

Ćwiczenie nr 20

ANALIZA TERMICZNA

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wykonanie analizy termicznej stopu metali oraz wyznaczenie składu eutektyku i jego temperatury krzepnięcia.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Analiza fazowa.
2. Analiza termiczna.
3. Diagramy fazowe.
4. Reguła faz Gibbsa.
5. Podział układów skondensowanych.
6. Układy eutektyczne.
7. Reguła dźwigni.

Literatura obowiązuja:

1. S. Bursa, *Chemia fizyczna*, PWN, 1979.
2. T. Penkala, *Podstawy chemii ogólnej*, PWN, 1979.
3. R. Brdička, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1970.
4. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
5. E. Szymański, *Aparatura pomiarowa*, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

III. Część teoretyczna

III. 1. Układy skondensowane

Nazwą układ skondensowany określa się układ, w którym ciśnienie zewnętrzne nie ma wpływu na przemianę fazową zachodzącą w nim lub wpływ ten jest nieznaczny (zaniedbywalny). Do takich układów będą zaliczać się ciecze, ciała stałe a także ich mieszaniny. Ciałem stałym określa się każdą nieściśliwą formę materii, która zachowuje swój kształt. Pojęcie to jest bardzo ogólne i obejmuje swoim znaczeniem również ciecze o nieskończenie dużej lepkości (np. szkło). Ciekawym przykładem obrazującym powyższe stwierdzenie jest ciągle trwający eksperyment rozpoczęty w 1927 roku przez prof. Thomasa Parnella na University of Queensland w Brisbane, (Australia). Żeby udowodnić studentom, że smoła jest cieczą o bardzo dużej lepkości prof. Parnell odmierzył do lejka jej kawałek (a dokładniej fragment tzw. paku węglowego) i przykrył szklanym kloszem. Pierwsza kropla spadła z lejka do zlewki po ponad ośmiu latach! Dotychczas, po niemal stu latach spadło dziewięć kropel smoły, a eksperyment trwa dalej (rys. 1).



Rys. 1. Zestaw eksperymentalny, na University of Queensland, zdjęcie wykonane w 2012 roku¹.

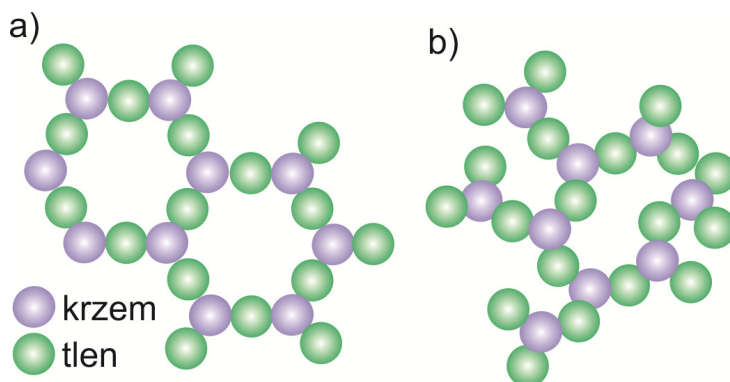
Do ciał stałych zaliczają się substancje bezpostaciowe (amorficzne). Są to substancje, w których strukturze nie da się wyróżnić komórki podstawowej, elementu strukturalnego materii składającego się z atomów, cząsteczek lub jonów

¹

https://en.wikipedia.org/wiki/Pitch_drop_experiment#/media/File:University_of_Queensland_Pitch_drop_experiment-white_bg.jpg (2021, CC-BY_SA 3.0)



zajmujących ściśle określone miejsce w przestrzeni. Ciała stałe głównie kojarzą się z substancjami krystalicznymi, a więc formą materii o ściśle uporządkowanej wewnętrznej budowie. W ciałach krystalicznych można wskazać komórkę podstawową, która jest potem powtórzona we wszystkich kierunkach w przestrzeni. Przykładem substancji krystalicznej i amorficznej mogą być dwie formy ditlenku krzemu: krystaliczna forma – kwarc i forma bezpostaciowa - żel krzemionkowy (rys. 2).

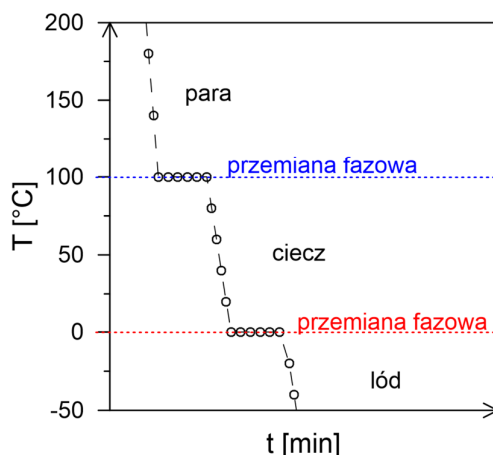


Rys. 2. Uproszczony, dwuwymiarowy schemat struktury kwarcu (a) i żelu krzemionkowego (b). Obie struktury SiO_2 są zbudowane z tetraedrów (czworokątów foremnych), gdzie w narożach każdej z figur znajduje się atom tlenu zaś w centrum geometrycznym figury jest atom Si. Tetraedry krzemionki w kwarcu tworzą regularne heksagonalne struktury, podczas gdy w żelu krzemionkowym połączone są ze sobą w sposób chaotyczny.

Zdecydowanie precyzyjniejszym pojęciem w wypadku opisywania skondensowanych układów jest pojęcie **fazy**. Pojęcie to odnosi się do chemicznie i fizycznie jednorodnego obszaru materii o określonych w przestrzeni granicach. Oznacza to, że jeżeli w obrębie danej fazy będziemy chcieli sprawdzić punktowo właściwości fizyczne lub chemiczne, to w każdym jej punkcie będą one takie same. Drugim ważnym pojęciem przy opisywaniu układów jest **składnik**. Jest to każda chemiczna substancja obecna w układzie niezależnie od jej postaci.

Zmianom jakościowym, zwłaszcza zmianom stanu skupienia lub przestrzennej reorganizacji materii na poziomie atomowym, w danej fazie będą towarzyszyły określone efekty energetyczne. Rejestrując zmiany temperatury wewnątrz układu w trakcie procesu ogrzewania lub studzenia można stwierdzić, czy w danym układzie zachodzą istotne zmiany jakościowe, tj. przemiany fazowe. Dobrym przykładem takiej obserwacji jest ochładzanie pary wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym (rys. 3).





Rys. 3. Zmiany temperatury pary wodnej podczas ochładzania jej pod ciśnieniem atmosferycznym. Okręgi przedstawiają przykładowe punkty eksperymentalne.

Powoli ochładzając parę wodną, od 180 °C do -50 °C, oraz monitorując w stałych odstępach czasu jej temperaturę i kreśląc wykres $T = f(t)$ (rys. 3), uzyskamy informacje o zachodzących przemianach fazowych. Początkowo studzenie zachodzi w sposób liniowy. Temperatura maleje – para wodna oddaje do otoczenia ciepło. W temperaturze 100 °C zaczyna się przemiana pary wodnej - gazu w ciekłość z jednoczesnym wydzielaniem ciepła. Przez pewien czas, temperatura układu nie ulega zmianie i krzywa przebiega równoległe do osi odciętych. Po tym czasie temperatura układu ponownie zaczyna maleć. Gdy temperatura układu obniży się do 0 °C, a więc do punktu krzepnięcia wody, pojawia się druga przemiana, połączona z wydzielaniem ciepła, przejście cieczi w ciało stałe - lód. Podobny wykres krzywej studzenia uzyska się dla dowolnej czystej substancji, która pod stałym ciśnieniem, będzie ulegać kolejnym przemianom fazowym, kondensacji i krzepnięcia.

W układzie, w którym nie następuje przemiana fazowa, temperatura układu zmienia się wraz z temperaturą otoczenia w sposób ciągły (nierzadko liniowy), bez wyraźnego zatrzymania obniżania się temperatury układu. W momencie, gdy w układzie rozpoczyna się przemiana fazowa, zmiany temperatury układu ulegają zatrzymaniu i na wykresie zmian temperatury układu w funkcji czasu pojawia się charakterystyczne wypłaszczenie (tzw. plateau). Zatrzymanie to trwa do momentu aż wszystkie składniki układu ulegną przemianie fazowej. Równoległa do osi X część wykresu $T_{układu} = f(t)$ wskazuje na izotermiczny charakter przemiany. Zmiany stanów skupienia są przykładem takich przemian. Jeżeli za pomocą wyżej opisanych pomiarów wyznacza się temperaturę topnienia lub krzepnięcia w ciałach stałych to taki eksperyment nazywa się **analizą termiczną**.



