



浙江大学物理化学实验

二元合金相图测绘与差热分析

实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：何桂金

浙江大学化学实验教学中心

2023年11月30日

二元合金相图测绘与差热分析

叶青杨 (3210100360), 指导教师: 何桂金

一、原理

使用热分析法中的步冷曲线法绘制 Zn-Sn 系统的固液平衡相图, 将系统加热熔融为均匀液相后缓慢冷却, 若无相变, 温度将连续可导的下降, 得到光滑的曲线, 若有相变, 则会放出相变热, 导致温度冷却速率发生变化, 出现转折点或水平段, 即相变温度。

转折点, 液相组成发生变化, 为混合物的凝固点; 水平段, 液相组成不变, 为纯物质的凝固点或混合物在低共熔点的凝固过程。

根据步冷曲线各个转折点和水平段可以绘制出对应相图。

体系可能出现过冷现象, 因此冷却速度应尽可能慢。

差热分析法是以某种在一定实验温度下不发生任何化学反应和物理变化的稳定物质(参比物)与等量的未知物在相同环境中等速变温的情况下相比较, 未知物的任何化学和物理上的变化, 与和它处于同一环境中的标准物的温度相比较, 都要出现暂时的增高或降低。降低表现为吸热反应, 增高表现为放热反应。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

锌, 锡, 铋(均为分析纯); 石墨粉

1.2 仪器

镍铬-镍硅热电偶; 记录仪; 硬质样品管; 加热-冷却炉及温度显示控制仪; 计算机

二、实验

2 实验步骤^[1]

1. 样品配置

(实验室完成) 配置了一系列质量分数的金属混合物。

表 1 各管编号对应组分

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Zn	100%			5%	8.8%	25%	55%
Sn		100%		95%	91.2%	75%	45%
Bi			100%				

2. 安装调试仪器

按照要求安装仪器并调试

3. 加热熔化样品，作步冷曲线

按照凝固点，依次测得 #1+#7、#6+#3、#2+#4，#5 管的步冷曲线。

根据纯物质的冷却曲线可对温度-热电势进行校正，即进行测量温度关于实际温度的校正，可得到两套校正前后的数据。

已知，纯物质熔点：Zn(419.56 °C)，Bi (271.3°C)，Sn (231.9°C)

3 实验结果与分析

气压：102.15 kPa

先完成温度校正

X(实验观测熔点)/°C = 421.4,275.0,234.1

Y(实际理论熔点)/°C = 419.46,271.3,231.9

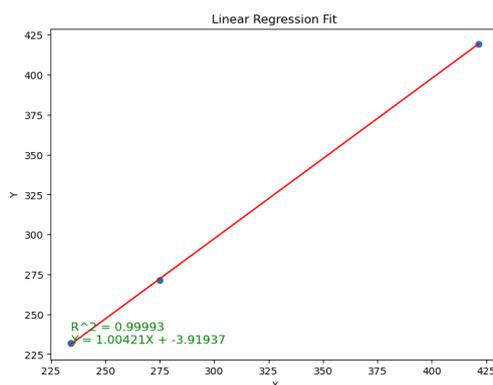


图 1 温度校正结果

得到校正关系， $Y(\text{实际理论熔点})/^\circ\text{C} = 1.004 X(\text{实验观测熔点})/^\circ\text{C} - 3.919$

