

Ćwiczenie 7

Układ dwuskładnikowy – równowaga ciało stałe-ciecz.

Wprowadzenie:

Warunkiem równowagi termodynamicznej w układzie wielofazowym i wieloskładnikowym jest równość potencjałów chemicznych składników μ_i w poszczególnych fazach. W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, dla każdej substancji „ i ” znajdującej się w fazach I, II, III.... spełniony jest wówczas warunek:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots \quad (1)$$

W oparciu o tę zależność wyprowadzona została *reguła faz*:

$$s = n - f + 2 \quad (2)$$

gdzie: s – liczba stopni swobody;

n – liczba składników niezależnych¹;

f – liczba faz²;

2 – parametry: temperatura i ciśnienie.

Jeśli układ znajduje się w stanie równowagi w warunkach stałego ciśnienia (lub temperatury) wówczas równanie (2) przyjmuje postać:

$$s = n - f + 1 \quad (3)$$

Liczba stopni swobody układu określa ilość parametrów intensywnych³, które można zmieniać tak, aby układ n -składnikowy i f -fazowy pozostawał nadal w równowadze (tzn. nie powodując przy tym zanikania lub powstawania nowej fazy).

Graficznym obrazem zmian zachodzących w układzie w zależności od temperatury, ciśnienia i składu chemicznego jest tzw. *diagram fazowy*. Diagramy takie są konstruowane na podstawie obliczeń molowych entalpii swobodnych wszystkich składników i faz układu, bądź też metodami doświadczalnymi.

W przypadku równowag ciało stałe-ciecz, jednym z najprostszych sposobów sporządzania diagramów fazowych jest *analiza termiczna*. Polega ona na stopieniu próbki o znanym składzie, a następnie pozwała się jej stygnąć mierząc jej temperaturę w określonych odstępach czasu. Początek zmian stanu skupienia zaznacza się zmianą przebiegu krzywej wykreślonej w układzie czas – temperatura. W przypadku czystych metali (lub stopów eutektycznych) podczas przemiany fazowej temperatura próbki pozostaje stała do momentu zakończenia przemiany. Z kształtu krzywej chłodzenia (zależność temperatury próbki od czasu) wyznacza się temperaturę przemiany fazowej i zaznacza punkt na diagramie fazowym. Następnie można zmienić skład próbki i wyznaczyć odpowiadającą mu temperaturę przemiany.

Na rys.1 przedstawiono sposób konstruowania diagramu równowagi w układzie dwuskładnikowym ciało stałe-ciecz z nieograniczoną rozpuszczalnością składników w fazie ciekłej i z ograniczoną rozpuszczalnością składników w fazie stałej, na podstawie przebiegu krzywych chłodzenia stopów w warunkach stałego ciśnienia. Na wykresie fazowym widoczne są trzy krzywe równowagi. Są to:

- *krzywa likwidus* – ogranicza zakres występowania jednofazowego układu ciekłego; powyżej tej krzywej istnieje tylko faza ciekła L ;