III. 2. Sposoby pomiaru temperatury układów skondensowanych

Analiza termiczna opiera się na pomiarze temperatury, wydawało by się czynności prozaicznej i intuicyjnej. Czym jest temperatura? Temperatura według definicji Maxwella jest to ciepły stan ciała określający jego zdolność do przekazania energii na sposób ciepła innym ciałom. Pomiar temperatury wybranego układu opiera się na tzw. **zerowej zasadzie termodynamiki**. Treść tej zasady wskazuje, że istnieje pewna empiryczna wielkość fizyczna, za pomocą której można zmierzyć w sposób uniwersalny temperaturę układu. Sama temperatura jest wielkością bezpośrednio niemierzalną! Można jedynie dobrać pewien umowny układ wzorcowy, którego wybrana właściwość fizykochemiczna jest bardzo czuła na zmiany temperatury, tzw. **właściwość termometryczna**. Warunkiem prawidłowego odczytu temperatury jest pozostawianie termometru z badanym układem w równowadze termicznej. Oznacza to, że ciepło jest przez termometr pobierane z badanego układu i z powrotem oddawane do niego z taką samą szybkością.

Należy tu zwrócić uwagę, że istnieją różne skale temperatury. Zalecaną do stosowania w układzie SI jest skala Kelwina. Natomiast najbardziej intuicyjną w Europie skalą, z którą mamy do czynienia na co dzień, jest skala Celsjusza (skala ta jest również dopuszczalna w opracowaniach naukowych). Istnieje również skala Farenheita (°F). Skala ta jest powszechnie stosowana w Stanach Zjednoczonych, ale jej użycie w naukowych opracowaniach nie jest zalecane. W skali tej $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ jest równe $32\text{ }^{\circ}\text{F}$, a $100\text{ }^{\circ}\text{C} = 212\text{ }^{\circ}\text{F}$. W wypadku obliczania różnicy temperatur pomiędzy stanem początkowym a końcowym układu (ΔT), dla tych samych temperatur wyrażonych różnymi skalami uzyskuje się następującą zależność $\Delta T[\text{K}] = \Delta T[^{\circ}\text{C}] \neq \Delta T[^{\circ}\text{F}]$. Przykładowo, jeżeli

$$T_K = 100\text{ }^{\circ}\text{C} = 373,15\text{ K} = 212\text{ }^{\circ}\text{F}$$

a

$$T_P = 0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K} = 32\text{ }^{\circ}\text{F}$$

to

$$\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta T = 100\text{ K}$$

zaś

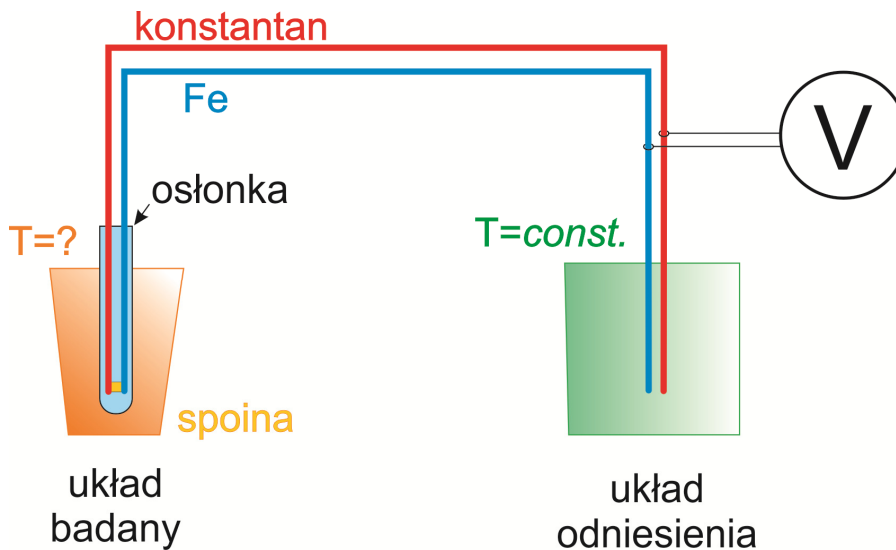
$$\Delta T = 180\text{ }^{\circ}\text{F}.$$

Pierwszym ze sposobów pomiaru temperatury jest pomiar zmian objętości dobrze zdefiniowanej cieczy. Termometry medyczne i laboratoryjne opierają się na zasadzie rozszerzalności cieplnej cieczy. Dawniej stosowano do tego celu rtęć. Obecnie najczęściej używa się zabarwionego roztworu alkoholowego. Wraz z rosnącą temperaturą cieczy jej objętość wzrasta. Jeżeli nad szczelnym zbiorniczkiem cieczy umieści się kapilarę, a obok niej naniesie się skalę, uzyska się prosty termometr. Wadą takiego sposobu pomiaru temperatury jest czas oczekiwania na osiągnięcie stanu równowagi termicznej, zwłaszcza w termometrach medycznych.



Również zamknięcie cieczy w szklanym naczyniu, sprawia, że taki termometr jest bardzo podatny na mechaniczne uszkodzenia. Co więcej, pomiar takim termometrem wymaga, żeby układ, którego temperatura jest mierzona był zdecydowanie większy w swoich rozmiarach niż sam termometr.

Drugim ze sposobów pomiaru temperatury może być zastosowanie tzw. **termopary** (ogniwo termoelektryczne, termoogniwo). Zauważono (Seebeck, 1821), że jeżeli połączy się ze sobą w parę dwa różne kawałki metalu w postaci drutu (para przewodników, np. Cu - Bi), a część ze spoiną umieści się w badanym układzie, zaś ich niepołączone końce zostaną umieszczone w układzie o stałej temperaturze odniesienia, to w układzie termopary, pomiędzy dwoma metalami wytworzy się różnica potencjałów, a w rezultacie zacznie płynąć prąd elektryczny. Jeżeli wielkość tego prądu zmienia się liniowo wraz z rosnącą różnicą temperatur, to mówi się wówczas, że termopara posiada liniową charakterystykę. Termopara może być również zbudowana poprzez połączenie obu końców pary przewodników, wówczas jedną spoinę umieszcza się w układzie pomiarowym (tzw. gorąca spoina) zaś drugą spoinę umieszcza się w układzie odniesienia (tzw. zimna spoina). Sposób łączenia obu przewodników nie wpływa na wartość wytworzonej siły elektromotorycznej w termoparze. Spoina może być wykonana przez walcowanie, spawanie, lutowanie lub skręcanie. Ważne jest, by łączenie metali swoimi rozmiarami, rezystancją oraz przewodnictwem cieplnym nie odbiegało w sposób znaczący od właściwości obu przewodników.



Rys. 3. Przykładowy schemat zestawu pomiarowego do rejestracji krzywych studzenia.

Konstantan jest stopem składającym się w 55 % z miedzi i w 45 % z niklu.

Wobec materiałów z których wykonana jest termopara stawia się szereg wymagań: wysoką temperaturę topnienia, odporność na korozję, stabilność zmian



właściwości termometrycznej w funkcji temperatury w całym okresie użytkowania termopary, niski opór właściwy, dobre właściwości mechaniczne pozwalające na formowanie metalu w postaci cienkiego drucika. Przykłady termopar zamieszczono w tabeli poniżej.

Tabela 1. Przykładowy skład pierwiastkowy termopar wraz z ogólnym zakresem stosowalności. Szczegółowy zakres stosowalności termooogniw wraz z określonymi granicami stosowalności jak i dopuszczalnymi wartościami odchyień odczytu temperatury znajduje się w treści normy PN-EN60584: 2014-04. Im węższy zakres pomiarowy, tym większa dokładność odczytu termopary.

Skład pierwiastkowy termopary Przewodnik I - Przewodnik II	Zakres stosowalności [°C]	
	od	do
Fe - CuNi	-40	+750
NiCr - Ni	-200	+1200
Cu - CuNi	-200	+350
NiCrSi - NiSi	-40	+1000
PtRh13 - Pt	0	+1600
PtRh30 - PtRh6	+600	+1700

Trzeci ze sposobów pomiaru temperatury to detekcja promieniowania cieplnego (z zakresu podczerwieni). Każde ciało stałe, ciecz lub gaz nie będące tzw. ciałem doskonale czarnym i mające temperaturę powyżej 0 emituje promieniowanie podczerwone (należy w tym miejscu zwrócić uwagę, że jeżeli w tekście pojawia się zapis $T = 0$ oznacza to tzw. zero bezwzględne, czyli zero kelwinów, zapis $T = 0\text{ °C}$ oznacza, zero stopni Celsjusza, czyli 273,15 kelwinów). Stosując odpowiednio czułe detektory promieniowania elektromagnetycznego oraz wyrafinowane układy optyczne można „na odległość” określić temperaturę badanego układu. Bezdotykowa detekcja temperatury jest olbrzymią zaletą podczas pomiarów układów o temperaturze znacznie przekraczającej temperatury topnienia większości znanych ciał stałych (pow. 1500 °C). Główną wadą pirometrów (bo tak się nazywają te urządzenia do bezdotykowego pomiaru temperatury) jest ich bardzo wysoka cena i skomplikowana budowa układów optycznych.

