

实验七 二组分固-液相图的绘制

一、目的要求

1. 用热分析法测绘 Pb-Sn 二元合金相图，了解固-液相图的基本特点。
2. 了解热分析法的测量技术。
3. 掌握金属相图（步冷曲线）实验装置的基本原理和使用方法。

二、实验原理

相图可以用来直观地表示多相平衡体系中物质存在的状态与组成、温度等因素的关系。以体系所含物质的组成为自变量，温度为应变量所得的 $T \sim x$ 图是常见的一种相图。图中能反应出相平衡情况，包括相的数目及性质等，二元或多元的相图已经广泛应用于冶金工业钢铁、合金冶炼过程，化学工业原料分离制备过程等。

对于相图的制作有很多手段，统称为物理化学分析，而对凝聚相研究（如固-液、固-固相等），最常用的手段是借过程中温度变化而产生的，观察这种热效应的变化情况以确定一些体系的相态变化关系，最常用的方法就是热分析及差热分析方法。本实验就是用热分析法绘制二元金属相图。热分析法是相图绘制中常用的一种实验方法。按一定比例配成均匀的液相体系，让它缓慢冷却。以体系温度对时间作图，则为步冷曲线。曲线的转折点表征了某一温度下发生相变的信息。由体系的组成和相变点的温度作为 $T-x$ 图上的一个点，众多实验点的合理连接就成了相图上的一些相线，并构成若干相区。这就是用热分析法绘制固-液相图的过程。

二元体系相图种类很多，其步冷曲线也各不相同，但步冷曲线的基本类型可分为三类。如图 1-1 所示：I、II、III，一个系统若在步冷过程中相继发生几个相变过程。那么步冷曲线将是一个很复杂的形状，对此曲线要逐段分析大致看出都是由几个基本类型组合而成的。

图 1-1 中步冷曲线 I 为单元体系步冷曲线。当冷却过程中无相变发生时，冷却速度是比较均匀的（ab 段），到 b 点开始有固体析出，这时放出的凝固潜热与环境散热达成平衡体系，此时 $f=0$ ，温度不变。当液体全部结晶完了，温度才开始下降（cd 段）。固态下无相变，温度也均匀下降。

步冷曲线 II 为二元体系，ab 段与上述相同。当到 b 点时有固相析出，此时固相与液相组成不同，但在整个相变过程中只有一个固相（固溶体）与液相平衡，自由度 $f=1$ ，由于有

凝固潜热放出，故温度随时间变化比较缓慢，当到 c 点时液相消失，只有一个固相（固溶体），若无相变，温度又均匀下降（cd 段）。

步冷曲线Ⅲ为二元体系，ab 段与上述相同，到 b 点有固相析出，此时体系失去了一个自由度，继续冷却到 c 点，除了一个固相还有另一个固相析出，此时体系又减少了一个自由度， $f=0$ ，冷却曲线上出现了一个水平台(cd 段)，当液相消失后，又增加了一个自由度， $f=1$ ，温度继续下降。若无相变，均匀冷却（de 段）。

对纯净金属及由纯净金属组成的合金，当冷却十分缓慢，又无振动时有过冷现象出现，液体的温度可下降至比正常凝固点更低的温度才开始凝固，固相析出后又逐渐使温度上升到正常的凝固点。如图 1-2 中曲线 II 表示纯金属有过冷现象的步冷曲线，而曲线 I 为无过冷现象时的步冷曲线。