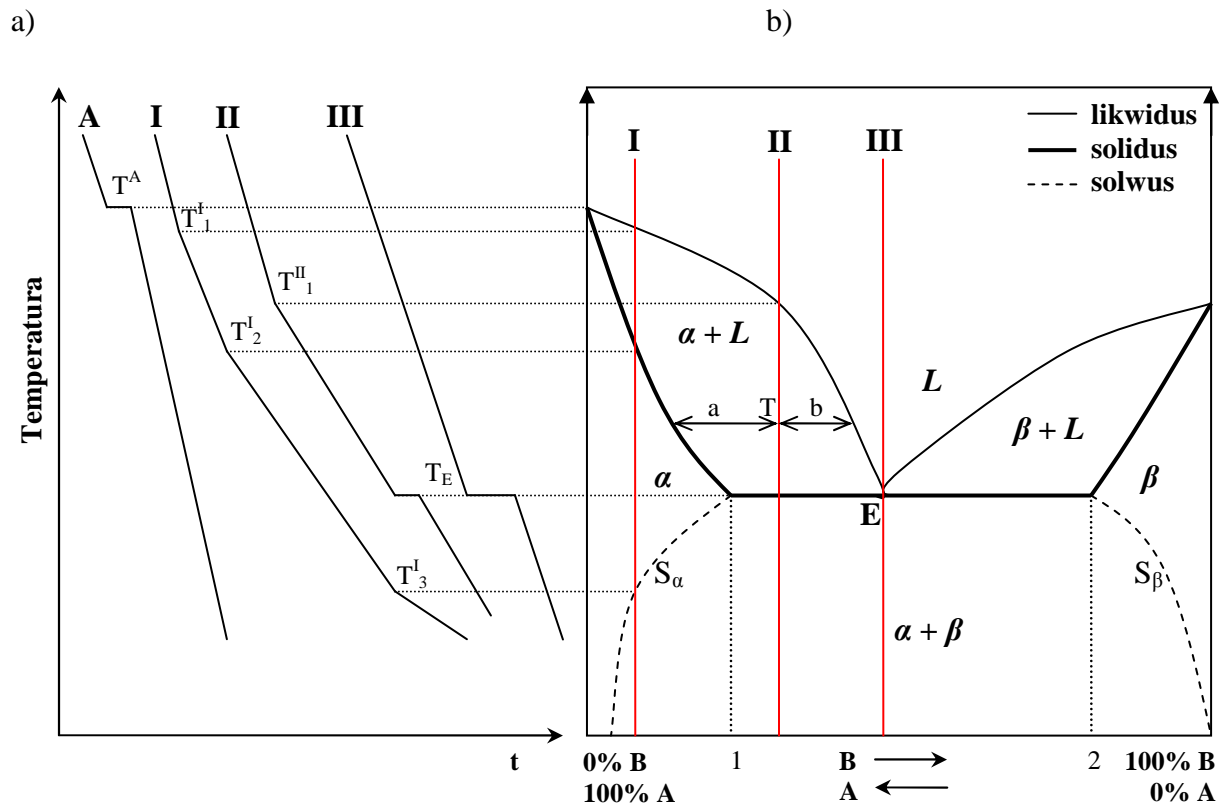
¹ Składniki niezależne – substancje tworzące układ, pomiędzy którymi nie zachodzą żadne reakcje chemiczne.

² Faza – jednorodna część układu odgraniczona od pozostałych wyraźnymi powierzchniami granicznymi.

³ Wielkości niezależne od masy układu (temperatura, ciśnienie, stężenie).

- *krzywa solidus* – wyznacza górną granicę występowania w układzie wyłącznie fazy stałej;
- *krzywa solvus* – ogranicza obszar występowania roztworu stałego (α lub β).

Obszary pomiędzy krzywymi likwidus i solidus określają współistnienie w równowadze fazy ciekłej i stałej ($\alpha + L$ lub $\beta + L$). Pola ograniczone krzywymi solidus i solvus oraz osią temperatury wyznaczają zakres występowania roztworu stałego (α lub β). Obszar zawarty pomiędzy krzywymi solidus i solvus oraz osią składu reprezentuje współistnienie w równowadze mieszaniny dwóch roztworów stałych ($\alpha + \beta$). Miejsce zetknięcia się obu gałęzi linii likwidus z linią solidus nosi nazwę *punktu eutektycznego E*. W punkcie tym pozostają w stanie równowagi trzy fazy: ciekła L oraz dwie fazy stałe α i β .



Rys.1. Zasada konstruowania diagramu równowagi w oparciu o krzywe analizy termicznej:

- krzywe chłodzenia
- schemat układu równowagi

Krystalizacja metalu A. Krzywa A (rys.1a) przedstawia przebieg chłodzenia czystego składnika A. Powyżej temperatury T^A metal A znajduje się w stanie ciekłym. W tych warunkach liczba stopni swobody wynosi 1 ($s = 1 - 1 + 1 = 1$), zatem temperatura układu może ulegać zmianie nie wywołując zmiany stanu skupienia metalu. Na krzywej chłodzenia odpowiada to jednostajnemu obniżaniu temperatury w czasie. W temperaturze T^A zachodzi proces krzepnięcia, któremu na krzywej chłodzenia odpowiada przystanek. Temperatura próbki utrzymuje się na stałym poziomie do chwili zakrzepnięcia całej masy metalu. Liczba stopni swobody układu w temperaturze T^A wynosi 0 ($s = 1 - 2 + 1 = 0$). Oznacza to, że w warunkach stałego ciśnienia **czysty metal A ulega przemianie fazowej w określonej stałej temperaturze**. Po zakończeniu przemiany fazowej temperatura próbki obniża się w sposób jednostajny, co odpowiada liczbie stopni swobody równej 1 ($s = 1 - 1 + 1 = 1$). Z krzywej

chłodzenia czystego składnika A wyznacza się temperaturę topnienia T^A metalu A i nanosi odpowiedni punkt na diagram równowagi (rys.1b).