Oprócz trzech wyżej wymienionych metod istnieją jeszcze inne sposoby pomiaru temperatury. Należy tu podkreślić, że poniższy podrozdział w żadnym wypadku nie wyczerpuje tematu **termometrii** (działu fizyki zajmującego się metodami i urządzeniami służącymi do pomiaru temperatury). Szczegółowy opis



sposobów pomiaru temperatury znajduje się na przykład w G. Janowska, i in., „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, 2007, rozdz. 5.

Najszersze zastosowanie w laboratoriach chemicznych oraz w zastosowaniach przemysłowych spośród wyżej wymienionych urządzeń znajduje termopara. Jest to urządzenie trwałe, odporne mechanicznie, pozwala na szeroki zakres pomiaru temperatury i jest stosunkowo tanie.

III.3. Zredukowana reguła faz Gibbsa

Układy skondensowane wykazują nieznaczną prężność pary w temperaturze topnienia. Dlatego też można pominąć fazę gazową i wpływ ciśnienia na równowagę fazową. W tym przypadku reguła faz Gibbsa ulega następującemu uproszczeniu:

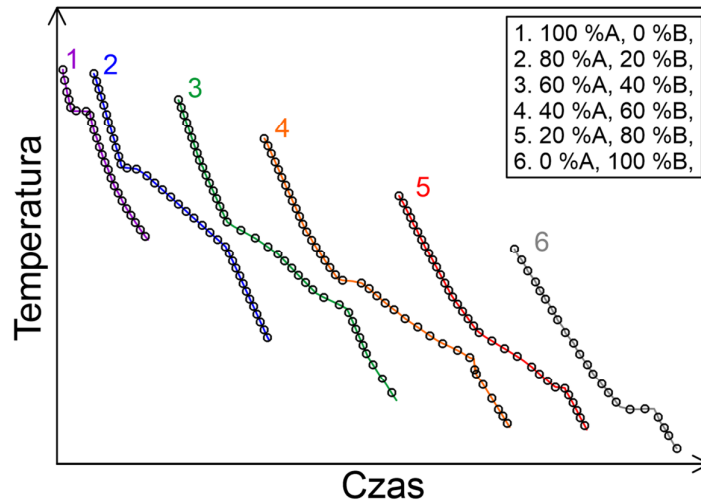
$$f = n - P + 1 \quad (1)$$

gdzie: f – liczba stopni swobody, n – liczba składników, P – liczba faz.

III. 4. Sposoby wykreślenia diagramów fazowych układów skondensowanych

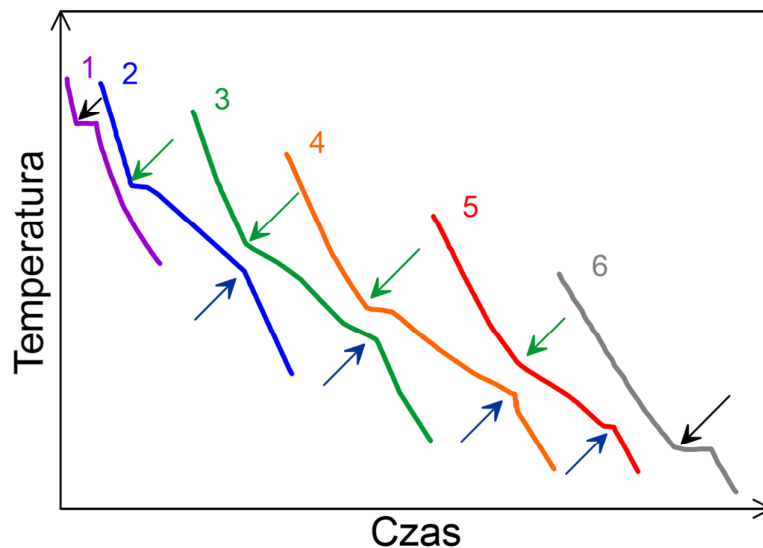
Analiza termiczna układów skondensowanych dostarcza charakterystycznych wykresów funkcji zmian temperatury od czasu, z których to wykresów uzyskuje się punkty do wykreślenia diagramu fazowego układu. Jeżeli przeprowadzi się analizę termiczną serii układów dwuskładnikowych, począwszy od pierwszego czystego składnika A do czystego składnika B (dodając do składnika A coraz więcej składnika B). Na krzywych studzenia uzyska się charakterystyczne punkty (tzw. „progi krzepnięcia”). W punktach tych kształt krzywych studzenia zmienia się. W ujęciu matematycznym w punktach tych malejąca funkcja liniowa zmienia się w funkcję o kształcie parabolicznym, funkcję stałą, lub funkcję malejącą eksponencjalnie. Każdy z tych progów odpowiada zmianie jakościowej zachodzącej w układzie, wraz z jego obniżającą się temperaturą. Przykłady krzywych studzenia dla układu dwuskładnikowego przedstawiono na rysunku nr 4.





Rys. 4. Krzywe studzenia serii próbek zawierających czysty metal A (krzywa nr 1) i B (krzywa nr 6) oraz stopy o rosnącej zawartości B (krzywe od 2 do 5). Czarnymi okręgami zaznaczone są przykładowe punkty eksperymentalne.

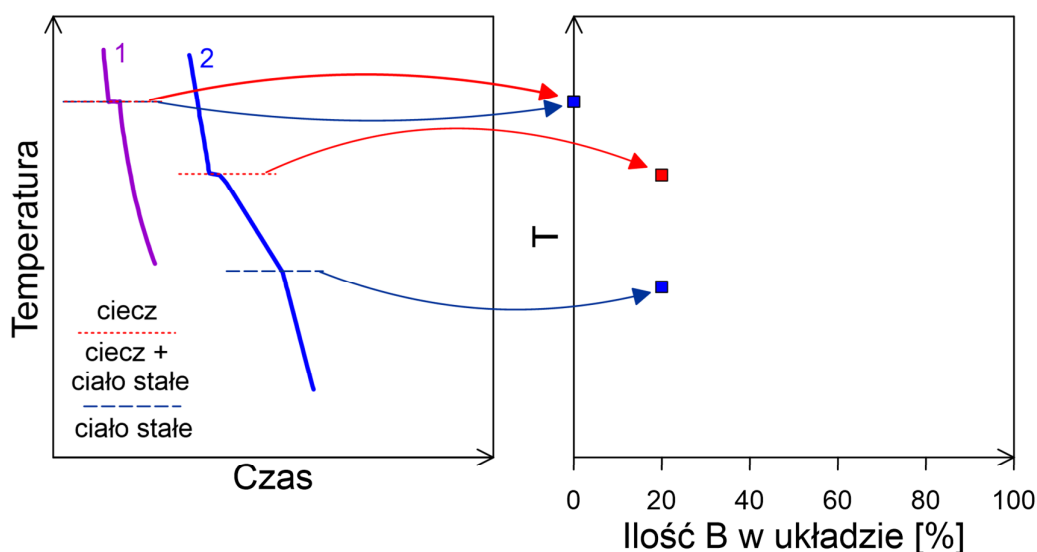
Częstotliwość odczytu temperatury (tzw. częstotliwość próbkowania) podczas analizy termicznej często jest bardzo duża. Dlatego, krzywe studzenia przedstawia się w postaci linii (rys. 5). W ten sposób uzyskuje się czytelny wykres krzywych studzenia.



Rys. 5. Krzywe studzenia serii próbek zawierających czysty metal A (krzywa nr 1) i B (krzywa nr 6) oraz stopy o rosnącej zawartości B (krzywe od 2 do 5) z zaznaczonymi strzałkami „progami krzepnięcia”.



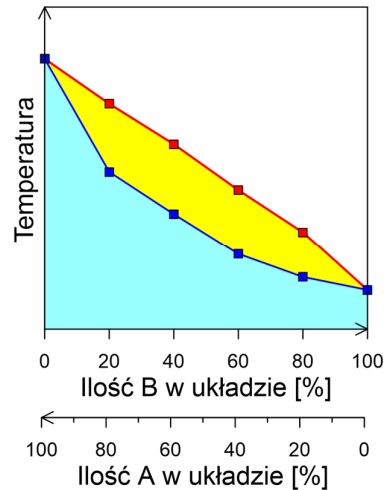
Podobnie jak dla przemiany fazowej wody typu ciecz – ciało stałe (rys. 3), dla czystych metali A i B na krzywej studzenia rejestrowana jest tylko jedna przemiana izotermiczna (czarne strzałki, rys. 5). Kształt krzywych studzenia dla stopów, różni się od krzywych 1 i 6 (rys. 5). Dla krzywych od 2 do 5 można wskazać co najmniej dwa tzw. „progi krzepnięcia” (strzałki zielone i niebieskie, rys. 5). Obserwowanie stanu skupienia podczas studzenia próbek wskazuje, że dla stopów w temperaturze „powyżej zielonej strzałki” stop jest ciekły, zaś w temperaturze „poniżej niebieskiej strzałki” stop jest jednorodnym ciałem stałym. „Pomiędzy strzałkami” część stopu w tygłu jest w postaci ciała stałego, a część w postaci cieczy. Na podstawie tych obserwacji można wykreślić diagram fazowy dla badanego układu dwuskładnikowego (rys. 6).



