到450℃。“加热”指实验中每个加热炉的加热功率，单位为W，默认值为250W。“保温”指实验中每个加热炉的保温功率，单位为W，默认值为30W。

(2)设置实验参数时，用“确定”键选定要修改的参数。按“+1”键，相应参数值加1；按“-1”键，相应参数值减小1；按×10键，相应参数值增大10倍，若参数值已为最大（600），再按“×10”则会清零。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，仪器便启动加热炉对样品加热，直到达到设定的目标温度后加热自动停止。按“保温”键，加热炉对样品进行保温。按“停止”键，仪器停止加热。

(4)风扇开关拨至“慢”，启动一侧的风扇，炉体散热加快；风扇开关拨至“快”，启动两侧的风扇，炉体散热变得更快。

(5)加热开关指示灯常亮或闪烁时，表示该开关对应的加热炉正在加热。需要说明的是，一个开关控制两个加热炉。

(6)当环境温度较低、散热速率过快时，可根据需要关闭风扇、开启保温功能，保温功率应根据实际情况设定。当环境温度较高、样品降温速率过慢时，可开启一侧或者两侧的风扇，加快降温。

(7)仪器使用注意事项：(a)仪器探头与样品管对应，且经过精密校准，切勿互换探头；(2)样品管加热时，切勿用手触摸样品管以免烫伤。

【实验内容】

1. 样品准备

1—8 号不锈钢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 合金样品，而且样品管密封良好，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

本实验使用的 JX-3D8 金属相图测量装置配备有计算机和“金属相图（8 通道）实验软件”。利用这套系统可以同时完成对 8 个样品的步冷曲线数据的自动采集、实时显示和保存。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 4 个加热开关，关闭风扇开关。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”下拉菜单中点击“串口”，打开“串口”选择页面，选择实体字显示的通讯“串口”，然后点击确定。如果没有错误信息提示，则说明计算机与金属相图测量装置连接成功。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 400℃，将加热功率设为 250W，将保温功率设为 30W。需要说明的是，目标温度不宜设得过高，只要能保证 1—8 号样品全部熔化即可。400℃的目标温度已能够使各样品在体系最高熔化温度（271.4℃）以上停留足够长的时间以确保各样品全部被熔化。实际上，目标温度设置为 400℃，由于仪器加热惯性的作用，样品的最高温度有可能会冲到 430–450℃之间。加热功率决定了升温的速率，一般我们都会使用加热炉的最大功率（250W）进行加热。保温功率则需要根据实际的环境温度和散热条件设定。参数设置完成后，按“确定”键，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自动停止加热。在按下“加热”键对 1-8 号样品进行加热之后，在软件操作界面的“操作”下拉菜单中点击“开始”，计算机就会对 1-8 号样品的温度进行自动采集，并在屏幕上实时显示“温度-时间”曲线。当“加热”停止后，可以设置“保温”功率，并按下“保温”键对样品进行保温。根据降温的速率实时调节“保温”功率或启动风扇加速散热，最好将降温速率控制在 5—8 °C/min 之间。当然，在预计步冷曲线出现拐点的温度区间（100℃–280℃），不可人为更改散热条件，以免人为引入拐点。当 1-8 号样品的温度均下降到 100℃以下时，在软件操作界面的“操作”下拉菜单中点击“停止”，终止对 1-8 号样品温度的采集。

需要说明的是，二元系相图是描述热力学平衡条件下系统中相与温度和成分之间关系的图解。要准确测绘 Sn-Bi 合金的相图，就必须保证各样品完全熔化后的冷却速率足够慢，使体系尽可能处于或接近热力学平衡状态。然而，由于实验时间有限，我们必须在 2.5 小时内完成步冷曲线的测量工作。根据经验，将降温速率控制在 5—8 °C/min 之间比较合适。此外，

要想获得转折点清晰的步冷曲线，我们必须根据实际情况利用仪器提供的“保温”和“散热”功能对降温速率进行控制和调节，最好能使体系析出固相时释放的相变潜热与体系散失的热量相比拟，这样降温速率的转折就明显，否则就不明显。总之，控制好样品在降温阶段的降温速率对于获得转折点清晰的步冷曲线至关重要，而获得转折点清晰的步冷曲线是准确测定步冷曲线上的拐点和水平段、正确画出 Sn-Bi 合金相图的基础。

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 所列数据在金属相图（8 通道）实验软件中绘制 Sn-Bi 合金相图，具体地，在“查看”下拉菜单中点击“相图”，打开“相图”绘制页面，参见图 7，填入拐点温度、成分、平台温度、共晶组分和共晶温度等就可以绘制出 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 合金相图吗？为什么？

【参考文献】

1. 胡赓祥，蔡珣，戎咏华. 材料科学基础（第三版）. 上海交通大学出版社，2010.
2. 南京南大万和科技有限公司. JX-3D8 金属相图测量装置使用说明书（V06.1）.