Krystalizacja stopu I. Krzywa I na rys.1a odnosi się do krystalizacji stopu A-B o składzie I. Ogrzewanie stopu powyżej temperatury T_1^I prowadzi do utworzenia jednofazowego roztworu ciekłego o składzie I. Liczba stopni swobody w tym układzie wynosi 2 ($s = 2 - 1 + 1 = 2$; dwa składniki: A i B tworzą układ jednofazowy w warunkach stałego ciśnienia), zatem podczas chłodzenia cieczy następuje jednostajny spadek temperatury do wartości T_1^I . W tej temperaturze wydzielają się pierwsze kryształy fazy α (roztwór stały składnika B w A), co na krzywej chłodzenia przejawia się zmianą jej kąta nachylenia. Od tego momentu ciecz stygnie wolniej (wytrącanie się fazy stałej związane jest z wydzielaniem ciepła, co opóźnia przebieg chłodzenia). Liczba stopni swobody w obszarze współistnienia faz $\alpha + L$ wynosi 1 ($s = 2 - 2 + 1$; dwa składniki: A i B tworzą układ dwufazowy w warunkach stałego ciśnienia). Oznacza to, że **stop I krzepnie w zakresie temperatur od T_1^I do T_2^I** (w warunkach stałego ciśnienia). Podczas stygnięcia stopu w zakresie temperatur od T_1^I do T_2^I , skład fazy ciekłej L zmienia się wzdłuż linii likwidus, natomiast zmiany składu fazy α określa linia solidus. Jednocześnie zmienia się ilość fazy ciekłej i stałej w układzie. Udział obu faz można określić na podstawie reguły dźwigni.

Gdy temperatura stopu osiągnie wartość T_2^I ostatnie krople fazy L ulegną krystalizacji z utworzeniem fazy α , która powinna mieć skład identyczny z pierwotnym składem fazy ciekłej. Dalszy spadek temperatury związany jest z ochładzaniem się fazy stałej α , przy czym jej skład nie ulega zmianie. Liczba stopni swobody wynosi wówczas 2 ($s = 2 - 1 + 1 = 2$).

Po ochłodzeniu stopu do temperatury T_3^I , z roztworu stałego α wydzieli się nadmiar składnika B w postaci kryształów roztworu stałego β . Na krzywej chłodzenia przejawia się to kolejną zmianą kąta nachylenia. W miarę spadku temperatury składy faz α i β zmieniają się wzdłuż linii solvus, odpowiednio S_α i S_β . Zmienia się także udział obu faz w układzie (zgodnie z regułą dźwigni). Poniżej temperatury T_3^I liczba stopni swobody wynosi 1 ($s = 2 - 2 + 1 = 1$).

