

自编实验指导书（2019-2020-2~020-2021-1 学期）

2019 级科学、成型、新材、新科、冶金专业

《实 验 指 导 书》

编写人：王海波、彭富昌、马兰、张士举、刘景景

（排名不分先后）

编 辑：杨 成

钒钛学院实验教学中心

2020 年 9 月

目录

1 观摩、组装金属晶体结构模型.....	4
2 金属硬度的测定.....	8
3 金相样品制备的一般方法.....	20
4 铁碳相图平衡组织的观察与分析.....	25
5 金属凝固组织的观察与分析.....	30
6 金属材料冷变形组织和性能分析.....	33
7 金属材料退火过程的组织和性能分析.....	37
8 金相显微镜的原理、结构及使用.....	40
9 合金凝固组织的观察与分析.....	43
实验 1 燃烧热的测定.....	47
实验 2 温度对原电池电动势的影响.....	54
实验 3 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定.....	58
实验 4 二元液系相图绘制.....	63
实验 1 化学反应热效应的测定.....	69
实验 2 酸碱滴定.....	73
实验 3 电导率法测定 BaSO_4 的溶度积常数.....	76
实验 4 硫酸亚铁铵的制备及铁含量的测定.....	78
实验 5 钢铁零件氧化发蓝处理.....	81
实验六 纳米铁粉的制备.....	84

材料科学基础实验

1 观摩、组装金属晶体结构模型

学时计划：2 学时

【实验目的】

- (1) 理解晶体的原子堆垛模型、点阵模型和球棍模型。
- (2) 掌握晶体点阵的类型：7 大晶系、14 种布拉维点阵。
- (3) 掌握常见的几种晶体结构模型。
- (4) 学会组装晶体结构模型。

【实验原理】

材料科学研究的对象——材料，大多数是晶体。晶体的结构和特性决定了它在有着极其广泛的用途。不同原子构成的晶体具有不同的性质，即使同种原子构成的晶体，由于结构不同，其性质也会有很大的差别。各种不同结构的晶体具有各自不同的特性。但是，在不同的晶体之间仍存在着某些共同的特征：长程有序、解理性、晶面角守恒、各向异性、对称性等。

晶体是由一种或多种原子构成的，原子的种类越多其结构就越复杂。晶体结构的复杂性并不影响晶体结构的共性存在。晶体长程有序的周期性排列使得法国天文学家、地质学家奥古斯特·布拉维 (Auguste Bravais) 在 1848 年用数学方法推导出晶体空间点阵只有 14 种，从而创立了空间点阵学说，其理论是对晶体长程有序的周期性最有效的描述。

假定组成晶体的原子都是直径不变的刚球，晶体就是由这样的刚球堆垛而成，这样的模型称为原子堆垛模型或刚球模型。其优点是立体感强，很直观；缺点是很难看清原子的排列和特点，不便于研究。为了便于研究晶体中原子排列的规律和特点，而将晶体内部的质点抽象为纯粹的几何点，称之为阵点。由阵点推演出的晶体模型，称为点阵模型或晶格模型。点阵模型的优点是便于用数学方法进行研究；缺点是不直观，尤其是没有反映出多原子晶体中各个原子的排列特点。采用球棍模型 (Ball-and-stick models) 可以兼顾原子堆垛模型和点阵模型的优点，克服它们的缺点。球棍模型是德国化学家奥古斯特·威廉·冯·霍夫曼 (August Wilhelm von Hofmann) 用来表现化学分子的三维空间分布所作的，目的是用来讲课。

本实验通过对晶体棍球模型的观摩，加深对晶体的感性认识。将拆散的模型部件重新组装还原为原来的模型，加强晶体中原子或质点排列的相互位置及规律性的理解，同时锻炼动手能力。

晶体学要求在反映晶体周期性的同时，还要表述每种晶体特殊的对称性。由于晶面作有规则的排列，则晶体在外型上具有一定的对称性质。这种宏观上的对称性就是晶体内在结构上的规律性的体现，它意味着晶体可以进行对称操作，并且具有同该对称操作相联系的对称元素。由于晶格周期性的限制，晶体仅具有为数不多的对称类型。

晶体学中的晶胞不仅要反映晶格的周期性，而且要反映晶体的对称性。如果在坐标系中研究晶胞的结构特点，那么，晶体可分为 7 大晶系，14 种布拉维点阵；详见表 1 和图 1。

表 1 7 大晶系与 14 种布拉维点阵

晶族	晶系	点阵常数	布拉维点阵	符号	阵点坐标	晶胞	
低级	三斜 Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	P	000	图 1 (14)	
	单斜 Monoclinic	$a \neq b \neq c ;$ 第一定向 $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\neq \gamma,$ 第二定向 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	简单单斜	P	000	图 1 (12)	
			底心单斜	C	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	图 1 (13)	
	正交 (斜方) Orthogonal	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交	P	000	图 1 (8)	
			体心正交	I	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	图 1 (10)	
			底心正交	C	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	图 1 (9)	
			面心正交	F	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	图 1 (11)	
	中级	六方 (六角) Hexagonal	$a = b \neq c ;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	简单六方	P	000	图 1 (7)
		菱方 (菱形、三角) Rhombohedral	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方	R	000	图 1 (6)
		四方 (正方) Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方	P	000	图 1 (4)
体心四方				I	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	图 1 (5)	
高级	立方 (等轴) Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方	P	000	图 1 (1)	
			体心立方	I	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	图 1 (2)	
			面心立方	F	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	图 1 (3)	

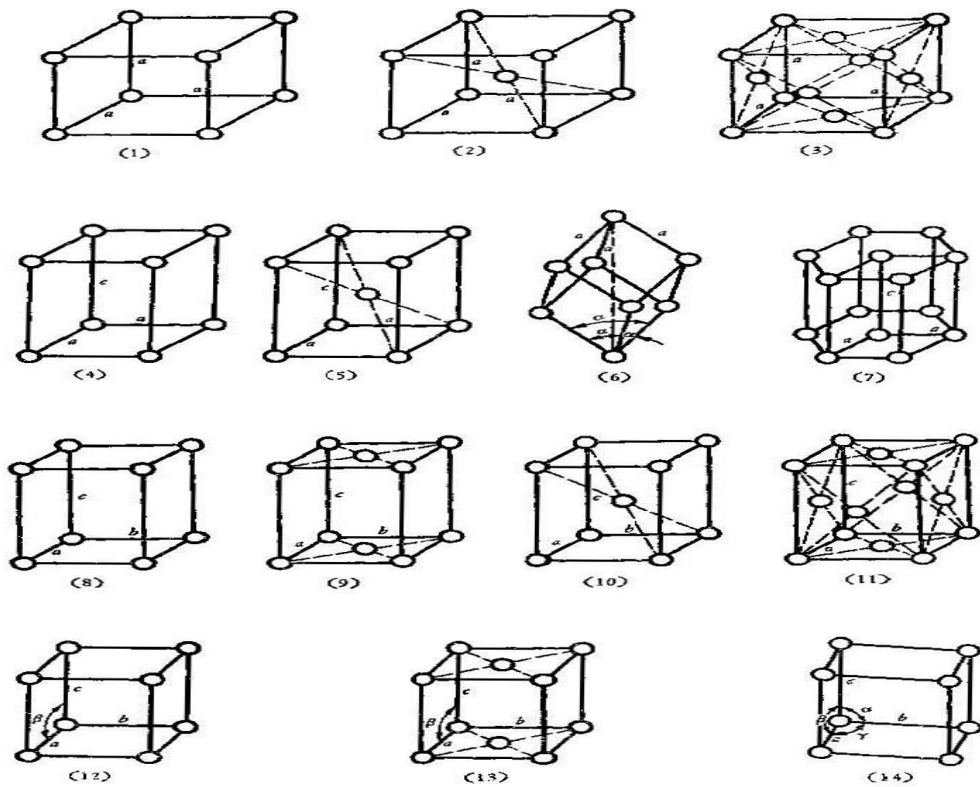


图 1 14 种布拉维点阵的晶胞

【实验仪器设备及材料】

各种晶体结构模型，模型拆散后的部件。

【实验步骤及方法】

- (1) 教师简要讲解晶体学的基本知识。
- (2) 学生观摩各种晶体模型，注意其特点。
- (3) 学生把拆散的几种晶体结构模型组装好。

【实验数据处理】

- (1) 画出面心立方，标定 (111) 晶面、[110]晶向。
- (2) 画出体心立方，标定 (110) 晶面、[111]晶向。
- (3) 画出密排六方的晶胞，标定 (1\bar{1}00) 晶面、[\bar{1}2\bar{1}0]晶向。
- (4) 绘出实验组装模型。

思考题

- (1) 为什么晶胞的几何形状都是平行六面体。
- (2) 试从面心立方晶格中绘出体心正方晶胞，并求出它的晶格常数。

2 金属硬度的测定

计划学时：4 学时

【实验目的】

- (1) 了解硬度测定的基本原理及应用范围。
- (2) 了解布氏、洛氏、维氏硬度实验机的主要结构。
- (3) 掌握用布氏、洛氏、维氏硬度计测定材料硬度的方法。

【实验原理】

2.1 概述

金属的硬度可以认为是金属材料表面在接触应力作用下抵抗塑性变形的一种能力。硬度测量能够给出金属材料软硬程度的数量概念。硬度值越高，表明金属抵抗塑性变形的能力越大，材料产生塑性变形就越困难。另外硬度与其他机械性能（如强度指标 σ_b 及塑性指标 ψ 和 δ ）之间有着一定的内在联系。所以从某种意义上说硬度的大小对于机械零件或工具的使用性能及寿命具有决定性意义。

测量硬度的方法很多，在机械工业中广泛采用压入法来测定硬度，压入法又分为布氏硬度、洛氏硬度、维氏硬度等。

压入法硬度试验的主要特点是：

(1) 实验时应力状态最软，即最大切应力远远大于最大正应力。因而不论是塑性材料还是脆性材料均能发生塑性变形。

(2) 金属的硬度与强度指标之间存在如下近似关系：

$$\sigma_b = K \cdot HB$$

式中： σ_b ——材料的抗拉强度值；

HB——布氏硬度值；

K——系数。

退火状态的碳钢 $K = 0.34 \sim 0.36$ ，合金调质钢 $K = 0.33 \sim 0.35$ ，有色金属合金 $K = 0.33 \sim 0.53$ 。

(3) 硬度值对材料的耐磨性、疲劳强度等性能也有一定的参考价值，通常硬度值高，这些性能也就好。在机械零件设计图纸上对机械性能的技术要求，往往只标注硬度值，其原因就在于此。