Rys. 6. Sposób konstrukcji diagramu fazowego binarnego układu skondensowanego. Każdy próg krzepnięcia przenosi się w postaci punktu do układu współrzędnych temperatury od stężenia procentowego jednego ze składników.

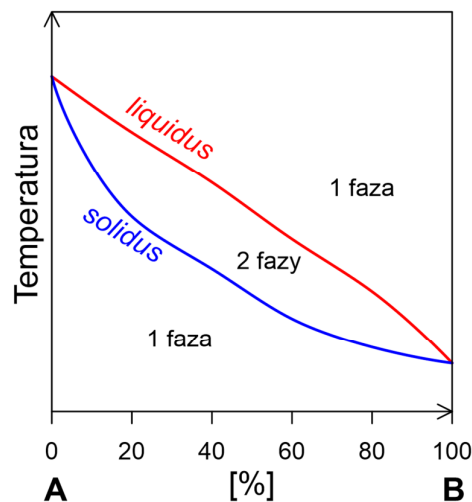
Po przeniesieniu wszystkich punktów eksperymentalnych odpowiadających progom krzepnięcia uzyskuje się diagram fazowy.





Rys. 7. Diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego. Ilości obu składników są ze sobą ściśle powiązane, stąd najczęściej na takich wykresach druga oś X nie jest zaznaczona.

Zgodnie z obserwacjami podczas eksperymentu, biały obszar na wykresie (rys. 7) odpowiada istnieniu w układzie roztworu dwuskładnikowego, niebieski obszar przedstawia zakres występowania tzw. roztworu stałego dwuskładnikowego, zaś obszar zaznaczony na żółto odpowiada współistnieniu dwóch faz skondensowanych w układzie. W podręcznikach najczęściej można się spotkać z uproszczonymi diagramami fazowymi, bez punktów eksperymentalnych jak również z minimalistycznym opisem osi X (rys. 8).

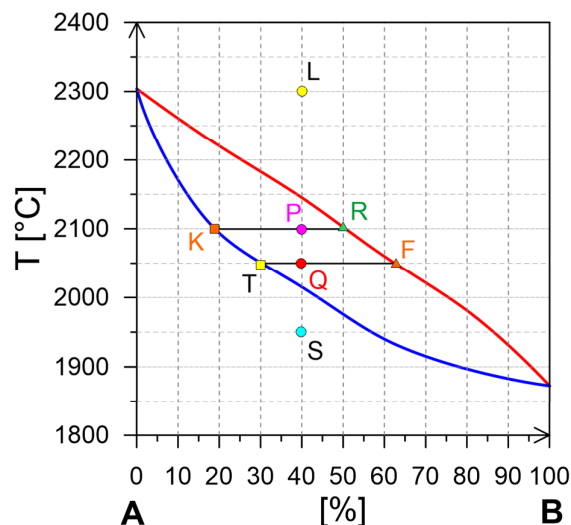


Rys. 8. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego A i B, o doskonałej wzajemnej mieszalności obu składników.



Na diagramie fazowym linia powyżej, której próbka istnieje tylko w postaci ciekłej nosi nazwę **linii liquidus**, zaś linia poniżej której próbka jest ciałem stałym nosi nazwę **linii solidus**.

Rozpatrzmy teraz teoretyczny przypadek, gdy układ dwuskładnikowy zawierający 60 %A oraz 40 %B zostanie ogrzany do 2400 °C, a następnie będzie schładzany. Jak stan takiego układu będzie się zmieniał wraz z temperaturą?

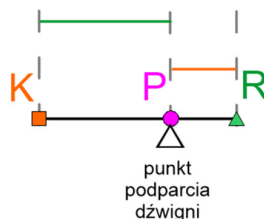


Rys. 9. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego A i B, o doskonałej wzajemnej mieszalności obu składników. Linia solidus jest zaznaczona niebieskim kolorem, linia liquidus jest zaznaczona kolorem czerwonym

Zgodnie z diagramem fazowym w temperaturze 2300 °C (punkt L, rys. 9) stop będzie istniał w postaci roztworu B w A. Dalsze ochładzanie układu sprawi, że w 2150 °C w roztworze tym pojawi się druga faza. W temperaturze 2100 °C faza ciekła będzie się składać z 50 %A i 50 %B (punkt R), zaś faza stała będzie miała skład 80 %A i 20%B (punkt K). Dalsze obniżanie temperatury układu spowoduje, że w 2050 °C (punkt Q) ciecz w układzie dwufazowym będzie składała się z 38 %A oraz 62 %B (punkt F), a ciało stałe będzie się składało z 70 %A i 30 %B (punkt T). W temperaturze poniżej 2025 °C w układzie, zgodnie z diagramem fazowym może istnieć tylko jedna faza – ciało stałe. Jeżeli chłodzenie przeprowadzane jest dostatecznie wolno, to stężenia składników tego układu na drodze dyfuzji wyrównają się w całej fazie. Stąd w temperaturze 1950 °C układ będzie jednorodnym ciałem stałym (roztworem stałym) o składzie 60 %A oraz 40 %B. W obszarze dwufazowym skład fazy ciekłej określa punkt na linii liquidus (krzywa krzepnięcia układu), zaś



skład fazy stałej określa się na podstawie punktu na linii solidus (krzywa topnienia układu). Oba punkty leżą na prostej równoległej do osi X. Ilość poszczególnych faz określa się za pomocą tzw. **reguły dźwigni**. Reguła ta mówi o tym, że ilość (masa) danej fazy w punkcie jest wprost proporcjonalna do długości odcinka leżącego po przeciwnej stronie od punktu podparcia dźwigni na diagramie fazowym (rys. 10).



Rys. 10. Zobrazowanie reguły dźwigni. Ilość fazy w punkcie K jest wprost proporcjonalna do długości odcinka PR (linia pomarańczowa). Ilość fazy w punkcie R jest wprost proporcjonalna do długości odcinka KP (linia zielona). Punkt P wyznacza całkowite stężenie obu składników w układzie.

Opisany przykład jest najprostszym typem dwumetalicznego układu. Jego składniki w całym zakresie stężeń wykazują się całkowitą mieszalnością niezależnie od temperatury. Zarówno w postaci ciała stałego jak i w postaci roztworu atomy obu metali są ze sobą „przemieszane” tak homogenicznie, że tworzą roztwór rzeczywisty. Nie pokrywanie się linii liquidus i solidus dla danego układu daje możliwość rozdzielenia go na poszczególne składniki na drodze **krystalizacji frakcyjnej** (jest to technika analogiczna do destylacji frakcyjnej). Rzeczywistymi przykładami takich układów są: Cu – Ni, Mo – V, NiO – MgO lub Al_2O_3 – Cr_2O_3 .