原始数据过多，故不展示原始数据，仅展示处理后的数据

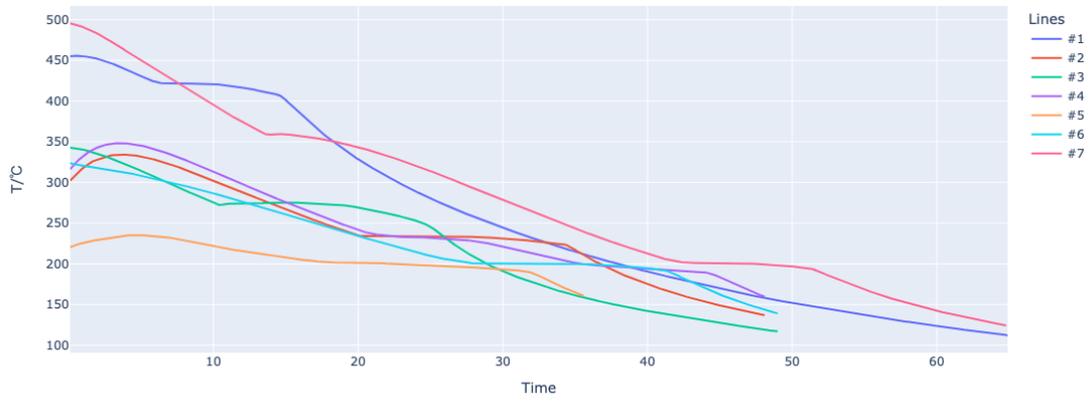


图 2 步冷曲线总览 (原始数据)

表 2 各管步冷曲线数据 (校正前)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
转折点 T/°C				205.1		290.5	359.5
水平段 T/°C	421.4	234.1	275	198.5	201.6	200.4	201.2

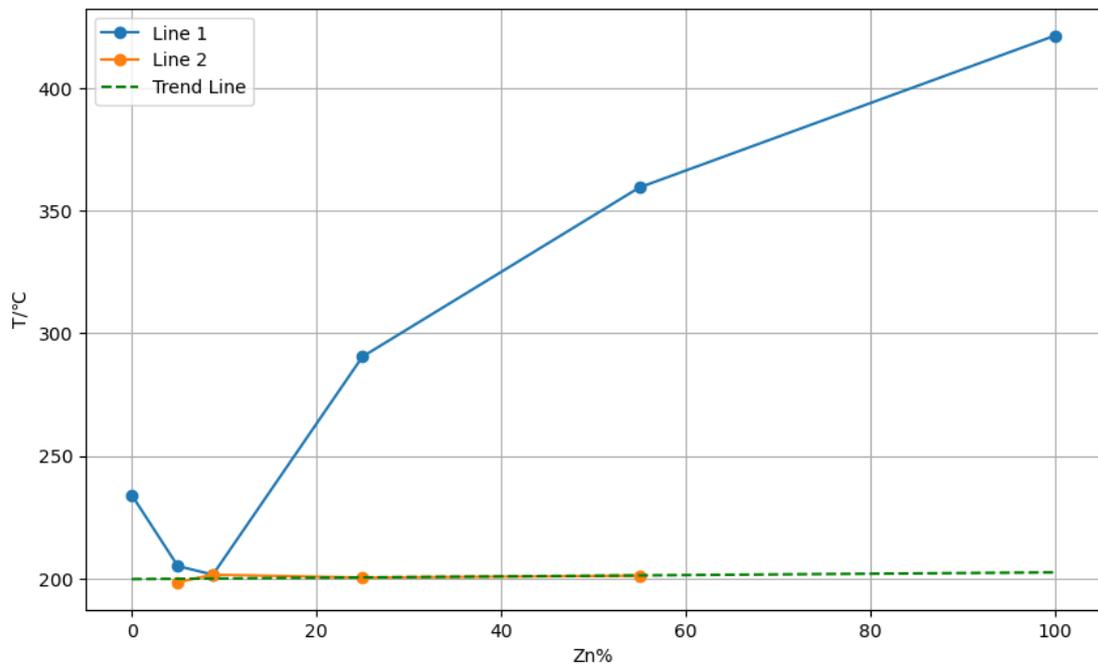


图 3 相图 (校正前)

表 2 各管步冷曲线数据（校正后）

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
转折点 T/°C				202.0		287.7	357.0
水平段 T/°C	419.2	231.1	272.2	195.4	198.5	197.7	198.1