(4) 硬度测量后由于仅在金属表面局部体积内产生很小压痕，并不损坏零件，因而适合于成品检验。

(5) 设备简单，操作迅速方便。

2.2 布氏硬度

2.2.1 布氏硬度试验的基本原理

布氏硬度试验是施加一定大小的载荷 P ，将直径为 D 的钢球压入被测金属表面（如图 1 所示）保持一定时间，然后卸除载荷，根据钢球在金属表面上所压出的凹痕面积 $F_{\text{凹}}$ 求出平均应力值，以此作为硬度值的计量指标，并用符号 HB 表示。

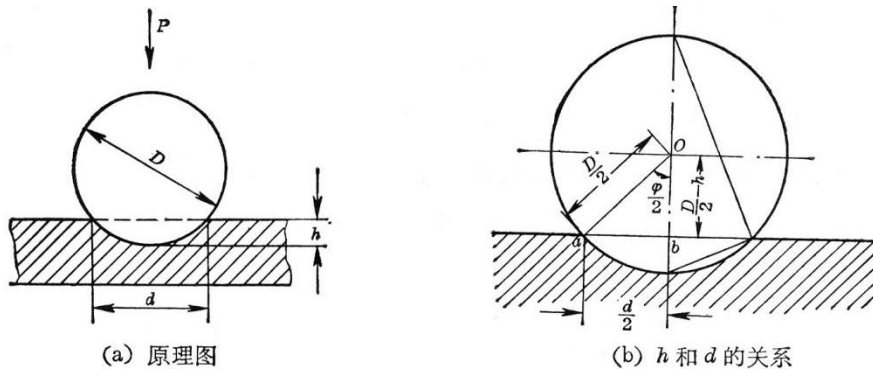


图 1 布氏硬度试验原理图

其计算公式如下：

$$HB = P/F_{\text{凹}} \quad (1)$$

式中： HB ——布氏硬度值；

P ——载荷 (kgf)；(1kgf = 9.8N)；

$F_{\text{凹}}$ ——凹痕面积 (mm^2)。

根据压痕面积和球面之比等于压痕深度和钢球直径之比的几何关系，可知压痕部分的球面积为：

$$F_{\text{凹}} = \pi Dh \quad (2)$$

式中： D ——钢球直径 (mm)；

h ——压痕深度 (mm)。

由于测量压痕直径 d 要比测定压痕深度 h 容易，故可将式 (2) 中 h 改换成 d 来表示，这可根据图 1 (b) 中 $\triangle Oab$ 的关系求出。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}D - h &= \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2} \\ h &= \frac{1}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2}) \end{aligned} \quad (3)$$

将式 (2) 和式 (3) 代入式 (1) 即得：

$$HB = \frac{P}{\pi Dh} = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (4)$$

式中只有 d 是变数，故只需测出压痕直径 d ，根据已知 D 和 P 值就可计算出 HB 值。在实际测量时，可由测出之压痕直径 d 直接查表得到 HB 值。

由于金属材料有硬有软，所测工件有厚有薄，若只采用同一种载荷（如 3000kgf）和钢球直径（如 10mm）时，则对硬的金属适合，而对极软的金属就不适合，会发生整个钢球陷入金属中的现象；若对于厚的工件适合，则对于薄件会出现压透的可能，所以在测定不同材

料的布氏硬度值时就要求有不同的载荷 P 和钢球直径 D。为了得到统一的、可以相互进行比较的数值，必须使 P 和 D 之间维持某一比值关系，以保证所得到的压痕形状的几何相似关系，其必要条件就是压入角 φ 保持不变。

根据相似原理由图 1 (b) 中可知 d 和 φ 的关系是：

$$\frac{D}{2} \sin \frac{\varphi}{2} = \frac{d}{2} \quad \text{或} \quad d = D \sin \frac{\varphi}{2} \quad (5)$$

以此代入式 (4) 得：

$$HB = \frac{P}{D^2} \left[\frac{2}{\pi(1 - \sqrt{1 - \sin^2 \frac{\varphi}{2}})} \right] \quad (6)$$

式 (6) 说明，当 φ 值为常数时，为使 HB 值相同， $\frac{P}{D^2}$ 也就保持为一定值。因此对同一材料

而言，不论采用何种大小的载荷和钢球直径，只要能满足 $\frac{P}{D^2} = \text{常数}$ ，所得的 HB 值是一样的。

对不同材料来说，所得的 HB 值也是可以进行比较的。按照 GB231-63 规定， $\frac{P}{D^2}$ 比值有 30、10 和 2.5 三种，具体试验数据和适用范围可参考表 1。

表 1 布氏硬度试验规范

材料	硬度范围 (HB)	试样厚度 (mm)	P/D ²	钢球直径 D (mm)	载荷 P (kgf)	载荷保持时间 (s)
黑色金 属	140-650	>6	30	10	3000	12
		6-3		5	750	
		<3		2.5	187.5	
	<140	>6	30	10	3000	30
		6-3		5	750	
		<3		2.5	187.5	
铜合金 及镁合 金	31.8-140	>6	10	10	1000	30
		6-3		5	250	
		<3		2.5	62.5	
铝合金 及轴承 合金	8-35	>6	2.5	10	250	60
		6-3		5	62.5	
		<3		2.5	15.6	

2.2.2 布氏硬度试验机的结构和操作

1 布氏硬度试验机的结构

HB-3000 型布氏硬度试验机的外形结构如图 2 所示。其主要部件及作用如下：

(1) 机体与工作台。硬度机是铸铁机体，在机体前台面上安装了丝杠座，其中装有丝杠，丝杠上装立柱和工作台，可上下移动。

(2) 杠杆机构。杠杆系统通过电动机可将载荷自动加在试样上。

(3) 压轴部分。用以保证工作时试样与压头中心对准。

(4) 减速器部分：带动曲柄及曲柄连杆，在电机转动及反转时，将载荷加到压轴上或从压轴上卸除。

(5) 换向开系统：是控制电机回转方向的装置，使加、卸载荷自动进行。

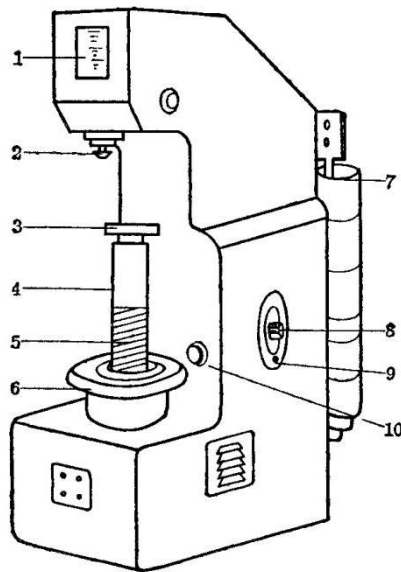


图 2 HB-3000 布氏硬度试验机外形结构图：1、指示灯；2、压头；3、工作台；4、立柱；5、丝杠；6、手轮；7、载荷砝码；8、压紧螺钉；9、时间定位器；10、加载按钮

2 操作前的准备工作

(1) 根据表 1 选择压头，且将压头擦拭干净，装入主轴衬套中。

(2) 根据表 1 选定载荷，加上相应的砝码。

(3) 安装工作台。当试样高度 $< 120\text{mm}$ 时，应将立柱安装在升降螺杆上，然后安装好工作台进行试验。

(4) 根据表 1 确定持续时间 T ，然后将压紧螺钉拧松，把圆盘上的时间定位器（红色指示点）转到与持续时间相符的位置上。

(5) 接通电源，电源指示灯燃亮，证明通电正常。

3 操作规程

(1) 将试样放在工作台上，顺时针方向旋转手轮，工作台上升，使压头压向试样表面直到手轮与下面螺母产生相对滑动为止。

(2) 按动加载按钮，启动电动机，即开始加载荷。此时因压紧螺钉已拧松，圆盘并不

转动，当保荷指示灯闪亮的同时，迅速拧紧压紧螺钉，使圆盘转动。达到所要求的持续时间后，转动自动停止。从保荷指示灯闪亮到熄灭为试验力保持时间。

(3) 逆时针方向旋转手轮，使工作台降下。取下试样用 20 倍读数显微镜测量压痕直径 d 值，并查附表 1 确定硬度 HB 数值。

4 注意事项

(1) 安装砝码时，一定将吊杆的本身重量 187.5kg 加进去。

(2) 试样厚度应不小于压痕深度的 10 倍。试验后，试样背面及边缘呈明显变形痕迹时，则试验无效。

(3) 压痕直径 d 应在以下范围内，否则无效。

$$0.24D < d < 0.6D$$

(4) 压痕中心至试样边缘应大于 D ，两压痕中心大于 $2D$ 。

(5) 试样表面必须平整光洁无氧化皮，以使压痕边缘清晰，保证精确测量压痕直径 d 。

(6) 用显微镜测量压痕直径 d 时，应从相互垂直的两个方向上读取，取其平均值。在相互垂直方向测量直径之差不能超过较小直径的 2%，否则无效。

HBE-3000B 是在 HB-3000 基础上改进的，具有比 HB-3000 硬度计操作更方便、测量更精确等特点。

2.3 洛氏硬度

2.3.1 洛氏硬度试验的基本原理

洛氏硬度同布氏硬度一样也属于压入硬度法，但它不是测定压痕面积，而是根据压痕深度来确定硬度值指标。其试验原理如图 3 所示。

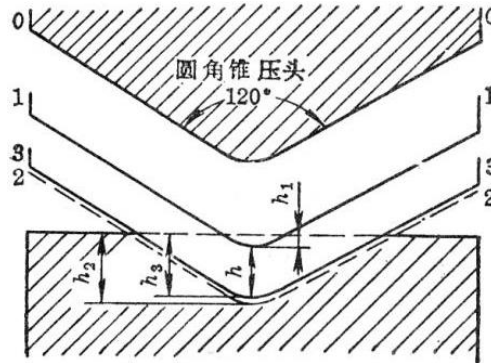


图 3 洛氏硬度试验原理图

洛氏硬度试验所用压头有两种：一种是顶角为 120° 的金刚石圆锥，另一种是直径为 $1/16''$ (1.588mm) 的淬火钢球。根据金属材料软硬程度不一，可选用不同的压头和载荷配合使用，最常用的是 HRA、HRB 和 HRC。这三种洛氏硬度的压头、载荷及使用范围列于表 2 中。

表 2 常见洛氏硬度的试验规范及使用范围

标尺所用符号 /压头	总载荷 kgf	表盘上刻度颜色	测量范围	应用范围
---------------	------------	---------	------	------