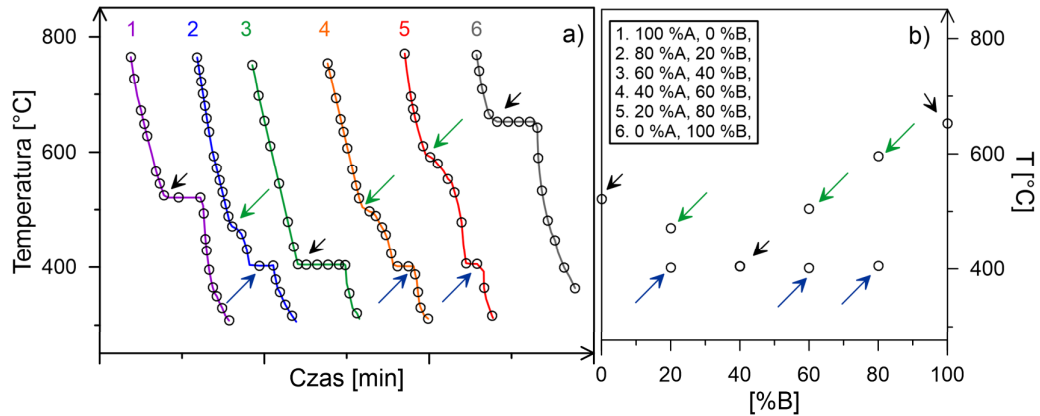


III. 5. Doskonały układ eutektyczny dwuskładnikowy

Odkrycie metali jak i opanowanie ich obróbki miały ogromny wpływ na rozwój całej ludzkości. Metale jak i ich stopy są nieodzownym elementem codziennego funkcjonowania człowieka, zaś ich właściwości mechaniczne oraz fizykochemiczne nadal pozostają w zakresie ścisłych zainteresowań naukowych i przemysłowych. Kluczowym czynnikiem przy wytwarzaniu stopów jest ich elementarny skład. Właściwości fizykochemiczne stopów są ściśle uzależnione od ilości i jakości poszczególnych składników. Ich odpowiedni dobór pozwala wytwarzać stopy o pożądanym właściwościach użytkowych. Doskonałym przykładem jest stal, czyli stop żelaza z węglem o zawartości węgla nieprzekraczającej 2,11 %. Stal charakteryzuje się znacznie większą wytrzymałością na mechaniczną obróbkę (np. rozciąganie) niż żeliwo, czyli wysokowęglowy stop żelaza i węgla (zawartość węgla od 2,11 % do 6,67 %). Obróbka metalurgiczna rud celem pozyskania czystych metali nie jest zadaniem łatwym i wymaga najczęściej stosowania wysokich temperatur. Generuje to wysokie koszty związane z budową i utrzymaniem pieca hutniczego oraz z zakupem jakościowo dobrego paliwa do utrzymywania wysokiej temperatury. Podobnie odlewnictwo wymaga stosowania wysokich temperatur. Dlatego od dawna poszukiwano użytecznych i trwałych układów metalicznych o niższych temperaturach topnienia. Intensywne prace w tym obszarze doprowadziły do odkrycia układów eutektycznych (eutektyk – gr. niskotopliwy). Zaobserwowano, że dodanie do metalu drugiej substancji chemicznej (np. innego metalu) w określonej proporcji, prowadzi do wytworzenia mieszaniny o temperaturze topnienia niższej, niż temperatura topnienia czystych składników tej mieszaniny.

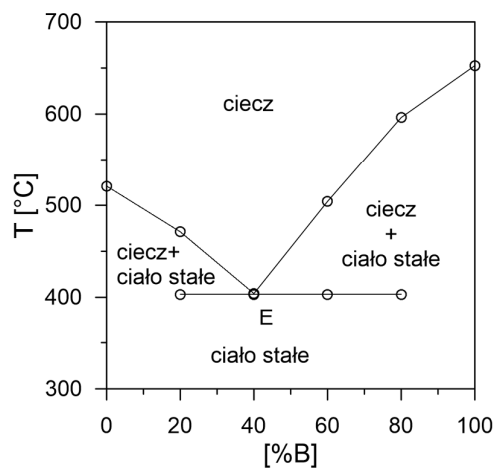
Rozważmy teraz krzywe studzenia dla hipotetycznego doskonałego dwuskładnikowego układu eutektycznego (metal A i B).





Rys. 11. Hipotetyczne krzywe studzenia serii próbek zawierających czysty metal A (krzywa nr 1) i B (krzywa nr 6) oraz stopy o rosnącej zawartości B (krzywe od 2 do 5) z zaznaczonymi strzałkami „progami krzepnięcia” (a). Krzywa nr 3 odpowiada mieszaninie eutektycznej. Okręgi przedstawiają przykładowe punkty eksperymentalne. Diagram fazowy zbudowany na podstawie krzywych studzenia (b).

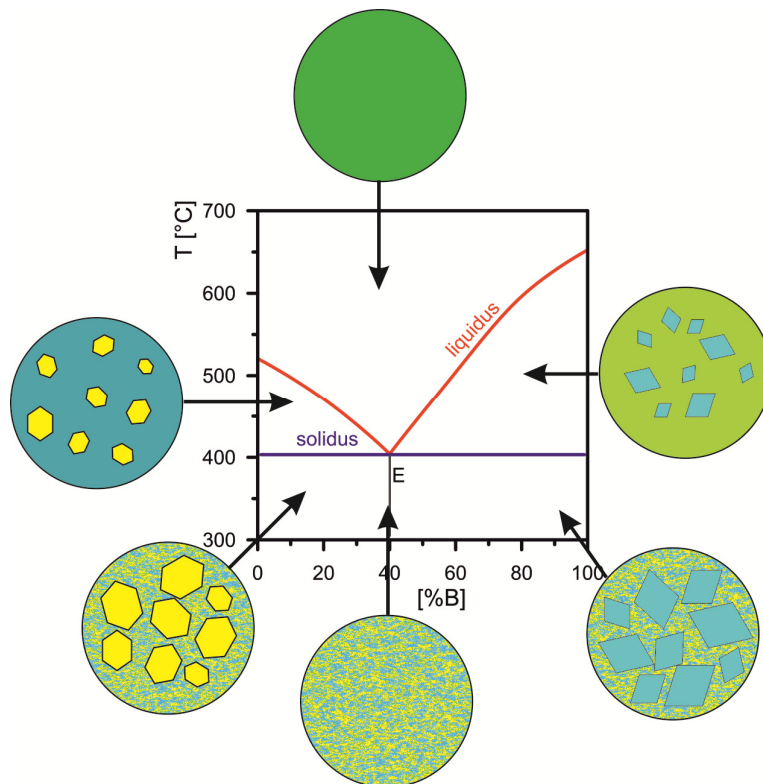
Podczas analizy termicznej mieszanina eutektyczna zachowuje się jak czysty metal, z tą różnicą, że temperatura krzepnięcia takiej mieszaniny jest znacząco niższa od temperatury krzepnięcia czystych składników tworzących mieszaninę (kształt krzywej studzenia jest analogiczny jak czystego metalu). Po odczytaniu „progów krzepnięcia” można wykreślić w analogiczny sposób jak na rysunku 6 charakterystyczny wykres równowag fazowych prostego eutektyku (rys. 12). Podczas opisywania obszarów na wykresie fazowym istotna jest obserwacja stanu próbki w czasie ochładzania.



Rys. 12. Diagram fazowy mieszaniny dwóch metali A i B. Punkt eutektyczny zaznaczony jest literą E. Układ w punkcie E ma zero stopni swobody i dlatego krzepnie izotermicznie.



Krzywa liquidus i solidus oraz linia prostopadła do osi X poprowadzona przez punkt eutektyczny (E, rys. 13) dzielą obszar diagramu fazowego na pięć obszarów zaznaczonych na rysunku 13.

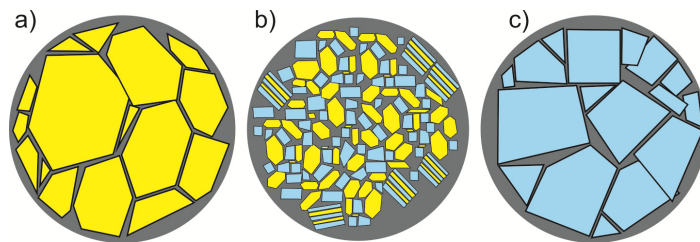


Rys. 13. Schematyczne przedstawienie stanu układu w poszczególnych obszarach diagramu fazowego prostego eutektyku. Linia solidus zaznaczona jest na fioletowo. Linia liquidus zaznaczona jest na czerwono. Żółte sześciokąty na schemacie reprezentują kryształy czystej substancji A, zaś niebieskie romby reprezentują czysty składnik B. W punkcie E wydzielają się jednocześnie drobne kryształy składnika A i drobne kryształy składnika B, w stałym wzajemnym stosunku, tworząc mieszaninę eutektyczną.

Powyżej linii liquidus cały układ istnieje w postaci dwuskładnikowej cieczy (1 faza). Poniżej linii liquidus „na lewo od punktu eutektycznego”, podczas ochładzania najpierw z dwuskładnikowej cieczy wydzielają się kryształy czystej substancji A. Ciecz współistniejąca w równowadze z rosnącymi kryształami A (2 fazy) ubożeje w ten składnik, aż do punktu eutektycznego. Po przekroczeniu linii solidus (linii przemiany eutektycznej) układ zawiera kryształy czystego składnika A rozproszone w ciele stałym składającym się z kryształków A i B (2 fazy) – z mieszaniny

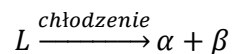


eutektycznej. Analogicznie sytuacja przedstawia się „po prawej stronie punktu eutektycznego”, z tą różnicą, że z cieczy najpierw wydziela się czysty składnik B. W punkcie eutektycznym z dwuskładnikowej cieczy powstaje dwuskładnikowe dwufazowe ciało stałe. Należy tu zaznaczyć, że zachodząca przemiana eutektyczna, prowadzi do wytworzenia ciała stałego, którego faz nie można zidentyfikować bez specjalistycznych mikroskopów.