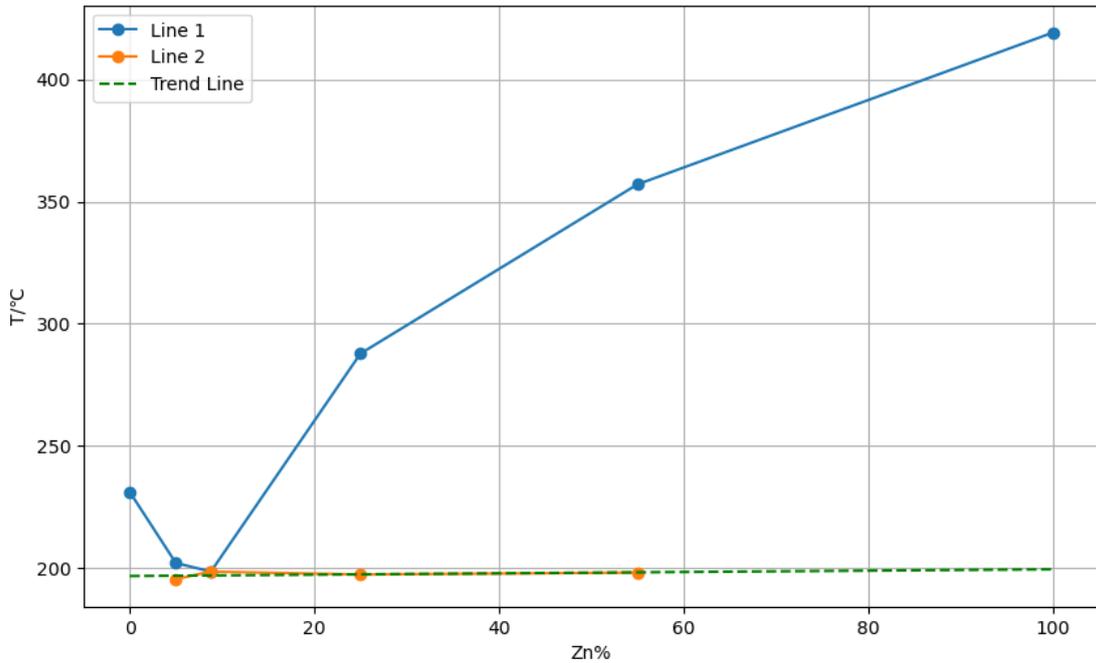


图 3 相图（校正后）

由于数据点过少，为了避免数据失真，未对相图图像进行拟合

对于 #4 管，出现了预料之外的结果，即一个很高的转折点甚至使水平段，如果不是组分与标注不符，则很可能是因为同组的 #7 管在此温度下放热显著，使炉内温度难以下降，因此得到了一个假的转折点以及水平段。这是由于本实验在操作时，仅有一个炉，没有两个炉分别用来加热和冷却，因此如果需要避免这个问题，可以通过每炉只插一根管或者按照书中原设计使用双炉进行实验。