HRA 120°金刚石圆锥	60	黑色	70-85	碳化物、硬质合金、淬火工具钢、浅层表面硬化层
HRB 1/16"钢球	100	红色	20-100	软钢（退火态、低碳钢正火态）、铝合金
HRC 120°金刚石圆锥	150	黑色	20-67	淬火钢、调质钢、深层表面硬化层

注：(1) 金刚石圆锥的顶角为 $120^{\circ}+30'$ ，顶角圆弧半径为 $0.21\pm 0.01\text{mm}$ ；(2) 初载荷均为 10kg

洛氏硬度测定时，需要先后两次施加载荷（初载荷及主载荷），预加载荷的目的是使压头与试样表面接触良好，以保证测量结果准确。图 3 中 0-0 位置为未加载荷时的压头位置，1-1 位置为加上 10kgf 预加载荷后的位置，此时压入深度为 h_1 ，2-2 位置为加上主载荷后的位置，此时压入深度为 h_2 ， h_2 包括由加载所引起的弹性变形和塑性变形，卸除主载荷后，由于弹性变形恢复而稍提高到 3-3 位置，此时压头的实际压入深度为 h_3 。洛氏硬度就是以主载荷所引起的残余压入深度 ($h=h_3-h_1$) 来表示。但这样直接以压入深度的大小表示硬度，将会出现硬的金属硬度值小，而软的金属硬度值大的现象，这与布氏硬度所标志的硬度值大小的概念相矛盾。为了与习惯上数值越大硬度越高的概念相一致，采用一常数 (K) 减去 (h_3-h_1) 的差值表示硬度值。为简便起见又规定每 0.002mm 压入深度作为一个硬度单位（即刻度盘上一小格）。

洛氏硬度值的计算公式如下：

$$HR = \frac{K - (h_3 - h_1)}{0.002}$$

式中： h_1 ——预加载荷压入试样的深度 (mm)；

h_3 ——卸除主载荷后压入试样的深度 (mm)；

K——常数，采用金刚石圆锥时 $K=0.2$ （用于 HRA、HRC）；采用钢球时 $K=0.26$ （用于 HRB）。

因此上式可改为：

$$\text{HRC (或 HRA)} = 100 - \frac{h_3 - h_1}{0.002}$$

$$\text{HRB} = 130 - \frac{h_3 - h_1}{0.002}$$

2.3.2 洛氏硬度试验机的结构和操作

1 洛氏硬度试验机的结构

HR-150 型杠杆式洛氏硬度试验机的结构如图 4 所示，其主要部分及作用如下：

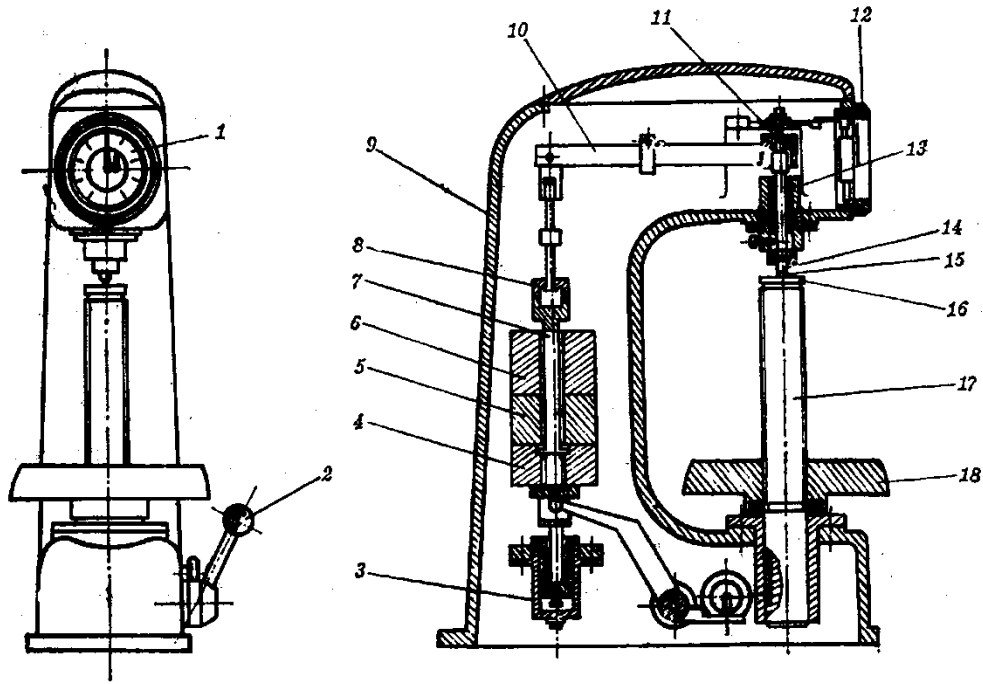


图4 HR—150型洛氏硬度计结构图：1、指示器；2、操纵手柄；3、缓冲器；4、砧玛座；5、6.砝码；7、吊杆；8、吊套；9、机体；10、加载杠杆；11、顶杆；12、调整盘；13、主轴；14、压头；15、试样；16、工作台；17、升降丝杆；18、手轮

(1) 机体及工作台。试验机有坚固的铸铁机体，在机体前面安装有不同形状的工作台，通过手轮的转动，借助螺杆的上下移动而使工作台上升或下降。

(2) 加载机构。由加载杠杆（横杆）及挂重架（纵杆）等组成，通过杠杆系统将载荷传至压头而压入试样，借扇形齿轮的转动可完成加载和卸载任务。

(3) 千分表指示盘。通过刻度盘指示各种不同的硬度值（如图5所示）。

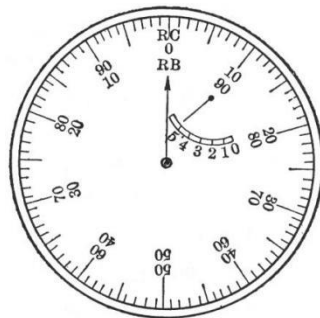


图5 洛氏硬度指示盘

2 操作规程

(1) 根据试样预期硬度按表2确定压头并装入试验机；按表2确定载荷，转动右侧上方的转盘，使得所选的载荷对准红点（此时，右后方手柄必须处于卸荷状态，即后极限位置）。

将打磨后的试样置于工作台上，顺时针旋转手轮，使试样与压头缓慢接触，直到表盘小指针指在小红点处，此时即已预加载荷10kgf。然后旋转指示器外壳，使B、C之间长刻度线与大指针对正（顺时针或逆时针旋转均可）。

(3) 向前拉动右侧下方水平方向的加荷手柄，以施加主载荷（此时指示器的大指针转动）。

(4) 当指示器指针停稳后，将右后方卸荷手柄向后推，卸除主载荷。

(5) 读数。采用金刚石压头（HRA、HRC）时读外圈黑字，采用钢球压头（HRB）时读内圈红字。

(6) 逆时针旋转手轮，使工作台下降，取下试样，测试完毕。

3 注意事项

(1) 试样表面需平整光洁，不得带有油、氧化皮、裂缝、凹坑等。可用细砂轮或砂纸将工件表面磨平，磨制过程中工件表面温度不得超过 150℃。

(2) 根据工件的大小与形状选择适当的工作台，以保证试件能平稳的安放在工作台上，并使被测表面与压头保持垂直。

(3) 试样厚度应不小于压痕深度的 10 倍。两相邻压痕中心距离及压痕中心至试样边缘的距离不应小于 3mm。

(4) 加载时力的作用线必须垂直于试样表面，加载和卸载时均需缓慢进行。

2.4 维氏硬度

2.4.1 维氏硬度试验的基本原理

将一个相对面夹角为 136°的正四棱锥体金刚石压头以选定的试验力压入被测材料表面经保持规定时间后（试验力保持时间为 10~15s），卸除试验力，用读数显微镜测量压痕两对角线长度 d_1 和 d_2 ，取其算术平均值，查表或代入公式计算出维氏硬度值。维氏硬度用 HV 表示。

$$HV = 0.1891 \times \frac{F}{d^2}$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$



图 6 维氏硬度试验原理图

2.4.2 维氏硬度试验机的结构和操作

1 维氏硬度试验机的结构

维氏硬度试验机的结构如图 7 所示。

【操作规程】

- (1) 旋转变换手轮，选择试验力。选择好欲加载荷后，选择合适的载荷保留时间。
- (2) 选择适当的装夹工具将试样安置在仪器工作台上。
- (3) 调焦。将 10 倍物镜转至试样正上方，缓慢转动手轮，可看到视场逐渐变得明亮，先看到模糊的灯丝象，然后再看到试样的表面象，直到将表面象调至最清晰为止。

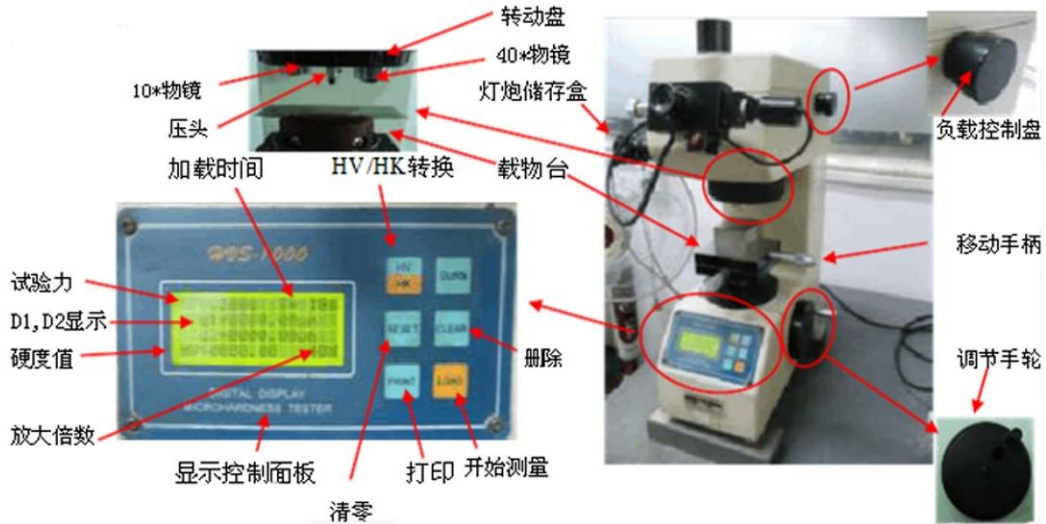


图 7 维氏硬度试验机的结构

- (4) 转动工作台上纵横向微分筒，在视场里找出试样需测试部位。
- (5) 将金刚石角锥体压头转至试样表面正上方。
- (6) 加荷。按加荷键，仪器开始加载、保载、卸载；将预先选好的物镜转至试样正上方，调节转动手轮，使压痕在显微镜下清晰成像。
- (7) 通过目镜观察，旋转测微仪上的手轮，移动测微仪中的两条长刻线，待两条刻线完全重合时，按清零键，即进入记数状态。
- (8) 旋转微动手柄，使测微计的一条刻线与压痕的一角相切，移动另一条刻线与压痕另一角相切，按下读数键，对角线 d_1 测量完成；将目镜顺时针转动 90° ，测量对角线 d_2 ，再次按下读数测量按钮，主屏幕显示本次测量的值。一次试验结束。
- (9) 重复 5~8 的测量步骤，可对同一物体测量不少于 6 点硬度值。