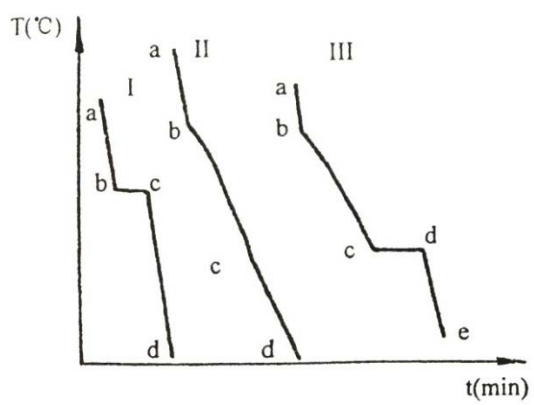


图 1-1 步冷曲线

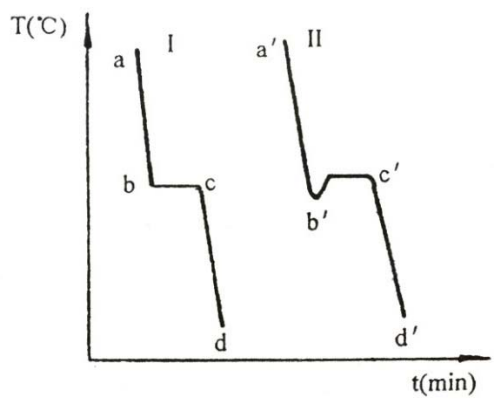


图 1-2 过冷步冷曲线

二元合金相图，因物性的不同，有多种不同类型，Pb-Sn 合金相图是具有低共熔点，固态下部分互溶的二元相图，见图 1-3 所示。

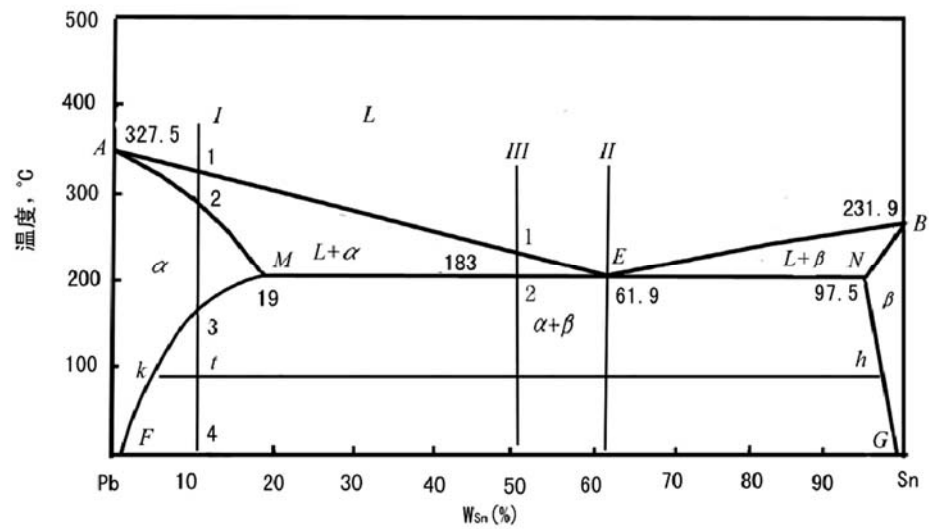


图 1-3 Pb-Sn 相图

由步冷曲线作相图，对各种不同成分的合金进行测定，绘制步冷曲线，将步冷曲线上的各恒温点分别连接起来，就得到了相图。

从相图的定义可知，用热分析法测绘相图要注意以下一些问题，即测量体系要尽量能接近平衡态，故要求冷却时不能过快，对晶形转变时，如相变热较小、此方法便不宜采用。此外对样品的均匀与纯度也要充分考虑。一定要防止样品的氧化、混有杂质（否则会变成另一个多元体系），高温影响下特别容易出现此类实验现象。对于加热温度，为了保证样品均匀冷却，还是稍高一些为好，热电偶放入样品中的部位和是深度要适当。测量仪器的热容及热传导也会带来热损耗，其对精确测定也有较大影响，实验中必须注意。否则，会出现较大 的误差，使测量结果失真。

本实验测定 **Pb-Sn** 二元金属体系的合金相图。两种金属的任何一种都能微溶于另一种金属中，是一个部分互溶的低共溶体系，所以，用一般的热分析法，只能得到一个相当于简单的二元低共熔点相图，测不出来固态晶形转变点。

三、仪器和试剂

仪器

ZR-08 型金属相图升降温电炉（含专用钢质样品管 8 支） 1 台；ZR-HX 金属相图控温仪（含温度传感器）1 台。

试剂

纯 Pb、纯 Sn、石墨粉、硅油。

四、实验设计

采用步冷曲线的方法，请查阅文献资料，设计 8 组不同铅-锡含量的配比用于测试并绘制铅-锡二组分相图，并写出具体实验步骤。

五、数据处理

1. 由测定数据绘出步冷曲线。

（1）从直接读得温度数据为纵轴，时间为横轴，作出步冷曲线。

（2）找出步冷曲线上的转折点和停留点，找出对应温度。

2. 将各成分合金的步冷曲线的转折点和停留点的温度画在温度—成分坐标上绘制出相图。

3. 分析 Pb 质量分数为 38.1%，70%，15% 的步冷过程发生的相变。

六、注意事项

(1) 加热样品时，注意温度要适当，温度过高样品易氧化变质；温度过低或加热时间不够则样品没有全部熔化，步冷曲线转折点测不出（高于转折点 40℃）。

(2) 在测定一样品时，可将另一待测样品放入加热炉内预热，以便节约时间，合金有两个转折点，必须待第二个转折点测完后方可停止实验，否则须重新测定。

(3) 实验依次从高熔点金属到低熔点金属，可节省时间。

(4) 冷却速度要慢，开始时可将冷却炉加热至 120-180℃。

七、思考题

1. 是否可用加热曲线来做相图？为什么？
2. 为什么要缓慢冷却合金做步冷曲线？
3. 为什么样品管中严防混入杂质？
4. 以前的印刷工业中所用铅字在铸造时常要加入一定量的锡，这主要起什么作用？
5. 试从相图分析在铅字铸造过程中添加锡的合适浓度范围。

附 金属相图测试仪器使用说明

1. 温度设置：打开测量装置（ZR-08 型金属相图升降温电炉和 ZR-HX 金属相图控温仪）电源，依次将样品管放在加热装置的某一炉孔中，将“加热选择”钮指向该炉孔编号，将测量装置的温度传感器插入管中，通过金属相图控温仪上的设置按钮对目标温度进行设置，然后开始加热至样品完全熔化后且最高温度通常高于实际样品熔点 40℃。
2. 记录温度：样品冷却过程中，冷却速度保持在 6~8℃/min 之间。当环境温度较低时，可按保温键进入保温状态以减缓冷却速度。当环境温度较高时，可打开加热装置内的风扇以加速冷却。当样品均匀冷却时，每报警时读取温度（或以秒表每间隔 40 S 记录温度一次），直到三相共存温度以下约 50℃ 为止。