对 DTA 曲线绘图得到六张图像。

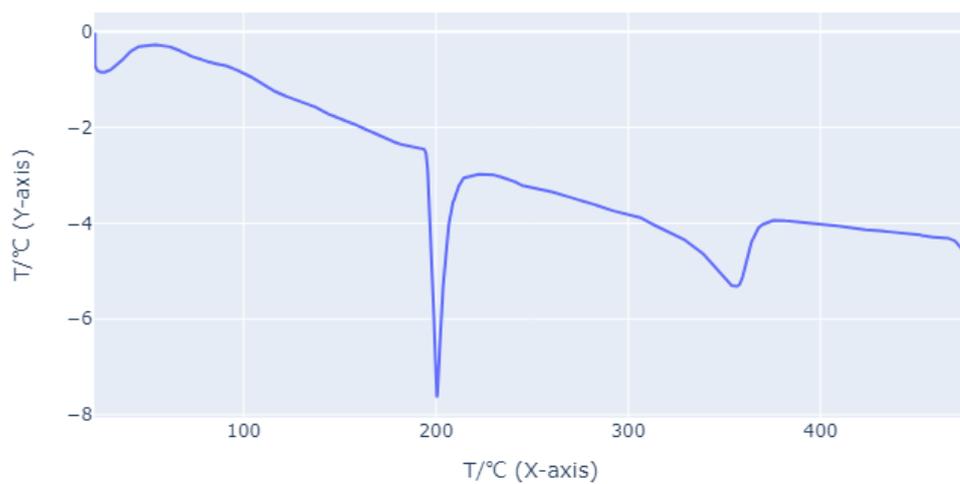


图 4 DTA #1 Zn:55% 温度点为 [200.43,355.72]

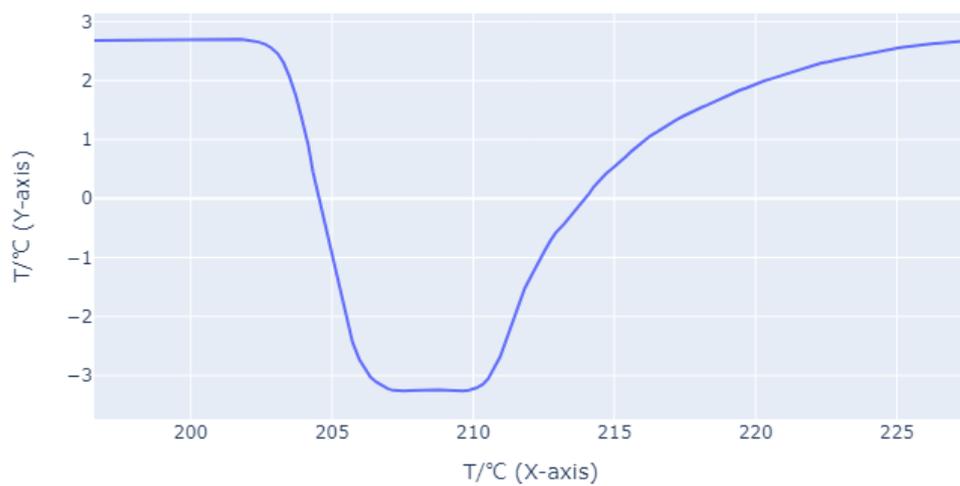


图 5 DTA #2 Zn:25% 温度点为 [207.34,216]

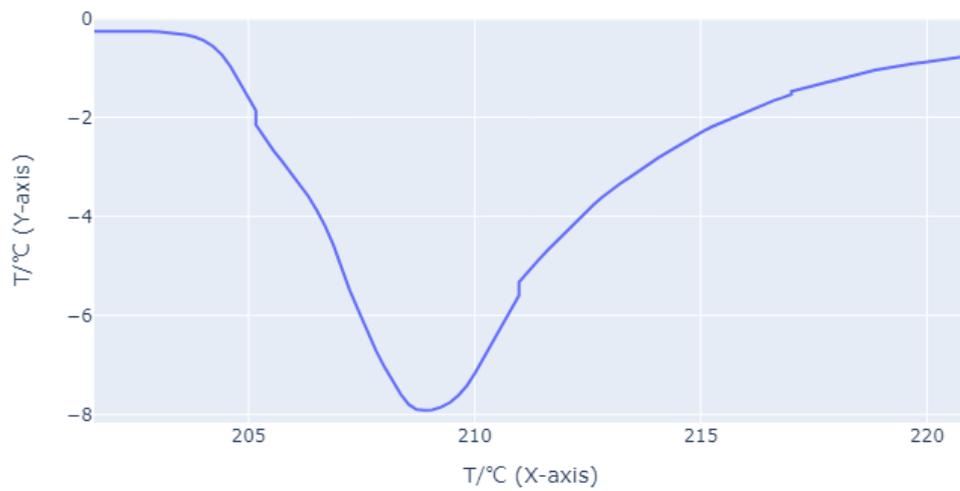


图 6 DTA #3 Zn:8.8% 温度点为 [208.89,210]