【注意事项】

- (1) 试样表面的规定。试样的表面应该是光滑平面，不应有氧化层及污物。试验面粗糙度必须保证压痕对角线能精确地测量。
- (2) 试样厚度的规定。试样(或试验层)的厚度至少应为压痕对角线平均长度的 1.5 倍。试验后，试样支撑面不应出现可见变形痕迹。

(3) 两相邻压痕中心距离及任一压痕中心至试样边缘距离的规定。对黑色金属，两相邻压痕中心间距或任一压痕中心距试样边缘距离应不小于压痕对角线平均值的 5 倍。

(4) 测量压痕平均对角线长度的规定。卸除试验力后，测量压痕的对角线长度。两对角线长度之差不应超过短对角线长度的 2%。

(5) 试验力保持时间的规定。试验时应均匀平稳地施加试验力，不得有冲击和震动。试验力的保持时间：黑色金属为 10~5s，有色金属为 $30 \pm 2s$ ，如另有要求时间可以延长，其偏差为 $\pm 2s$ 。

(6) 测定非平面度的修正规定。试样为球面式圆柱面时，则所测之值应加以修正。即需将所得之值乘修正系数。

【实验用设备、仪器和材料】

(1) 实验设备、仪器。布氏硬度计、洛氏硬度计、维氏硬度计、读数显微放大镜。

(2) 实验材料。标准硬度块若干，45 钢退火态硬度试样若干，45 钢淬火态硬度试样若干。

【实验内容】

4.1 布氏硬度测量

取 45 钢退火态硬度试样一个，用布氏硬度计打出压痕，并用读数显微放大镜从相互垂直的两个方向上测量压痕直径，取其平均值，查附表求得 HBW 值，将数据填入表 3 中。

表 3 布氏硬度实验结果

实验材料 (钢号、尺寸、状态)	实验规范					实验结果			
	压头		F/D ²	载荷 P (kgf 或 N)	载荷保持时间 (s)	压痕直径 d (mm)			硬度值
	类型	直径 (mm)				d ₁	d ₂	D (平均)	

4.2 洛氏硬度测量

取 45 钢淬火态硬度试样一个，用洛氏硬度计测量硬度值，将数据填入表 4 中。

4.3 维氏硬度测量

取 45 钢淬火态硬度试样一个，用维氏硬度计测量硬度值，将数据填入表 5 中。

表 4 洛氏硬度实验结果

实验材料 (钢号、 状态)	洛氏硬 度标尺	实验规范		实验结果			
		压头	总载荷 (kgf 或 N)	第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均硬度 值

表 5 维氏硬度实验结果

试验力 (N)	压痕对角线长 d (mm)			硬度值 (HV)	平均硬度 (HV)
	1	2	平均值		

【实验报告要求】

- (1) 简述布氏、洛氏和维氏硬度试验原理。
- (2) 简述试验所用布氏硬度机的型号、选择试验条件的原则、操作规程和注意事项。
- (3) 简述试验所用洛氏硬度机的型号、选择试验条件的原则、操作规程和注意事项。
- (4) 简述试验所用维氏硬度机的型号、选择试验条件的原则、操作规程和注意事项。
- (5) 将各试样的硬度测量结果填入上述表中。

思考题

- 1 洛氏硬度实验时为什么要先加初载荷?
- 2 维氏硬度检测法为什么选择面角 136°的角锥体?
- 3 为什么维氏硬度测试不同的材料不需要更换压头?

附录：使用读数显微镜测试压痕的直径的方法和步骤

(1) 将读数显微镜置于试样上，在长镜筒的缺口处用自然光或灯光照明，在视场中应同时看清分划板上的字和刻线，如果感觉压痕不清晰，可转动目镜调节套调至清晰。

(2) 测量时，转动读数鼓轮，在读数鼓轮的圆周上刻有 0~90 的数字和 100 格线条，每一小格为 0.01mm，转动鼓轮一圈为 1mm（或每一小格为 0.005mm，转动鼓轮一圈为 0.5mm）。

(3) 测量时先将一刻线的内侧与压痕直径一边相切，记录测得的数据，然后再转动鼓轮，移动刻线到压痕的直径的另一边，用刻线的内侧与压痕直径相切，再记录测得的数据，则压痕直径为两次读数之差。将读数显微镜旋转 90°，在压痕垂直方向按上述方法测量，得到压痕的另一直径，两次压痕的平均值即为直径的长度。

3 金相样品制备的一般方法

计划学时：4 学时

本实验通过对 45 钢和球墨铸铁试样的金相制作过程，要求学生掌握基本的金相试样制备方法。

【实验目的】

- (1) 学会金相试样的制备方法。
- (2) 了解金相试样制备的其他方法。

【实验原理】

随着科学技术的发展，研究金属材料内部组织的手段也在不断增加。然而光学金相显微分析仍然是最基本的方法。

光学金相显微分析的第一步是制备试样，将待观察的试样表面磨制成光亮无痕的镜面，然后经过浸蚀才能分析组织形态。如因制备不当，在观察面上出现划痕、凹坑、水迹、变形层或浸蚀过深过浅都会影响正确的分析。因此制备出高质量的试样对组织分析是很重要的。

金相试样制备过程一般包括：取样、磨制、抛光、浸蚀等工序。

2.1 取样

2.1.1 取样部位及磨面（观察面）的选择

根据被检验金属材料或零件的特点、加工工艺及研究目的进行选择。如：

- (1) 研究零件破裂原因时，应在破裂部位取样，再在离破裂处较远的部位取样，以作比较。
- (2) 从研究铸造合金时，由于组织不均匀，从铸件表层到中心必须分别截取几个样品。
- (3) 研究轧制材料时，如研究夹杂物的形状、类型、材料的变形程度、晶粒拉长的程度、带状组织等，应在平行于轧制方向上截取纵向试样；如研究材料表层的缺陷、非金属夹杂物的分布，应在垂直轧制方向上截取横向试样。
- (4) 研究热处理后的零件时，因组织较均匀，可任选一断面试样。若研究氧化、脱碳、表面处理（如渗碳）的情况，则应在横断面上观察。

2.1.2 试样的切取方法

取时应保证不使试样观察面的金相组织发生变化。软材料可用锯、车、刨等方法切取；硬材料可用水冷砂轮切片机、电火花切割等方法切取；硬而脆的材料(如白口铸铁)，也可用锤击法获取。

2.1.3 试样尺寸

以具体情况而定。一般可取高为 10~15mm，直径 10~15mm 的圆柱形；方形试样边长为 10~15mm 为宜。

一般试样不需要镶嵌试样，而对于那些尺寸过于细小的细丝、薄片或有特殊要求的试样（如表层组织观察），由于制备较为困难，可将其镶嵌起来以便磨制。镶样方法很多，一般是在专门的镶嵌机内加电木粉镶嵌。

2.2 磨制

2.2.1 粗磨

粗磨是将取好的试样在砂轮机上（或用粗砂纸）进行第一道磨制。这一道工序的目的是为了将试样修整成平面，并磨成合适的外形，以便于下道工序的进行。软材料（如有色金属）可用挫刀挫平，一般钢铁材料常在砂轮机上磨平。磨样时应利用砂轮侧面，以保证试样磨平。磨制时用力要均匀且不宜过大，并随时浸入水中冷却，以避免受热引起组织变化。另外，试样边缘的棱角如无保存的必要，可最后磨圆或倒角，以免在细磨抛光时划破砂纸或抛光布。

2.2.2 细磨

粗磨后的试样，磨面上仍有较粗较深的磨痕，为了消除这些磨痕必须进行细磨。可分为手工磨和机械磨两种。

(1) 手工磨细磨。手工磨是将砂纸铺在玻璃板上，左手按住砂纸，右手捏住试样在砂纸上作单向推磨。金相砂纸由粗到细分许多种，其规格可参考表 1。用砂轮粗磨后的试样，要依次由 01 号磨至 05 号（或 06 号）。磨制时必须注意不可越次进行。手握试样务求平稳，用力均匀，压力不宜过大，以免磨痕过深及磨面金属变形。每更换砂纸时，试样的研磨方向应转 90°，使新磨痕与旧磨痕垂直，一直磨到前一号砂纸的磨痕消除，整个磨面产生一个方向的新磨痕为止。另外，当更换砂纸时，试样及操作者的双手均需冲洗干净，以免有较粗的砂粒带到次一号砂纸上，引起较深的磨痕。在磨制软材料时，可在砂纸上涂一层润滑剂，如机油等，以免砂粒嵌入试样磨面。

表 4 常用金相砂纸的规格

金相砂纸编号	01	02	03	04	05	06
粒度序号	M28	M20	M14	M10	M7	M5
砂粒尺寸/ μm	28~20	20~14	14~10	10~7	7~5	5~3.5

注：表中为多数厂家所用编号，目前没有统一规格。

(2) 机械磨。目前普遍使用的机械磨设备是预磨机。电动机带动铺着水砂纸的圆盘转动，磨制时，将试样沿盘的径向来回移动，用力要均匀，边磨边用水冲。水流既起到冷却试样的作用，又可以借助离心力将脱落砂粒、磨屑等不断地冲到转盘边缘。机械磨的磨削速度比手工磨制快得多，但平整度不够好，表面变形层也比较严重。因此要求较高的或材质较软的试