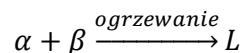
Rys. 14. Schematy obrazów mikroskopowych próbek czystych składników układu: A (a) i B (c) oraz mieszaniny eutektycznej (b) zawierającej równomiernie przemieszane ze sobą mikro- lub nano- kryształy, zarówno A jak i B. W zależności od składu i sposobu prowadzenia przemiany eutektycznej dwie fazy mogą być przemieszane ze sobą w postaci warstw, jedna z faz może tworzyć pręciki, igielki lub sferyczne drobiny.

Przemianę eutektyczną można zapisać za pomocą równania reakcji:



L – ciecz, α – faza stała współistniejąca z fazą stałą β .

W najprostszym (doskonałym) przykładzie α i β są czystymi składnikami układu dwuskładnikowego. Przemiana eutektyczna jest przemianą odwracalną, oznacza to, że przy ogrzewaniu w układzie zajdzie proces odwrotny:



Należy podkreślić, że wykreślenie pełnego diagramu fazowego dla układów skondensowanych wymaga zastosowania jednocześnie analizy termicznej i technik umożliwiających wizualizację i identyfikację poszczególnych faz współistniejących obok siebie w mikroskali.

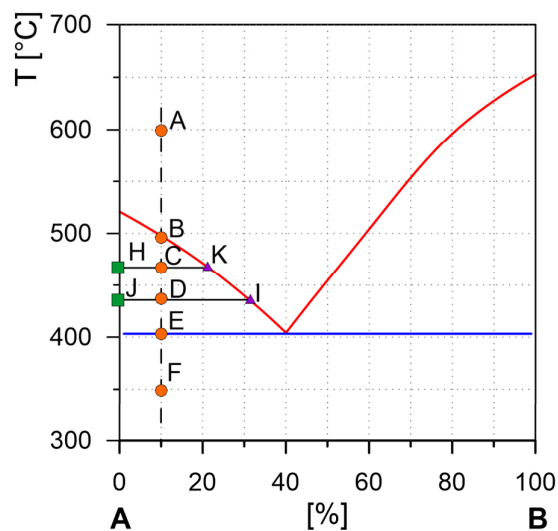
Mechaniczne właściwości oraz wygląd mieszaniny eutektycznej są tak zbliżone do czystego metalu, że jednym ze sposobów rozpoznawania, czy badana



próbka jest eutektykiem, jest dodanie do próbki jednego ze zidentyfikowanych składników mieszaniny. Jeżeli temperatura przemiany fazowej próbki ulegnie podwyższeniu, to jest to prawdopodobnie mieszanina eutektyczna.

Przykład:

Do tygla odmierzone 9 g metalu A i 1 g metalu B. Następnie ogrzano zawartość tygla do temperatury 600 °C. Określ na podstawie diagramu fazowego (rys. 12) stan układu podczas powolnego schładzania go do temperatury 350 °C. W tym przypadku należy określić skład procentowy układu. Podane ilości odpowiadają 10 % roztworowi B w A.



Rys. 14. Hipotetyczny diagram fazowy z zaznaczonymi punktami opisującymi stan układu w różnych temperaturach.

Ogrzewając mieszaninę zawierającą 90 %A i 10 %B w 600 °C uzyska się roztwór obu metali (1 faza, punkt A, rys. 14). Ochładzanie takiego układu spowoduje, że w temperaturze 500 °C (punkt B, rys. 14) z roztworu A i B zacznie wytrącać się czysty składnik A w postaci drobnych kryształków (początek współistnienia 2 faz). Po osiągnięciu temperatury 465 °C (punkt C, rys. 14) w układzie będą współistniały kryształy czystego składnika A z roztworem B w A o składzie (78 %A i 22 %B). Ilości obu faz określa się zgodnie z regułą dźwigni:



$$\frac{\text{masa kryształów } A}{\text{masa roztworu } B \text{ w } A} = \frac{|CK|}{|HC|}$$

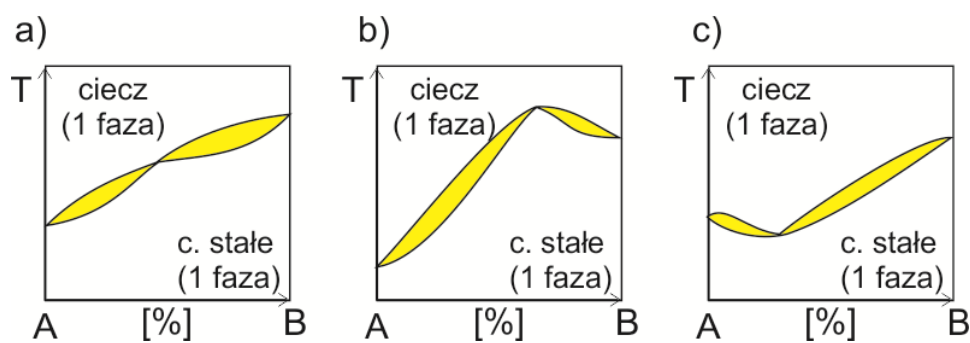
Dalsze obniżanie temperatury układu spowoduje, że w 440 °C (punkt D) w układzie tym będzie się wytrącało co raz więcej czystego składnika A, a co za tym idzie ciecz B w A będzie ubożała w składnik A. Ciecz w tym układzie, w temperaturze 440 °C będzie miała skład 68 %A i 32 %B (punkt I). Po osiągnięciu przez układ temperatury 403 °C (temperatury przemiany eutektycznej), w układzie będą istniały kryształy A oraz ciecz o składzie 60 %A i 40 %B (2 fazy). Poniżej tej temperatury obok kryształów A (1 faza) w układzie wykrystalizuje mieszanina eutektyczna o składzie 60 %A i 40 %B (2 fazy) co daje łącznie 3 fazy w układzie. Należy tu zaznaczyć, że skład cieczy w układzie dwufazowym odczytuje się z krzywej liquidus.

Podsumowując, mieszanina eutektyczna jest układem w którym składniki układu w postaci cieczy wykazują się całkowitą wzajemną rozpuszczalnością, podczas gdy w postaci ciała stałego nie mieszają się. Rzeczywistymi przykładami doskonałych układów eutektycznych są na przykład mieszaniny metali: Ag – Pb, Al – Si, Cd – Zn czy Hg – Zn. Również minerały występujące w skorupie ziemskiej tworzą doskonałe eutektyki np.: wolastonit ($CaSiO_3$) i anoryt ($CaAl_2Si_2O_8$) lub diopsyd ($CaMgSi_2O_6$) i anoryt.



III. 6. Typy skondensowanych układów dwuskładnikowych

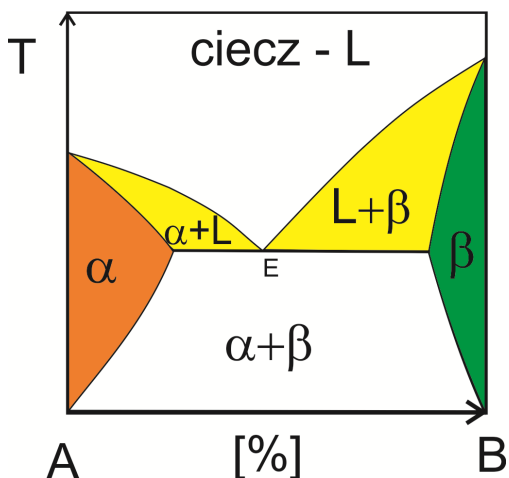
Opisane w poprzednich podrozdziałach niniejszego opracowania diagramy fazowe w żadnym wypadku nie wyczerpują złożoności rzeczywistych skondensowanych układów dwuskładnikowych. Znane są takie układy, w których pomimo wzajemnej rozpuszczalności składników w fazie stałej jak i ciekłej, na linii liquidus i solidus rejestrowane są tzw. ekstrema (podobnie jak w przypadku azeotropów dla układów ciec-z-gaz). Taki przebieg krzywych dla danego układu dwuskładnikowego uniemożliwia całkowite rozdzielenie składników na drodze krystalizacji frakcyjnej.



Rys. 15. Układ, w którym obydwa składniki mieszają się bez ograniczeń. Żółty obszar oznacza współistnienie dwóch faz. (a) - na krzywych topnienia i krzepnięcia nie powstaje ekstremum, a stop dla którego nie obserwuje się różnicy pomiędzy linią liquidus i solidus ma właściwości podobne do czystej substancji. (b) - na krzywych topnienia i krzepnięcia tworzy się maksimum. Dodatek jednej substancji podwyższa temperaturę topnienia drugiej. Analogicznie jak w poprzednich przypadkach obserwujemy stałość składu w punkcie maksimum. (c) - na krzywych topnienia i krzepnięcia tworzy się minimum. Dodatek jednej substancji obniża temperaturę topnienia drugiej. Na diagramie fazowym widoczne jest minimum, w którym mieszanina krzepnie (topi się) bez zmiany składu (przykład: K_2CO_3 i Na_2CO_3).