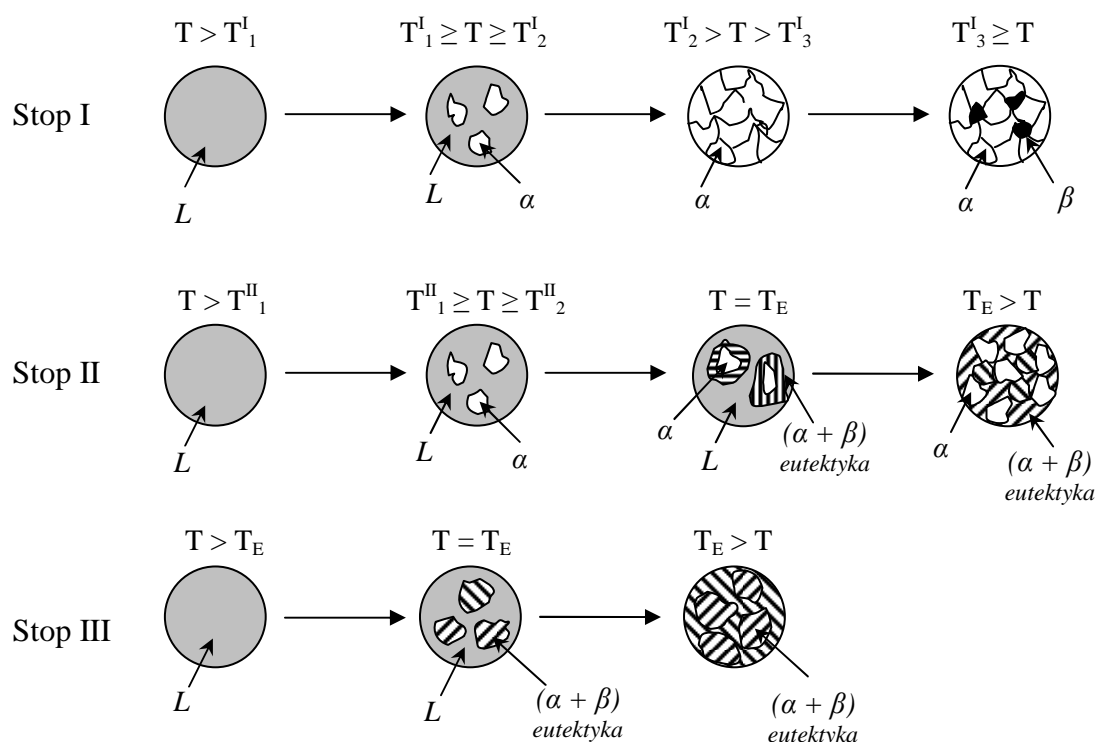
Na krzywej chłodzenia stopu I występują trzy załamania, z których można odczytać temperatury określające punkty na liniach równowagi: likwidus T_1^I , solidus T_2^I oraz solvus T_3^I . Zmiany struktury stopu zachodzące podczas krzepnięcia stopu I przedstawiono na rys. 2.

Krystalizacja stopu II. Krzepnięcie stopu A-B o składzie II przebiega odmiennie niż w stopie I. Proces krystalizacji rozpoczyna się w temperaturze T_1^{II} , kiedy z fazy ciekłej L wydzielają się pierwsze kryształy roztworu stałego α . Na krzywej chłodzenia pojawia się załamanie, a szybkość spadku temperatury maleje. Liczba stopni swobody w tych warunkach wynosi 1 ($s = 2 - 2 + 1$). Składy faz: ciekłej i stałej zmieniają się wzdłuż linii, odpowiednio: likwidus i solidus. W temperaturze T_E krzepną ostatnie krople cieczy o składzie E z utworzeniem *eutektyki*, czyli mieszaniny dwóch roztworów stałych: α o składzie 1 oraz β o składzie 2 (pod mikroskopem widoczne są ziarna pierwotnej fazy α otoczone eutektyką w postaci naprzemiennie ułożonych, bardzo drobnych płytek faz α i β). Proces ten nosi nazwę *przemiany eutektycznej*. Liczba stopni swobody układu w temperaturze T_E wynosi 0 ($s = 2 - 3 + 1 = 0$; dwa składniki: A i B tworzą układ trójfazowy w warunkach stałego ciśnienia), zatem temperatura pozostaje stała dopóki cała ciecz nie zakrzepnie.

Dalsze obniżanie temperatury prowadzi do zmian składu faz stałych (α wzdłuż linii S_α i β wzdłuż linii S_β) oraz udziałów obu faz w układzie. Liczba stopni swobody w temperaturach poniżej T_E wynosi 1 ($s = 2 - 2 + 1 = 1$).

Na krzywej chłodzenia stopu II widoczne jest załamanie w temperaturze T_1^{II} odpowiadające położeniu linii likwidus (rys. 1b) oraz przystanek w temperaturze T_E , w której

zachodzi przemiana eutektyczna. Zmiany struktury obserwowane podczas krzepnięcia stopu II przedstawiono na rys. 2b.



Rys.2. Zmiany struktury stopów A-B podczas chłodzenia.