样应该采用手工磨制。机械磨所用水砂纸规格与手工湿磨相同，可参考表 2。

表 2 常用水砂纸的规格

水砂纸序号	240	300	400	500	600	800	1000	1200
粒度	160	200	280	320	400	600	800	1000

注：表中为多数厂家所用编号，目前没有统一规格。

(3) 抛光。抛光的目的是消除试样磨面上经细磨后所留下的微细磨痕，以获得光亮的镜面。金相抛光可分为机械抛光、化学抛光和电解抛光三种。

1) 机械抛光。机械抛光是在专用的抛光机上进行。抛光机主要由电动机和抛光盘(ϕ 200 ~ 300mm)组成，抛光盘转速为 300 ~ 500r/min。抛光盘上铺以细帆布、呢绒、丝绸等。抛光时在抛光盘上不断滴注抛光液。抛光液是将 Al_2O_3 、 MgO 或 Cr_2O_3 等细粉末 (粒度约为 0.3 ~ 15 μ m) 溶于水中的悬浮液。抛光前要将细磨后的试样用水冲洗干净，以避免将不同粗细的砂粒带进抛光盘，影响试样制备。抛光时，手握试样务求平稳，施力均匀，压力不宜过大，并从边缘到中心不断地作径向往复移动，持试样表面磨痕全部消失且呈光亮的镜面时，抛光始可告毕。非金属夹杂物试样抛光时，应将试样在抛光盘上不断地转动，这样可以随时改变磨面的抛光方向，防止非金属夹杂物磨拖产生拖洞，拖洞的产生是单向抛光的结果。

2) 化学抛光。它是依靠化学溶液对试样表面的电化学反应，而获得抛光表面的抛光方法。化学抛光操作简单，就是将试样浸在抛光液中，或用棉花浸沾抛光液后，在试样磨面上来回擦拭。化学抛光兼有抛光和浸蚀作用，可直接显露金相组织，供显微镜观察。普通钢铁材料可采用以下抛光液配方：草酸 6g、过氧化氢 (双氧水) 100mL、蒸馏水 100mL、氟氢酸 40 滴。

温度对化学抛光影响很大，提高温度，加速化学抛光的速度，但抛光速度太快也不易控制，抛光速度太慢，生产效率低。所以，某种化学抛光剂对某一种钢都有一定的最佳温度，温度控制得当，能提高化学抛光的效果。

钢中含碳量对抛光时间亦有影响，含碳量越高，所需时间越短，含碳量越低，所需抛光时间越长，这是由于随碳含量的增加，钢中碳化物也相应增加，单位面积内的微电池也愈多，反应速度就越快。

3) 电解抛光。将试样放在有电解质的槽中作为阳极，用不锈钢或铅板作阴极。在接通直流电源后，阳极表面产生选择性溶解，逐渐使表面凸起部分被溶解，而获得平整的表面 (即被抛光)。此法目前应用渐广，因为它速度快且表面光洁，抛光过程中不会发生塑性变形 (机械抛光不可避免地发生塑性变形层，影响显微分析结果；有时要反复抛光、腐蚀才能把变形层除去)。其缺点是工艺过程不易控制。

(4) 浸蚀。抛好光后的试样，若直接放在显微镜下观察，只能看到一片亮光，仅能观察

某些非金属夹杂物、灰口铸铁中的石墨、粉末冶金制品中的于孔隙等；无法辨别出各种组成物及其形态特征。若要显示金属材料组织，必须经过适当的化学浸蚀。这可由图 1 所示进行说明。试样抛光表面存在一层很薄的抛光引起的硬化层，并覆盖着金属或合金的组织。化学浸蚀时，硬化层溶解，而且晶粒间界处优先被浸蚀出一些凹坑，这些凹坑在显微镜下就成了黑色曲线(因为光线漫反射不能进入目镜，故呈黑色)。若浸蚀深一些，各个晶粒由于耐腐蚀程度不同而浸蚀成不同倾斜度的平面，所以在显微镜下各晶粒的亮度不相同。而由图 2 所示，是具有两相（铁素体+渗碳体）的共析钢（T8）退火组织的浸蚀过程。铁素体易被浸蚀，渗碳体不易被浸蚀，所以渗碳体凸出，而铁素体凹下。因此，在显微镜下显示出铁素体和渗碳体的交界线。

对于钢铁材料，最常用的浸蚀剂为 4%含硝酸酒精溶液或 4%苦味酸酒精溶液。前者浸蚀热处理后的组织较适合；后者浸蚀缓冷后组织较好。浸蚀的方法可以是“浸入法”和“擦拭法”。浸蚀时间根据要求确定，不能太深也不能太浅，一般使表面由亮变灰白色即可。浸蚀后应立即用水冲洗，然后用酒精擦洗，用吸水纸吸干或吹风机吹干，才能在显微镜下观察。要注意试样表面不能用纸或其它东西去擦，更不能用手去摸，否则表面就会受到损坏，无法观察。

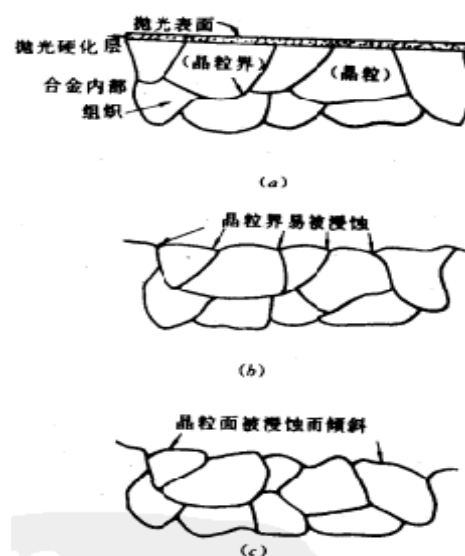


图 1 纯金属及单相组织化学浸蚀过程图：(a) 尚未浸蚀；(b) 晶界优先被浸蚀；(c) 晶粒被浸蚀图

浸蚀后的样品应保持干燥器中，以防止潮湿空气的氧化。若氧化了，只好重新抛光和浸蚀才能再进行观察。

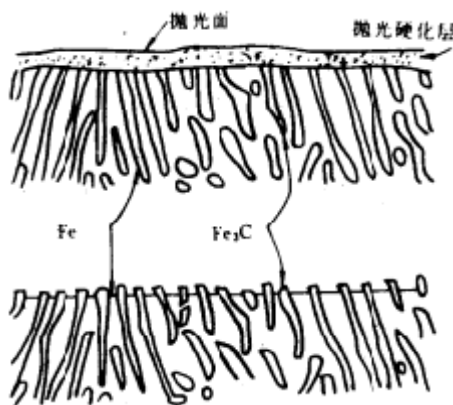


图 2 共析钢（T8）退火后的显微组织（F+Fe₃C）被浸蚀过程图

【实验仪器设备及材料】

- (1) 实验设备/仪器/装置。金属试样预磨机，抛光机，不锈钢镊子、电热吹风机。
- (2) 实验试样/材料。试样若干，材料为 45 钢及球墨铸铁，尺寸为 $\phi 10\text{mm}\times 20\text{mm}$ 。不同粒度的金相砂纸若干。无水乙醇。4%的硝酸酒精。脱脂棉等。

【实验步骤及方法】

- (1) 用金相砂纸按粒度从粗到细的顺序打磨试样。
- (2) 机械抛光至表面光亮，至几乎无划痕为止。
- (3) 将试样表面冲洗干净，用无水乙醇脱水，再用 4%的硝酸酒精进行侵蚀。
- (4) 自来水冲洗试样表面，无水乙醇脱水，吹风机温风吹干待观察。

在制取金相试样时一定要注意要严格按照指导老师的操作规程去操作，其中在抛光盘内抛光操作时用力要适宜，防止试样飞出砸人。

【实验报告】

- (1) 简述实验目的、实验内容、实验步骤、实验原理。
- (2) 简述金相显微样品的制备过程（仅述机械抛光及一般化学浸蚀）。

思考题

- 1 金相试样的制备方法有哪些？各有什么优缺点？

4 铁碳相图平衡组织的观察与分析

计划学时：4 学时

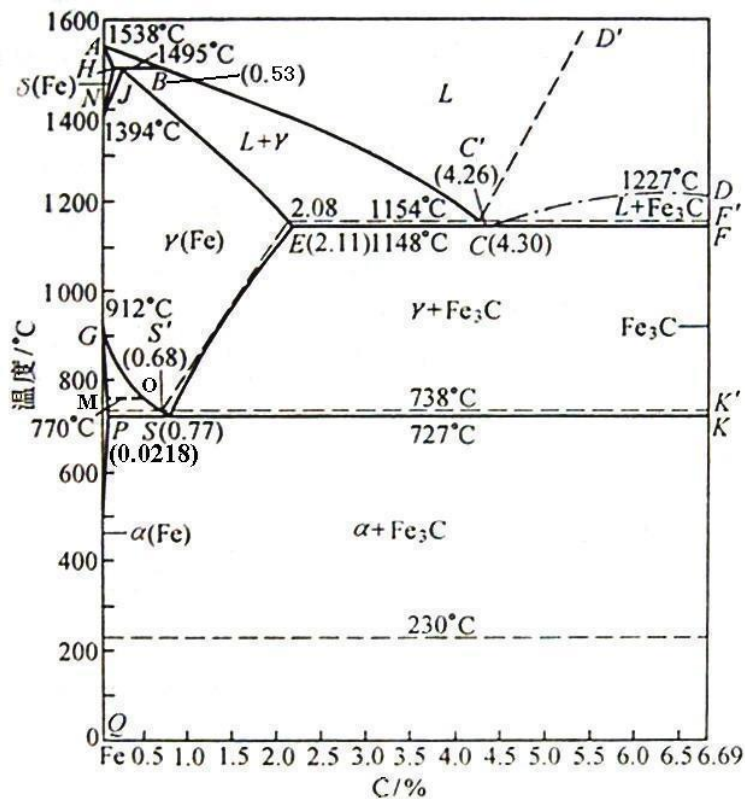
通过铁碳合金平衡相图分析，对照金相组织挂图，理解铁碳合金平衡状态的组织及其与碳含量之间的关系。用光学金相显微镜观察、识别铁碳合金的平衡组织，掌握不同平衡组织在金相显微镜下的形态，绘制铁碳合金平衡组织示意图。

1 实验目的

- (1) 理解铁碳合金平衡状态。
- (2) 理解试样浸蚀与显微组织特征的关系。
- (3) 掌握不同碳含量铁碳合金平衡组织的特征，分析铁碳合金的碳含量与其平衡组织之间的关系。
- (4) 掌握铁碳合金平衡组织示意图绘制技术。

2 实验原理

根据图 1 所示的 Fe-Fe₃C 相图，室温下铁碳合金的基本相为铁素体与渗碳体。为了方便，可以将 Fe-Fe₃C 相图中的相区按组织组成物加以标注，如图 2 所示。



— Fe-Fe₃C相图 铁素体的居里温度
 - - - - Fe-石墨相图 - - - - Fe₃C液相线(计算)