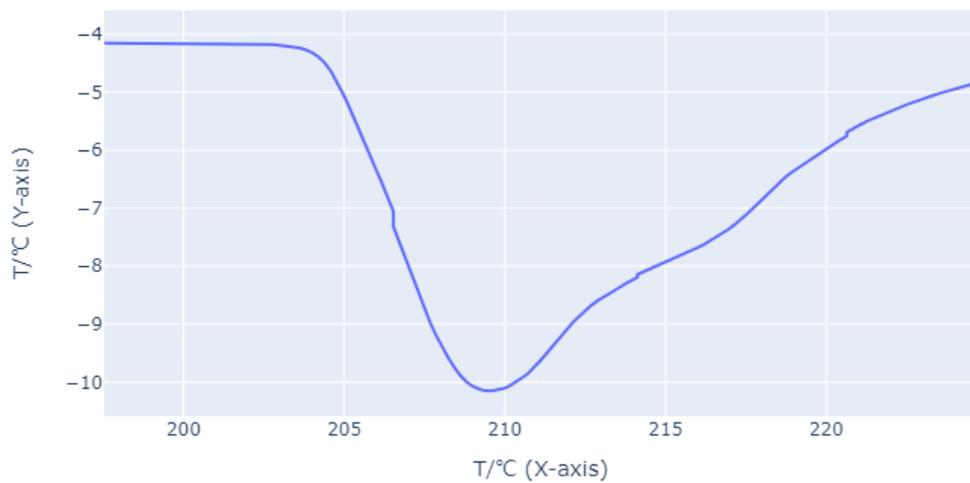


图 7 DTA #4 Zn:9% 温度点为 [209.57,212]

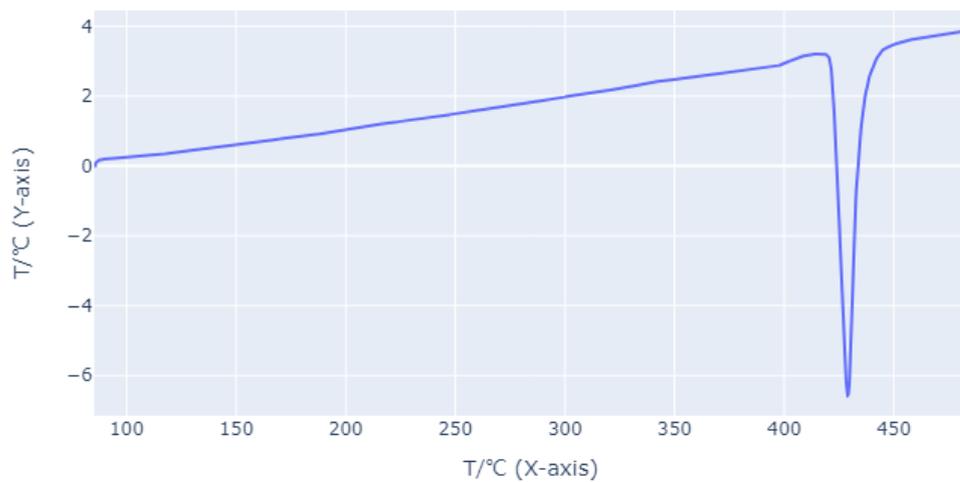


图 8 DTA #5 Zn:100% 温度点为 [429.02]