Krzepnięcie stopu III. Podczas krzepnięcia stopu o składzie III na krzywej chłodzenia (rys. 1a) widoczny jest tylko jeden przystanek w temperaturze T_E . Ciecz o składzie E ulega wówczas krystalizacji z równoczesnym utworzeniem dwóch faz stałych α i β (przemiana eutektyczna). Dalsze obniżanie temperatury prowadzi do zmiany składów i udziałów obu roztworów stałych w zestalonej próbce.

Podczas krzepnięcia stopów ilość fazy ciekłej maleje, natomiast wzrasta ilość fazy stałej. Udział obu faz można określić korzystając z *reguły dźwigni* w dowolnym punkcie w obszarze współistnienia tych faz. Przykładowo, podczas chłodzenia stopu II w temperaturze T występują w stanie równowagi dwie fazy: L i α (rys. 1b). Procentowy udział tych faz określają zależności:

$$\text{udział fazy ciekłej } L: \quad \%L = \frac{a}{a+b} \cdot 100\% \quad (4)$$

$$\text{udział fazy stałej } \alpha: \quad \% \alpha = \frac{b}{a+b} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie: a i b to długości odcinków zaznaczonych na rys. 1b.

Regułę dźwigni stosuje się także do wyznaczenia udziałów faz α i β w mieszaninie roztworów stałych.

Cel ćwiczenia:

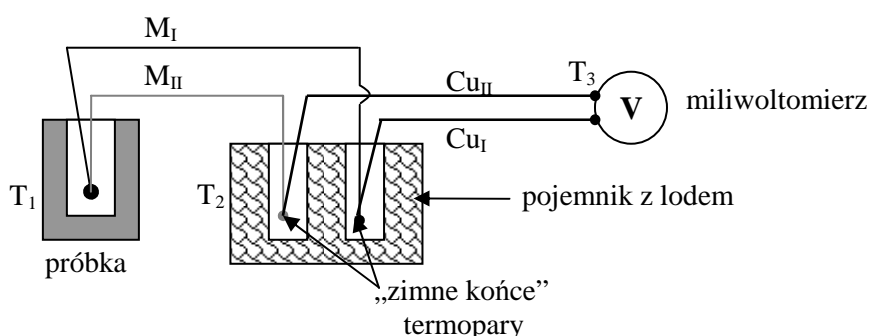
Celem ćwiczenia jest sporządzenie diagramu równowagi w układzie Pb – Sn na podstawie analiz termicznych czystych metali oraz pięciu ich stopów. Posługując się sporządzonym wykresem należy opisać proces krzepnięcia (lub topnienia) stopu o zadanym składzie.

Aparatura i odczynniki:

termopara żelazo-konstantan w osłonie ceramicznej	3 palniki gazowe
miliwoltomierz	3 łaźnie piaskowe
termos z lodem	stoper
7 tygli porcelanowych zawierających: Pb, Sn oraz 5 stopów Pb-Sn	

Wykonanie ćwiczenia:

1. Tygiel porcelanowy zawierający czysty metal lub stop umieścić w łaźni piaskowej i ogrzać palnikiem gazowym aż do całkowitego stopienia próbki.
2. Zmontować układ pomiarowy wg schematu przedstawionego na rys. 3. Pomiar temperatury próbki prowadzi się za pomocą termopary (zasadę działania termopary opisano w Dodatku na końcu rozdziału).



Rys.3. Schemat układu do pomiaru temperatury za pomocą termopary.

3. Umieścić termoparę w osłonce szklanej zanurzonej w ciekłej próbce i odczytywać wskazania miliwoltomierza co 15 sekund podczas stygnięcia próbki.

Analizę termiczną należy przeprowadzić dla próbek (skład w % wag.):

- I. Pb
- II. 90%Pb – 10%Sn
- III. 80%Pb – 20%Sn
- IV. 60%Pb – 40%Sn
- V. 40%Pb – 60%Sn
- VI. 15%Pb – 85%Sn
- VII. Sn

UWAGA! W przypadku stopów zawierających 80% i 90% Pb krzywą analizy termicznej należy doprowadzić do temperatur poniżej 100 °C.

Wyniki zanotować w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki analizy termicznej ołowiu, cyny i ich stopów.