图 1 以相组成表示的 Fe-Fe₃C 相图

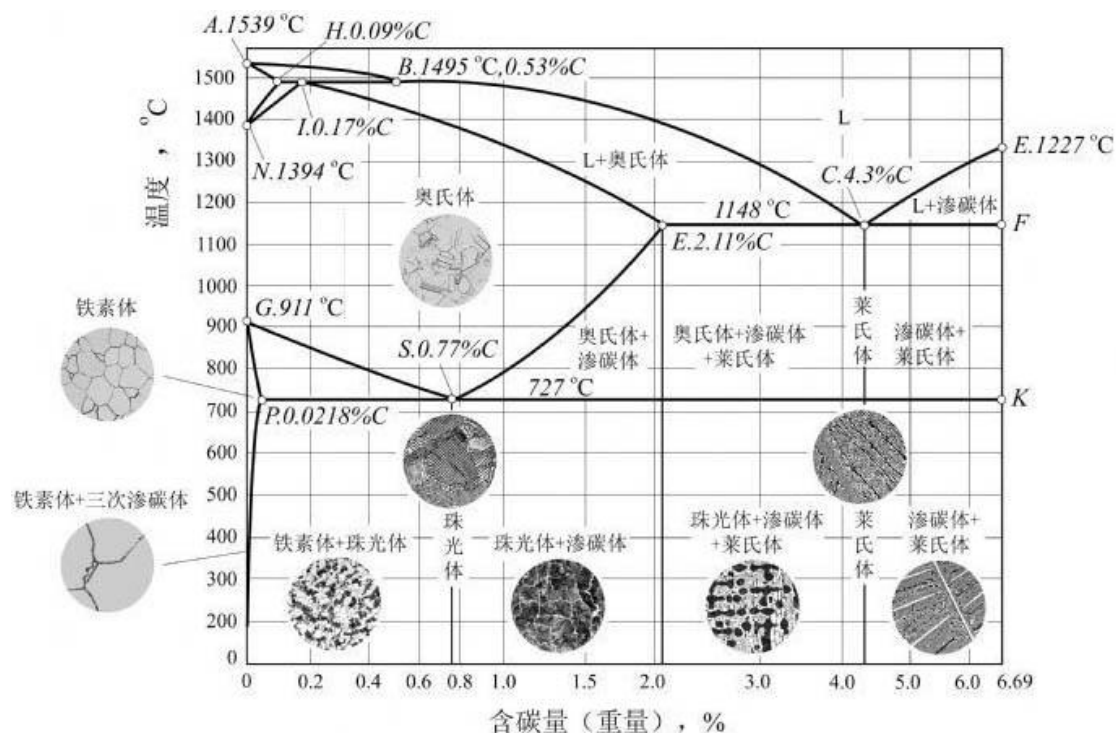


图2 按组织分区的 Fe-Fe₃C 相图

2.1 铁碳合金中的基本组织

碳含量不同，其组织上的差异仅仅是这两个基本相的相对量、形态及分布不同。铁碳合金在平衡状态的显微组织是指其在极为缓慢的冷却速率下（如退火处理）所得到的组织，可以用 Fe-Fe₃C 相图对其形成过程进行分析。铁碳合金中的基本组织有以下几种：

(1) 铁素体 (F)。碳在 α -Fe 中的固溶体。在工业纯铁、碳含量较低的亚共析钢中，铁素体质量分数较多，呈等轴晶粒或块状。在接近共析成分 (0.77% 的碳含量) 的亚共析钢 (碳含量 > 0.50%) 中，铁素体呈网状或断续网状分布在珠光体 (P) 周围。用 3%~5% 的硝酸酒精溶液浸蚀，F 不易被浸蚀呈明亮的白色。

铁素体具有磁性，硬度较低，塑性、韧性良好。

(2) 渗碳体 (Fe₃C)。铁与碳的化合物，含碳量为 6.69%。渗碳体有三种类型：

一次渗碳体 (Fe₃C_I) 是从液相中直接结晶出的，呈长条状。

二次渗碳体 (Fe₃C_{II}) 是从奥氏体中析出的，通常呈网状或断续网状分布在 P 的边界上。

三次渗碳体 (Fe₃C_{III}) 是从铁素体中析出的，量极少，分布在铁素体边界或内部。

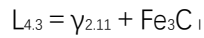
用 3%~5% 的硝酸酒精溶液浸蚀，渗碳体与铁素体一样不易被浸蚀，呈亮白色。若用苦味酸钠溶液浸蚀后，渗碳体呈黑色而铁素体仍为白色。由此可以区分渗碳体与铁素体。

渗碳体硬而脆。

(3) 珠光体 (P)。奥氏体共析转变后的产物，是铁素体与渗碳体的机械混合物。如果是片状铁素体和渗碳体相互交替排列形成的层片状组织称为片状珠光体，如果渗碳体呈颗粒状分散在铁素体基体中则称为粒状珠光体。用 3%~5% 的硝酸酒精溶液浸蚀，在放大倍数

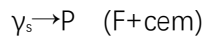
较低的显微镜下观察，珠光体呈暗黑色；若在放大倍数较高的显微镜下，可以观察到珠光体的片层结构。

(4) 莱氏体 (L_d)。共晶成分的液态铁碳合金在 1148°C 时发生共晶转变：



共晶产物 $\gamma_{2.11}$ 和 cem 的机械混合物称为莱氏体 (L_d)，其形态一般呈树枝状的共晶 $\gamma_{2.11}$ 分布在共晶渗碳体 (cem) 的基体上。

(5) 变态莱氏体 (L'_d)。莱氏体在继续冷却的过程中，奥氏体先在共晶渗碳体上析出二次渗碳体，当温度降到 727°C 时发生共析转变：



共析转变结束后的组织是珠光体、二次渗碳体、共晶渗碳体组成的机械混合物，被称为变态莱氏体或低温莱氏体 (L'_d)。 L'_d 经 3%~5% 的硝酸酒精溶液浸蚀后，在显微镜下观察到的组织是在白亮色的渗碳体基体上相间地分布着暗黑色的斑点(块)状或细条状的珠光体。这里的渗碳体基体包括二次渗碳体、共晶渗碳体，它们连在一起，无法分辨；珠光体的片层状结构也无法分辨。

莱氏体一般出现在碳含量 $> 2.11\%$ 的白口铸铁中。在某些高碳合金钢的铸造组织中也常出现。

2.2 铁碳合金的分类

根据铁碳合金中的碳含量及其在 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图中的位置，可以将其分为工业纯铁、亚共析钢、共析钢、过共析钢、亚共晶白口铁、共晶白口铁、过共晶白口铁。

(1) 工业纯铁。碳含量 $< 0.0218\%$ 。组织由铁素体和极少量的三次渗碳体组成。

(2) 亚共析钢。碳含量在 $0.0218\% \sim 0.77\%$ 之间。组织由铁素体和珠光体组成。随碳含量的增加，铁素体量减少，珠光体量增多。根据铁素体和珠光体相对量(可用在显微镜下观察时各自的面积百分数近似代替)的多少，可以近似地计算钢的碳含量。

(3) 共析钢。碳含量为 0.77% 。组织为珠光体。

(4) 过共析钢。碳含量在 $0.77\% \sim 2.11\%$ 之间。组织由二次渗碳体和珠光体组成。

(5) 亚共晶白口铁。碳含量在 $2.11\% \sim 4.3\%$ 之间。组织由珠光体、二次渗碳体、低温莱氏体组成。

(6) 共晶白口铁。碳含量为 4.3% 。组织为低温莱氏体。

(7) 过共晶白口铁。碳含量在 $4.3\% \sim 6.69\%$ 之间。组织由一次渗碳体和莱氏体组成。

3 实验仪器与试样

3.1 实验设备仪器

光学金相显微镜 10 台。

3.2 试样

金相试样 9 个，试样的材料、状态以及制样时用的浸蚀剂列于表 1。

表 1 试样的材料、状态以及制样时用的浸蚀剂

编号	材料	状态	浸蚀剂
1	工业纯铁	退火	4%硝酸酒精
2	20 钢	退火	4%硝酸酒精
3	45 钢	退火	4%硝酸酒精
4	65 钢	退火	4%硝酸酒精
5	T8 钢	退火	4%硝酸酒精
6	T12 钢	退火	4%硝酸酒精
7	亚共晶白口铁	铸态	4%硝酸酒精
8	共晶白口铁	铸态	4%硝酸酒精
9	过共晶白口铁	铸态	4%硝酸酒精

4 实验方法及步骤

(1) 仔细观察碳钢和白口铸铁的金相图片，认真观察其组织，注意铁素体、珠光体、渗碳体的形态、数量、大小及分布特征。并联系铁碳相图分析组织形成过程。

(2) 观察组织前选择显微镜的放大倍数，先在低倍下找出典型组织，然后再用中、高倍对典型组织进行仔细观察。

(3) 在认真观察了试样的组织，掌握其特征后，画出试样的显微组织示意图；绘图时主要反映组织的特征，不要把试样上的污染物、划痕等画在图上。

(4) 估计所观察试样的碳含量。

5 实验注意事项及安全操作规程

(1) 金相显微镜属精密仪器，应严格按操作规程操作。

(2) 取放试样时，不能用手触摸试样磨面，或将试样磨面朝下随意乱放，或将试样叠起来，以免损坏试样。

6 实验结果的处理

(1) 在大约 $\Phi 35\text{mm}$ 的圆内画出试样的显微组织示意图，并对各种组织予以标注。在图下应注明：编号、材料、放大倍数、浸蚀剂。

(2) 概括描述各个试样显微组织的特征。

思考题

- (1) 根据 Fe-Fe₃C 相图可以直接得出铁碳合金在平衡状态的显微组织吗？为什么？
- (2) 含碳量的变化是怎样影响铁碳合金平衡组织的？

5 金属凝固组织的观察与分析

计划学时：8 学时

本实验介绍了金属铸锭制备方法，并通过对不同浇注条件下铸锭组织形貌进行对比，以达到掌握采用不同浇注条件控制各晶区大小的方法。

【实验目的】

1. 熟悉纯金属铸锭粗型组织的一般特点；
2. 能够正确绘制铸锭三晶区特征；
3. 正确理解金属铸锭不同晶区的形成条件，掌握控制各晶区大小的方法；

【实验原理】

金属结晶得到的 3 个晶区是由铸锭冷却条件确定的。液态金属倒入铸模后，结晶首先由模壁开始。模壁凹凸不平，在靠近模壁处过冷度最大；模壁处产生大量结晶核心。这些核心长大时，很快就互相碰撞，因此就形成了细小的等轴晶。这一晶区称为细小等轴晶区（或激冷层）。