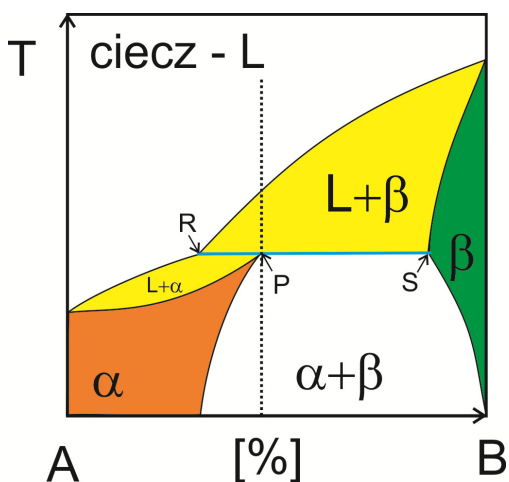
Układ eutektyczny może być nieidealny. Wówczas na jego diagramie fazowym są dodatkowe dwa obszary sąsiadujące z pionowymi bokami diagramu fazowego, reprezentujące dwie fazy α i β . Przykładem takiego układu może być stop Sn i Pb.





Rys. 16. Schemat ogólny układu eutektycznego niedoskonałego. Faza α (obszar zaznaczony kolorem pomarańczowym) jest roztworem stałym bogatym w składnik A, zaś faza β (obszar zaznaczony kolorem zielonym) jest roztworem stałym bogatym w składnik B. Kolorem żółtym zaznaczone są obszary występowania roztworu A w B oraz odpowiedniej fazy stałej. Punkt eutektyczny zaznaczony jest literą E.

Pomiędzy składnikami układu może dochodzić do reakcji. Przykładem takiej sytuacji może być układ perytektyczny, w którym zachodzi reakcja perytektyczna. Reakcja ta zachodzi pomiędzy dwuskładnikową cieczą a jedną z faz stałych prowadząc do wytworzenia innej fazy stałej. Diagram fazowy takiego układu ma charakterystyczny wygląd zaprezentowany na rysunku 17.



Rys. 17. Przykładowy schemat układu perytektycznego. Faza α (obszar zaznaczony kolorem pomarańczowym) jest roztworem stałym bogatym w składnik A, zaś faza β (obszar zaznaczony kolorem zielonym) jest roztworem stałym bogatym w składnik B. Kolorem żółtym



zaznaczone są obszary występowania roztworu A w B lub B w A oraz odpowiedniej fazy stałej. Punkt perytektyczny jest zaznaczony literą P, zaś linia perytektyczna jest zaznaczona kolorem niebieskim.

Jeżeli układ dwuskładnikowy o składzie zaznaczonym wykropkowaną linią (rys 17) zostanie ogrzany powyżej linii liquidus utworzy roztwór B w A. Podczas ochładzania „po wejściu na żółte pole” w układzie wytrąci się faza stała β oraz ciecz. Ich składy odczytuje się odpowiednio z linii solidus i liquidus. Po osiągnięciu przez układ temperatury w punkcie P rozpoczyna się przemiana perytektyczna. Ciecz o składzie „z punktu R” będzie reagować z fazą stałą β opisaną punktem S tworząc fazę stałą α . W punkcie perytektycznym występują 3 fazy:

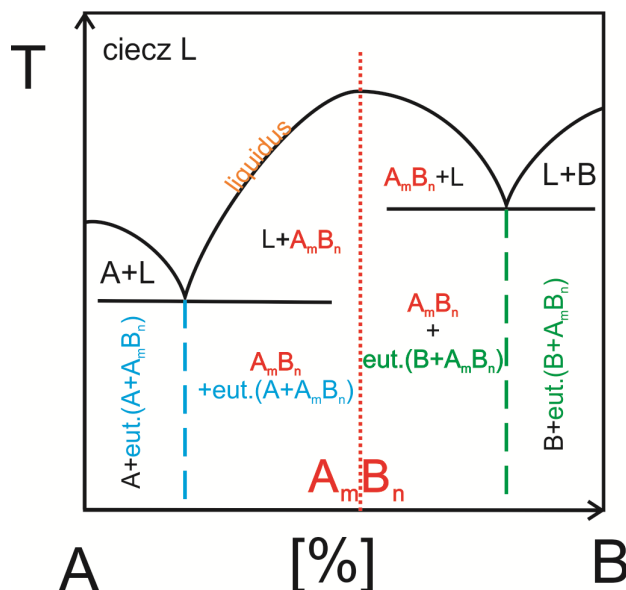
$$P = n + 1 - f = 2 + 1 - 3 = 0$$

Stąd zgodnie z regułą faz Gibbsa układ w tym punkcie jest tzw. **zeroznienny**.

Dalsze obniżanie temperatury tego układu spowoduje krzepnięcie całego układu i współistnienie dwóch faz α i β . Skład tych faz odczytuje się z odpowiednich linii solidus (dla fazy α będzie to krzywa ograniczająca pomarańczowe pole na diagramie fazowym od strony „ $\alpha+\beta$ ”, zaś dla fazy β będzie to krzywa ograniczająca zielone pole od strony „ $\alpha+\beta$ ”). Opisana wyżej sytuacja zachodzi na przykład dla mieszanin: krzemianu(IV) magnezu(II) oraz krzemianu(IV) manganu(II), tlenku żelaza(II) i tlenku manganu(II), a także w układzie zawierającym p-chloronitrobenzen i p-bromonitrobenzen.

Jeżeli w układzie dwuskładnikowym w fazie stałej zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy składnikiem A i B prowadząca do utworzenia trwałego związku o wzorze ogólnym A_mB_n , który może istnieć w równowadze z roztworem A w B lub B w A, to mówi się o takim związku, że topi się **kongruentnie**. Innymi słowy jest to związek chemiczny, który topi się bez rozkładu (rys. 18).



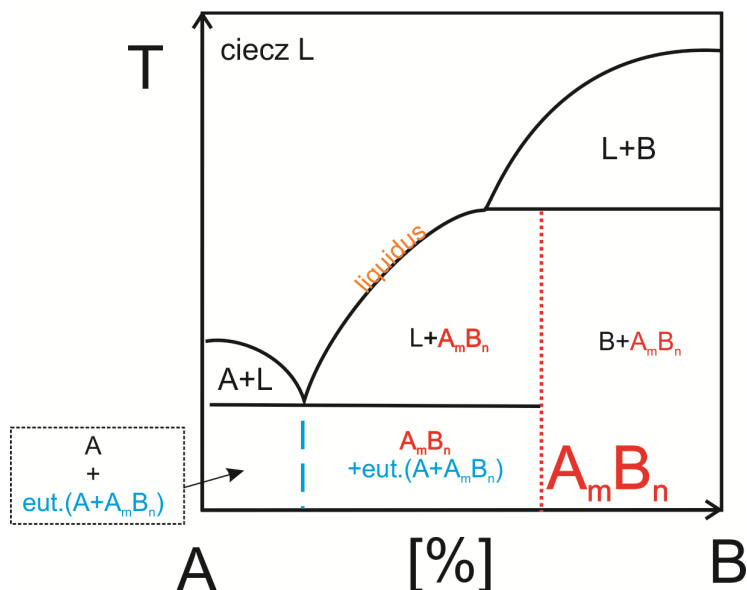


Rys. 18. Przykładowy, uproszczony schemat układu, w którym powstaje związek topiący się kongruentnie. Wykropkowaną czerwoną linią jest zaznaczony skład związku. Wykres fazowy takiego związku można podzielić na dwa, sąsiadujące ze sobą, diagramy doskonałych układów eutektycznych. Przerwaną linią niebieską i zieloną są zaznaczone składy A i B, w których tworzą się odpowiednie mieszaniny eutektyczne.

Z diagramu fazowego wyraźnie można odczytać, że układ przedstawiony na rysunku 18 charakteryzuje się całkowitą mieszalnością A i B w stanie ciekłym. W stanie stałym składniki te, tworzą trwały związek chemiczny, przy czym może to być związek dowolnego typu, np. AB , AB_2 , A_2B , ogólnie A_nB_m . Tworzeniu związku chemicznego towarzyszy pojawienie się wyraźnego maksimum na diagramie fazowym (czerwona wykropkowana linia, rys. 18). Układ posiada dwa punkty eutektyczne, w których wydziela się w stałych temperaturach T_1 i T_2 (dwie czarne poziome linie, rys. 18) mieszanina kryształków A i A_nB_m oraz B i A_nB_m . Ponieważ związek A_nB_m zachowuje się jak każdy z czystych składników, wobec tego wykres ten, można traktować jak dwa połączone ze sobą wykresy eutektyków prostych. Rzeczywistym przykładem takiego układu może być, układ składający się z amidu kwasu nikotynowego z kwasem m-nitrobenzoesowym (na diagramie fazowym są aż cztery punkty eutektyczne!).