Czas t , s	Pb	90% Pb	80% Pb	60% Pb	40% Pb	15% Pb	Sn
	ΔE , mV						
0							
15							
30							
:							

Opracowanie wyników:

1. Na podstawie danych zawartych w tabeli 2 wykreślić krzywą cechowania termopary żelazo-konstantan $\Delta E = f(T)$ (analiza termiczna ołowiu i cyny stanowi sprawdzian kalibracji).

Tabela 2

Charakterystyka termopary żelazo - konstantan (wg PN-EN 60584-1).

T, °C	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
ΔE , mV	0	2,6	5,3	8,0	10,8	13,5	16,3	19,1	21,8	24,6	27,4	30,2	33,1

2. Na podstawie danych zawartych w tabeli 1 wykreślić krzywe chłodzenia badanych próbek $\Delta E = f(t)$.
3. Z krzywych chłodzenia odczytać wartości ΔE załamań i przystanków. Z krzywej cechowania termopary odczytać wartości temperatury odpowiadające poszczególnym wartościom ΔE . Wyniki zanotować w tabeli 3.

Tabela 3

Wyniki analiz krzywych chłodzenia.

Próbka	Skład próbki, % wag.		ΔE , mV		Temperatura, °C	
	Pb	Sn	Załamanie	Przystanek	Załamanie	Przystanek
I	100	0				
II	90	10				
III	80	20				
IV	60	40				
V	40	60				
VI	15	85				
VII	0	100				

4. Na podstawie danych literaturowych sporządzić wykres równowagi ciało stałe – ciecz w układzie Pb-Sn, nanosząc na nim punkty pomiarowe zebrane w tabeli 3.
5. W oparciu o powyższy diagram fazowy, opisać jakościowo (rodzaj faz) i ilościowo (skład i ilość faz) przebieg krzepnięcia (lub topnienia) stopu Pb-Sn o składzie podanym przez prowadzącego ćwiczenia.

Dodatek:

Do pomiarów temperatury podczas analizy termicznej stosuje się *termopary*. Termopara składa się z dwóch drutów, wykonanych z różnych metali (lub stopów) połączonych ze sobą na jednym końcu. Spoinę termopary umieszcza się w badanej próbce o temperaturze T_p . Drugie końce drutów (tzw. „zimne końce”) umieszcza się w stałej temperaturze T_0 (np. $0\text{ }^\circ\text{C}$). „Zimne końce” łączy się za pomocą drutów miedzianych z miliwoltomierzem. Schemat układu do pomiarów temperatury z użyciem termopary przedstawiono na rys.3.

Wielkością bezpośrednio mierzoną za pomocą termopary jest tzw. *siła termoelektryczna* czyli różnica potencjałów ΔE na wejściu i wyjściu miliwoltomierza:

$$\Delta E = (\Delta E_{M_I} + \Delta E_{Cu_I}) - (\Delta E_{M_{II}} + \Delta E_{Cu_{II}}) \quad (6)$$

gdzie: $\Delta E_{M_I}, \Delta E_{M_{II}}$ - różnica potencjałów pomiędzy końcami przewodnika, odpowiednio: M_I i M_{II} ;

$\Delta E_{Cu_I}, \Delta E_{Cu_{II}}$ - różnica potencjałów pomiędzy końcami drutu miedzianego, odpowiednio: Cu_I i Cu_{II}

Końce obu przewodów miedzianych znajdują się w tych samych temperaturach (T_2 i T_3), zatem $\Delta E_{Cu_I} = \Delta E_{Cu_{II}}$. Wówczas można zapisać:

$$\Delta E = \Delta E_{M_I} - \Delta E_{M_{II}} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{M_I} dT - \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{M_{II}} dT \quad (7)$$

gdzie: α - współczynnik temperaturowy siły termoelektrycznej przewodnika

Jeżeli „zimne końce” przewodników M_I i M_{II} umieszczone są w temperaturze $T_2 = 0\text{ }^\circ\text{C}$, wtedy mierzona wartość siły termoelektrycznej jest wprost proporcjonalna do temperatury spoiny umieszczonej w badanej próbce:

$$\Delta E \cong (\alpha_{M_{II}} - \alpha_{M_I}) \cdot T_1 \quad (8)$$

przy uproszczeniu, że w badanym zakresie temperatur współczynniki temperaturowe α_M nie są funkcją temperatury.