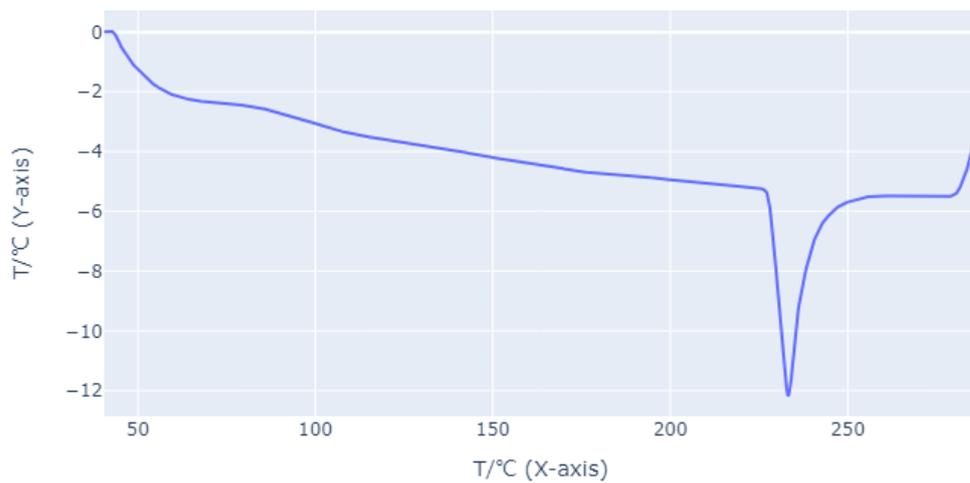


图 9 DTA #6 Zn:0% 温度点为 [233.14]

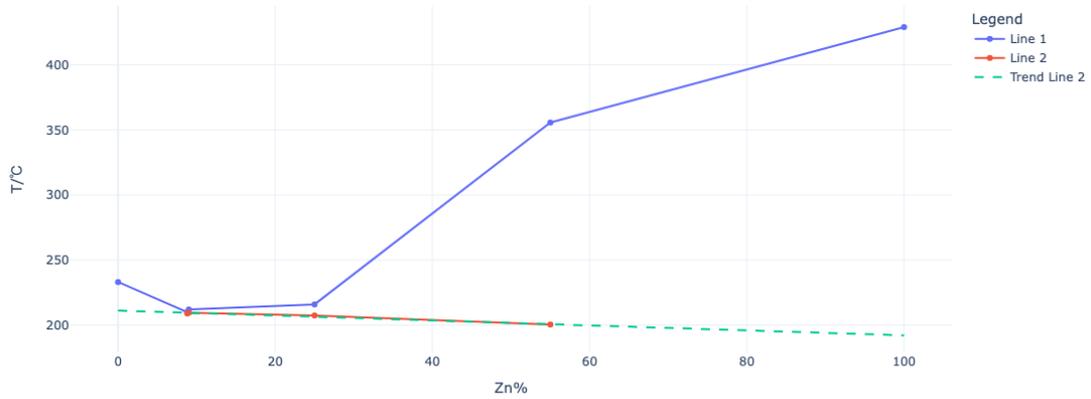


图 10 DTA 得到的相图（取极值点）

由于本次在 DTA 中直接取差热极值点作为温度点，对于重合峰，对小峰进行了位置的粗略估算，故最终得到的结果与步冷曲线法得到的差异较大，整体偏高，与极值点通常比理想取点偏高也有关，若取转变温度的最低边缘点而不是差热的极值点，则与步冷曲线法的结果更相接近，但是无法分析相近的双峰。类似的，使用延长拟合估算也可以得到一组数据。