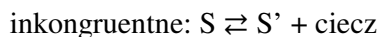
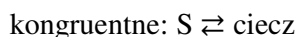
Obok związków topiących się kongruentnie istnieją również takie, które tworząc się w fazie stałej z dwóch składników nie mogą istnieć w równowadze z cieczą o takim samym składzie. Związki takie topią się niekongruentnie, a nazywa się je **związkami inkongruentnymi** (rys. 19).





Rys. 19. Przykładowy, uproszczony wykres fazowy układu, w którym powstaje związek topiący się niekongruentnie. Linia czerwoną jest zaznaczony skład związku. Linia niebieską jest zaznaczony skład mieszaniny eutektycznej.

Podczas inkongruentnego topnienia związku $A_m B_n$, jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia przez ten związek dochodzi do jego rozkładu na ciecz L oraz ciało stałe B (obszar L+B, na diagramie fazowym nad czerwoną wy kropkowaną linią, rys. 19). Reakcja taka nosi nazwę reakcji merytektycznej i zachodzi w stałej temperaturze. Podobnie jak w wypadku reakcji perytektycznej układ podczas tej przemiany jest układem zeroziennym. Przykładami tego typu układów są: kwas salicylowy i acetamid oraz benzen i kwas pikrynowy. Różnice pomiędzy kongruentnym i niekongruentnym topnieniem można przedstawić za pomocą dwóch równań:



gdzie: S – związek w postaci ciała stałego ulegający kongruentnemu topnieniu, S' – jeden z produktów reakcji w postaci stałego.

Dokładny opis wszystkich ww. układów można znaleźć w: T. Penkala, „Podstawy chemii ogólnej”, Warszawa, 1987, część II.

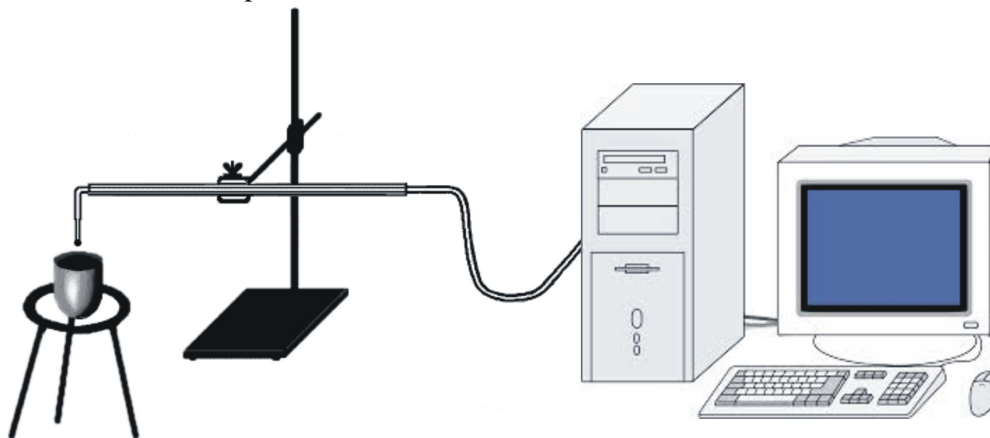


IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- zestaw komputerowy – 1 szt.
- termopara – 1 szt.
- palnik gazowy – 1 szt.
- statywy metalowy – 2 szt.
- szczypce metalowe – 1 szt.
- bagietka – 1 szt.
- świeczka i zapałki – 1 szt.



Rys. 20. Schemat zestawu pomiarowego.

2. Odczynniki:

- numerowane tygle z próbkami – 11 szt.

B. Wykonanie ćwiczenia

Uwaga!

Podczas pracy z otwartym ogniem wymaga się bezwzględnie spięcia lub związania długich włosów. Należy również zabezpieczyć elementy ubrania typu szal, chusta, apaszka lub „wiszące rękawy” przed przypadkowym narażeniem na kontakt z otwartym ogniem.

Podczas wykonywania ćwiczenia nie wolno pozostawiać palącego się palnika i opuszczać stanowiska pracy. Jeżeli zaistnieje potrzeba opuszczenia sali ćwiczeniowej należy zgasić płomień palnika i świecy oraz zakręcić zawór główny dopływu gazu do palnika (zawór znajduje się przy ścianie).



Czynności eksperymentalne:

- włączyć komputer i uruchomić program rejestrujący temperaturę ARSoft (ikona uruchamiająca program znajduje się na pulpicie),
- w zakładce *Konfiguracja* sprawdzić czy wyłączona jest *Rejestracja* temperatury. Jeśli jest włączona, należy ją wyłączyć.
- odkręcić zawór gazu i zapalić palnik,
- zapalić świeczkę i pokryć sadzą termoparę na odcinku od spoiny aż do zagięcia drutów oraz bagietkę do sprawdzania stanu zawartości tygli. Pokrywanie sadzą odbywa się poprzez umieszczenie elementu porywanego sadzą w najwyższej części płomienia świeczki lub tuż nad nią (płomień świeczki zwykle „kopci w tym miejscu”)
- tygiel nr 11 umieścić przy pomocy szczypiec w trójkącie ceramicznym, podstawić palnik i ogrzewać tygiel sprawdzając bagietką konsystencję metalu; podgrzewać do stopienia się metalu (nie wolno przegrzewać stopów!),
- po sprawdzeniu czystości termopary odstawić palnik i umieścić termoparę w tyglu nie dotykając nią dna tygla,
- rozpocząć rejestrację temperatury zawartości tygla poprzez zaznaczenie *Rejestracja* temperatury w zakładce *Konfiguracja* (od tego momentu rejestrowana temperatura jest zapisywana na twardym dysku).
- graficzny podgląd rejestrowanej temperatury dostępny jest po wybraniu zakładki *Podgląd* i wybraniu pliku z aktualną datą i godziną.
- Pomiar krzywej studzenia można zakończyć przy temperaturze:
 - 250 °C dla tygla nr 11,
 - 180 °C dla tygla nr 1,
 - 150°C – 160 °C dla pozostałych tygli.
- po zakończeniu pomiaru należy wyłączyć *Rejestrację* w zakładce *Konfiguracja*, a następnie zamknąć program rejestrujący. (Od tego momentu dane do pliku nie będą już mogły być dodawane. Otworzenie programu rejestrującego i włączenie *Rejestracji* spowoduje zapisywanie danych do nowego pliku).
- podstawić palnik, stopić zawartość tygla, wyjąć termoparę sprawdzając jej czystość (czy na termoparze nie pozostały fragmenty stopu), wstawić tygiel nr 1 i wykonać kolejno czynności jak w przypadku tygla nr 11,
- **Kolejne tygle należy odstawiać w to samo miejsce w statywie, z którego zostały wzięte!**
- **Niedopuszczalne jest rozlewanie lub rozsypywanie zawartości tygli po stole laboratoryjnym!** W wypadku, gdy zdarzy się taka sytuacja należy powiadomić o tym fakcie prowadzącego zajęcia, celem uzyskania instrukcji bezpiecznego sprzątnięcia stanowiska. **Ołów jest metalem toksycznym!**



- po ostatnim pomiarze w zakładce *Konfiguracja* należy wyłączyć zaznaczenie *Rejestracja*, zamknąć program i wyłączyć komputer.
- zgasić palnik zakręcając zawór gazu (przy ścianie).

C. Opracowanie wyników

Jeżeli z komputera rejestrującego zostały zgrane krzywe studzenia w postaci plików tekstowych, w sprawozdaniu należy wykreślić krzywe studzenia dla wszystkich układów.

Jeżeli krzywe studzenia nie będą zgrywane, to podczas przeprowadzania eksperymentu na pracowni należy na bieżąco uzupełniać tabelę 2. W wypadku gdy krzywe studzenia zostały zgrane przez studenta, tabelę 2 można uzupełnić po zakończeniu pracowni – na podstawie wykreślonych krzywych studzenia.

Tabela 2. Dane eksperymentalne studzenia układów ołów - cyna.

Nr tygla	% Pb	Temperatura przemiany fazowej (linia liquidus)	Temperatura eutektyczna (linia solidus)
1	0		
2	10		
3	20		
4	30		
5	40		
6	50		
7	60		
8	70		
9	80		
10	90		
11	100		

W oparciu o dane z tabeli 2 sporządzić wykres zależności temperatury przemiany fazowej od składu stopu. Należy zaznaczyć linię liquidus i linię solidus. Podać temperaturę topnienia i skład procentowy mieszaniny eutektycznej.

Należy porównać uzyskane eksperymentalnie temperatury topnienia cyny i ołowiu z danymi dostępnymi w Internecie lub w publikacjach dostępnych w bibliotece wydziałowej oraz we wnioskach podać literaturowy skład eutektyku Sn-Pb oraz historyczne komercyjne zastosowanie tego stopu.