在细小等轴晶区形成的过程中，模壁温度已经上升，温度梯度降低了。但与液体接触的晶粒要长大。这些晶粒在上、下、左、右互相碰撞，其长大在这些方向上受到了限制。在垂直模壁的方向散热快，晶粒在这个方向上向液体内长大不限制；这样就形成了许多与模壁垂直的粗大晶粒。这部分晶粒组成了铸锭的柱状晶区。

随着凝固过程的继续，模壁温度继续升高，温度梯度进一步降低，散热速率逐渐下降，柱状晶的长大速度也逐渐减小。这时仍为液态的中心区域温度缓慢地下降，并趋于均匀。在这部分液体的整个体积内，将同时出现一些结晶核心。因过冷度小，核心的数目相对较少。因散热无方向性，这些核心将向各个方向长大。于是在铸锭内部形成许多位向不同的粗大等轴晶粒，这就是粗大等轴晶区（或中心等轴晶区）。

铸锭的组织就是由细小等轴晶区、柱状晶区、粗大等轴晶区组成的。当浇注条件（铸模材料、模壁厚度、铸模温度、浇注温度等）改变时，将会改变这 3 个晶区，特别是柱状晶区和粗大等轴晶区的比例以及各自晶粒的大小。生产上改变结晶组织的措施有：

1. 减小液体的过热度，可以提高形核率，细化结晶后的晶粒。
2. 减小结晶过程的温度梯度，可以减缓柱状晶的生长，获得较大的等轴晶区。
3. 在冷却过程中进行振动或搅拌，可以破碎粗大的晶粒，使结晶后的晶粒细化。
4. 添加变质剂，增加非均匀形核的核心，可以细化晶粒。

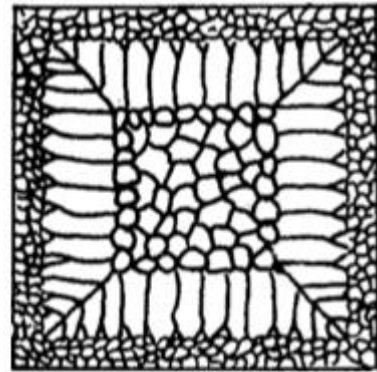


图 1 三个晶区组织示意图

【实验仪器设备及材料】

1. 实验设备/仪器/装置

- (1) 箱式加热炉及温度控制装置 4 套。
- (2) 钢模 4 个（壁厚 10mm 的 4 个，壁厚 3mm 的 1 个），所有模子的内腔尺寸均为 ϕ 25mm \times 70mm。
- (3) 坩埚 4 个（容积约 50cm³，工作温度 1000C°）。
- (4) 台钳 2 部，手工锯 2 把，板锉 2 把，钢夹钳 1 把。
- (5) 金相式样切割机。

2. 实验试样/材料

- (1) 工业铝块。
- (2) 石棉手套 2 双。
- (3) 180、400、600 号的砂纸各一张。
- (4) 浸蚀剂（1 : 3 的硝酸、盐酸混合溶液），棉花。

【实验步骤及方法】

四位学生为 1 组。按下表 1 中的浇注条件各浇注 1 个铸锭。

表 1 浇注条件

编号	铸模材质	铸模壁厚 (mm)	铸模温度 (C°)	浇注温度 (C°)	液态金属
1	钢	3	室温	700	Al
2	钢	10	室温	700	Al
3	钢	10	500	700	Al
4	钢	10	室温	900	Al

(1) 将装有适量铝块的坩埚放入 700C°的箱式加热炉内（注意：应确保加热炉处于断电状态，以免触电并且应带上石棉手套用夹钳装入或取出坩埚，以免烫伤），坩埚之间要有适当的间隙；将装有适量铝块的 1 个坩埚放入 900C°的箱式加热炉内。

(2) 所有铸模必须清洁、干燥，以免浇注时液态金属飞溅伤人；将 1 个壁厚 10mm 的钢铸模放入 500C°的箱式加热炉内，其余铸模在室温待用。

(3) 待坩埚内的铝熔化、达到浇注温度且均匀后，用夹钳平稳地将坩埚从加热炉内取出；拨开铝液面上的浮渣；将铝液缓慢、匀速地按表 1 设计的条件对应注入铸模内，不能断续、停歇；待模内金属液凝固、冷却后脱模。

(4) 将铸锭的底部和侧面中部打上编号。

(5) 用台钳将铸锭的底部夹住，夹持部分长约 20mm；用手工锯沿铸锭中心线将其锯切

至离底面 25mm 处；在纵向锯缝的根部，沿垂直于铸锭中心线方向，将铸锭横向锯断成 3 截，并以编号的形式标识试样的条件。

(6) 将有编号的两块试样的锯切面用锉刀锉平，再用砂纸将其磨平（方法与磨金相试样一致）。

(7) 将磨好的试样冲洗干净，干燥。

(8) 将试样的样面向上放入浸蚀剂中（样面应全部浸没在浸蚀剂中），应在抽风橱中进行；注意防止浸蚀剂溅到身上。用棉花轻轻擦拭样面，直至组织显现。

(9) 将试样漂洗干净，干燥。

【实验数据处理】

对比观察各个铸锭的组织特征，绘出组织示意图，注意与其浇注条件相联系；按柱状晶从多到少排序，并阐述理由。

思考题

1. 铸模如果未干燥，浇注后会产生什么后果？
2. 液态金属的过热度对铸锭组织有何影响？

6 金属材料冷变形组织和性能分析

4学时

一、实验目的

1. 能认识金属材料冷加工变形后组织的基本特征（微观组织）。
2. 能掌握金属材料冷加工变形对性能（硬度）的影响规律。

二、实验内容与方案（视情况全作或选作）

1. BCC结构纯铁在冷加工变形后组织的基本特征观察及其性能分析：

(1) 观察体心立方结构的纯铁在经不同程度冷变形（拉伸或低温高速冲击）的微观组织。

(2) 测量不同冷变形程度的一套纯铁样品的硬度，绘制其硬度 - 变形程度(或冲击次数)曲线。

2. FCC结构铝在冷加工变形后组织的基本特征观察及其性能分析：

(1) 观察面心立方结构的铝在经不同程度冷变形（拉伸或低温高速冲击）的微观组织。

(2) 测量不同冷变形程度的一套纯铁样品的硬度，绘制其硬度 - 变形程度(或冲击次数)曲线。

3. HCP结构锌在冷加工变形后组织的基本特征观察及其性能分析：

(1) 观察体心立方结构的纯铁在经不同程度冷变形（拉伸或低温高速冲击）的微观组织。

(2) 测量不同冷变形程度的一套纯铁样品的硬度，绘制其硬度 - 变形程度(或冲击次数)曲线。

4. 结合上述观测结果进行进一步的分析讨论。

三、实验样品

1. α -Fe: 经0%、20%、40%、60%常温变形和经低温高速冲击变形样品各1块，均为经化学浸蚀好的金相样品（光学显微镜观察用），浸蚀剂：4%硝酸酒精。

2. Al: 经抛光后常温微量变形的Al片1块（光学显微镜观察用样品表面形变痕迹）和不同变形量的Al片一组（肉眼观察样品外形和尺寸变化特征用）。变形后不抛磨、不浸蚀。

3. Zn: 经常温变形且经化学浸蚀好的金相样品1块。浸蚀剂：HNO₃:HCl=1:1。（光学显微镜观察用）

注意:如果实验允许的话,测量变形量或冲击次数与硬度的对应曲线用。

四、实验报告基本要求

1. 复习或学习材料科学与工程基础教材中与材料冷变形和退火组织性能变化有关的章节或有关文献资料。在此基础上撰写实验报告。

2. 所写实验报告符合实验报告的基本规范，结构完整，实验结果记录准确、齐全，配以必要的图表，且图表中标注规范。

3. 硬度测量部分在报告测量结果的同时要注明所用硬度计型号、测量方法。晶粒尺寸测量部分同样要说明所用测量方法、测量误差分析情况。

4. 分析讨论部分要紧紧密结合本实验所得结果进行，应注意不得随意撰写超出本实验结果所得结论的内容。

五、本实验相关基础知识（阅读参考资料）

1. 材料的冷形变

1) 概述

作为对于力作用的响应，材料发生的几何形状和尺寸的变化称为变形。根据除去载荷后材料是否恢复到原始形状和尺寸，变形又分为弹性变形和塑性变形。本实验进行观测的是塑性变形（即获得的力撤除后不可恢复的永久变形）对材料微观组织和力学性能的影响规律，且仅涉及在低于材料再结晶温度的条件下以滑移、孪生等基本形式发生的塑性变形（即“冷形变”），因为材料冷形变所引起的组织结构变化和力学性能变化可以在变形后保留下来。

冷形变可能导致材料不同微观尺度组织结构的一系列重要变化。例如，①塑性变形将导致材料中晶体缺陷的增加（位错密度和空位数量的上升）；②多晶体的晶体学择优取向（形变织构的形成）；③光学显微镜下可见的样品抛光表面上的变形痕迹；④样品金相浸蚀磨面上呈现的晶粒外形变化（晶粒沿受力方向伸展而导致晶粒组织的方向性）、晶粒内部的形变组织特征等；⑤肉眼可辨的材料（样品）的外形尺寸变化；⑥材料中微裂纹的产生、脆性相或脆性夹杂的碎裂；等等。材料的组织结构敏感性能，则将随着材料微观组织结构的变化而变化，例如出现加工硬化以及性能的方向性等等。

根据本实验课要求，冷形变组织观测时仅涉及③、④、⑤所述的内容；而分析冷变形对力学性能的影响时，则必须全面考虑冷变形导致的不同尺度层次的微观组织结构变化。

2) 滑移

滑移是由位错的运动产生的，是晶体形变最普遍的基本过程之一。滑移优先发生在原子密度最大的晶面和原子线密度最大的晶向上；晶体中一个可滑移的晶面和其上一个可滑移的晶向合称一个滑移系。当滑移系受到它所需要的一定大小的切应力（即其临界分切应力）时，该滑移系即开始滑移。不同结构类型的晶体的滑移系类型和数目不同，不同滑移系所需的临界分切应力不同。滑移时位错的运动还会受到晶界、第二相粒子甚至溶质原子偏聚等多种因素的影响。