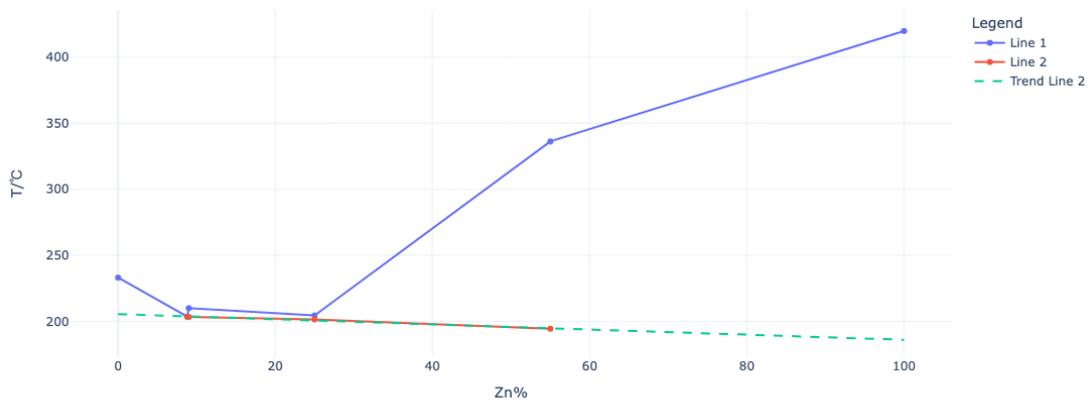


图 11 DTA 得到的相图（取边缘点）

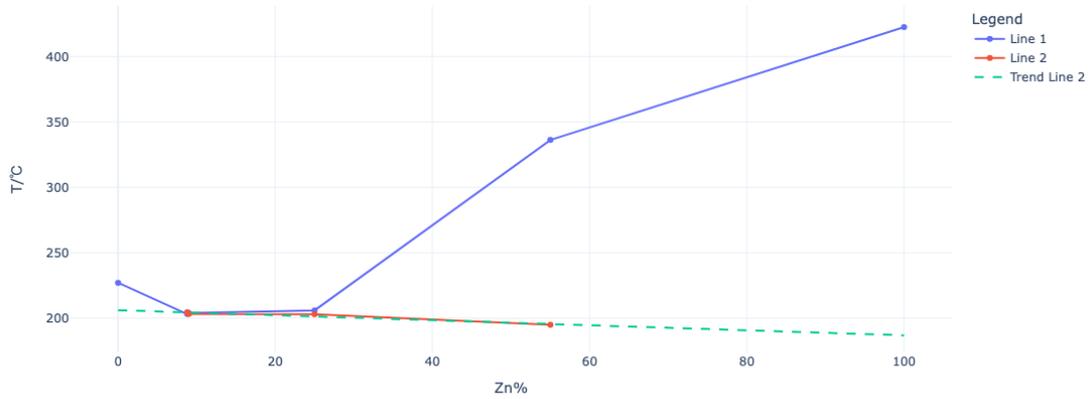


图 12 DTA 得到的相图（延长线拟合）

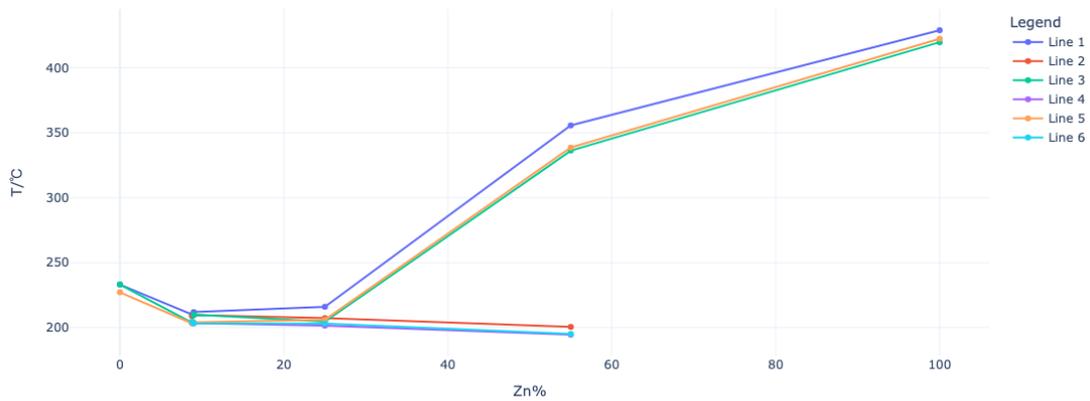


图 13 DTA 得到的相图（三方法对比，line1-2 取极值点，line3-4 取边缘点，line5-6 延长线拟合）

经过以上三种方法的对比，以及和标准数据以及之前步冷曲线法的对比，确实取边缘点和延长线拟合会得到较接近标准值的结果。

四、参考文献

[1] 王国平, 张培敏, 王永尧. 中级化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.