直接实验观察分析表明，滑移是晶体的两部分之间在切应力作用下沿着滑移面和滑移方向而发生的一种相对切变，切变量是原子间距的整数倍。滑移不会改变晶体的点阵类型，但会在晶体表面导致一系列的台阶状痕迹，正是这些大小分布很不均匀的微型台阶的综合效果导致了晶体的宏观变形。这也正是本实验中在经退火和电解抛光后常温微量变形的纯铁样品和纯铝片表面观察到的滑移带的实质。由于多晶体中各晶粒晶体学位向不同，故各晶粒内滑移带的位向不同。由于各晶粒的变形程度不同，故它们内部的滑移带密度亦不相同；其滑移

带越多越密，则表明该晶粒形变量越大。还可以看到同一个晶粒内几个滑移系参与了变形过程，表现为同一个变形晶粒内出现相互交叉的几组滑移带。

3) 孪生及其它不均匀冷变形形式

滑移是形变的主要形式，但不是唯一的。孪生即形变的另外一种重要形式，是晶体受力后以产生孪晶的方式而进行的一种纯切变过程。孪生也是通过位错运动来实现的，具体表现为通过部分位错横扫孪生面进行，也不会改变晶体的点阵类型。但不同于滑移，孪生会引起晶体取向的变化，孪生时的切变量是原子间距的一个分数值而不是其整数倍。已有数据表明，孪生所需的切应力要比滑移大许多倍。由于其滑移系较多，发生滑移相对容易，故一般情况下面心立方金属很少进行孪生。而密排六方金属如锌，由于其滑移系少，则主要靠孪生来进行形变。体心立方金属如 α -Fe，只有在冲击载荷下才进行孪生。除孪生外，扭折带和形变带也是常见的不均匀变形形式。

4) 冷变形程度对微观组织和性能的影响

首先，冷变形导致晶粒组织呈现方向性，且其程度随变形量的增大而增大。在形变前显微组织为等轴晶粒，经受较大程度的方向性形变后则导致晶粒沿受力方向伸展，变形程度越大则晶粒被拉得越长。当变形程度很大时，晶粒不但被拉长，晶粒内部还会被许多的滑移带分割成细的小块，晶界与滑移带分辨不清，呈纤维状组织。通过对本实验中冷变形后的一组纯铁金相样品以及冷变形黄铜未退火样品的光学显微镜观察，可以容易地证实这一点。而对于冷变形材料中晶体缺陷密度的增大和变化等的观测，光学显微镜是无能为力的；若确实必须进行观测，则需要电子显微镜及其它研究手段才行。冷变形导致的形变组织的形成等重要微观组织变化特征研究，则更超出了本实验的观测与讨论范围。

冷变形导致材料性能变化的一种突出表现为材料的硬度和强度增加，塑性和韧性降低。材料硬度随形变量的变化规律观测分析是本实验的重要内容。虽然本实验仅要求实验测量变形材料的硬度，但一般地，高的材料硬度对应于较高的材料强度。尤其对于钢铁材料，还可通过国家标准GB1172《黑色金属硬度及强度换算法》将所测硬度值换算为材料的强度值。

2. 冷变形材料的组织和性能在退火加热时的变化

1) 冷变形材料退火加热时的回复、再结晶和晶粒长大过程

冷变形金属处于高能量的不稳定状态，力求在适当的条件下过渡到无畸变能（形变储存能）的更稳定状态。在室温或远低于材料的再结晶温度的条件下，原子活动能力不足，冷变形状态的组织和性能可以长时间维持不变；退火加热则为上述向更稳定状态的过渡创造了外界条件，从而可能出现回复、再结晶和晶粒长大等组织变化及相应的性能变化过程。回复是在新的无畸变晶粒出现之前的退火过程。在回复阶段，光学显微镜下尚看不出冷变形晶粒组织形貌的明显变化，但通过点缺陷的运动和消失，位错的调整、对消、攀移，亚晶的长大、合并以及多边形化等方式导致变形储存能的部分释放，导致材料的宏观性能开始发生变化。

再结晶是在退火加热时无畸变晶粒在冷变形后的畸变基体中的生核和晶核长大的过程，

是一个显微组织彻底重新改组的过程（但不会导致晶体结构类型的改变），在光学显微镜下即可清楚的观测再结晶过程中显微组织的明显变化。退火加热时的再结晶阶段也是位错密度显著下降、储存能释放最快、材料宏观性能变化最激烈的阶段，可以一直进行到畸变基体被完全消耗掉为止。回复和再结晶导致材料硬度下降总量中，回复阶段仅约占1/5，再结晶阶段则高达约4/5。材料强度的变化亦与此类似。

再结晶完成之后，若再继续保温或再升高加热温度，都会导致晶粒尺寸的进一步增大。再结晶后的晶粒长大过程一般属于正常长大（随加热温度的升高或保温时间的延长而均匀地连续长大），此过程中晶粒尺寸随时间 t 的变化规律符合抛物线动力学方程：

$$d^2 = kt \quad (1)$$

式中 d 为平均晶粒截线长度（习惯上称为晶粒直径， μm ），其测量方法已见于本指导书中

实验四。 k 为一比例系数。 n 称为晶粒长大常数，其理论值等于2，但大多数材料晶粒长大

常数 n 的实验值均不精确等于2。

在某些情况下，再结晶完成后也可能发生晶粒异常长大（又称为二次再结晶），属不连续不均匀晶粒长大。本实验不涉及这类晶粒异常长大过程。

2) 冷形变材料退火加热后的组织

前已述及，在退火过程总的回复阶段，在光学显微镜下看不出冷变形组织形貌发生任何明显的变化。在再结晶阶段早期，可以见到纤维状畸变基体上不均匀分布的再结晶核心；

7 金属材料退火过程的组织和性能分析

计划学时：4学时

【实验目的】

1. 能够正确使用马弗炉，制备冷变形后不同退火温度的样品；
2. 正确制备不同退火时间的样品，测试其硬度，准确绘出硬度-退火温度曲线；
3. 根据实验结果，结合基础理论，对退火温度与材料性能之间的关系进行合理解释。

【实验原理】

退火是将工件加热到预定温度，保温一定的时间后缓慢冷却的金属热处理工艺。退火的目的在于：①改善或消除钢铁在铸造、锻压、轧制和焊接过程中所造成的各种组织缺陷以及残余应力，防止工件变形、开裂。②软化工件以便进行切削加工。③细化晶粒，改善组织以提高工件的机械性能。④为最终热处理（淬火、回火）作好组织准备。

金属或合金在冷变形过程中，除了外形及尺寸发生变化外，其内部组织也随着变化。在外力作用下，迫使变形金属内部的晶粒发生滑移、转动和破碎；晶粒的形状发生了变化，晶界沿变形方向伸长，晶粒破碎并被拉成纤维状；这样就使原来方位不同的等轴晶粒逐步向一致方向发展，形成了变形织构；其结果使金属产生了各向异性，同时由于加工硬化而使金属的强度升高，塑性降低，逐渐失去了继续承受冷塑性变形的能力。如果将这种冷变形后的金属加热，随着加热温度的升高，金属内部的原子活动能力急剧增大，通过原子的热运动，使金属内部组织发生变化，消除了内应力，降低了强度，提高了塑性，使其能够再承受冷的加工变形。

常用的退火工艺有：①完全退火。用以细化中、低碳钢经铸造、锻压和焊接后出现的力学性能不佳的粗大过热组织。将工件加热到铁素体全部转变为奥氏体的温度以上 $30\sim 50\text{C}^{\circ}$ ，保温一段时间，然后随炉缓慢冷却，在冷却过程中奥氏体再次发生转变，即可使钢的组织变细。②球化退火。用以降低工具钢和轴承钢锻压后的偏高硬度。将工件加热到钢开始形成奥氏体的温度以上 $20\sim 40\text{C}^{\circ}$ ，保温后缓慢冷却，在冷却过程中珠光体中的片层状渗碳体变为球状，从而降低了硬度。③等温退火。用以降低某些镍、铬含量较高的合金结构钢的高硬度，以进行切削加工。一般先以较快速度冷却到奥氏体最不稳定的温度，保温适当时间，奥氏体转变为托氏体或索氏体，硬度即可降低。④再结晶退火。用以消除金属线材、薄板在冷拔、冷轧过程中的硬化现象（硬度升高、塑性下降）。加热温度一般为钢开始形成奥氏体的温度以下 $50\sim 150\text{C}^{\circ}$ ，只有这样才能消除加工硬化效应使金属软化。⑤石墨化退火。用以使含有大量渗碳体的铸铁变成塑性良好的可锻铸铁。工艺操作是将铸件加热到 950C° 左右，保温一定时间后适当冷却，使渗碳体分解形成团絮状石墨。⑥扩散退火。用以使合金铸件化学成分均匀化，提高其使用性能。方法是在不发生熔化的前提下，

将铸件加热到尽可能高的温度，并长时间保温，待合金中各种元素扩散趋于均匀分布后缓冷。⑦去应力退火。用以消除钢铁铸件和焊接件的内应力。对于钢铁制品，加热后开始形成奥氏体的温度以下100~200C°，保温后在空气中冷却，即可消除内应力。

【实验材料/设备】

试样材料：材料为冷轧态 Q235 带钢，尺寸为 50mm×30mm×3mm，试验材料可根据具体情况由指导老师自行确定，砂纸（200#，400#，800#，1500#，2000#）若干。

试验主要设备：中温电阻炉两台；布氏硬度计两台。

【实验方法及步骤】

本试验采用改变退火温度和退火时间的方式，测试不同状态下试样的布氏硬度，5-6 名学生为 1 组。按表 1 中的热处理工艺条件由学生处理各试样。

表 1 退火工艺

编号	退火温度 (C°)	退火时间 (min)
A	200	5、10、15、20、30
B	300	5、10、15、20、30
C	400	5、10、15、20、30
D	500	5、10、15、20、30

- (1) 按表 1 中的工艺条件将试样进行热处理。
- (2) 学生依次对处理后的试样进行布氏硬度测试，并将测试结果绘制成曲线；测试结果为大组内共享。

【实验注意事项及安全操作规程】

- (1) 为了保证人身安全，学生在实验前应接受安全教育，学习实验室的安全规章制度。
- (2) 开启加热炉的炉门，装入或取出试样时；应确保加热炉处于断电状态，以免触电。
- (3) 应带上石棉手套用夹钳装入或取出试样，以免烫伤。
- (4) 试样加热时应尽量靠近热电偶端点附近，以保证热电偶测出的温度与试样温度基本一致。
- (5) 当控温仪表达达到预设温度时，开始计算保温时间。
- (6) 保温时要注意温度控制仪表是否正常，以免跑温或升温速率太慢；发现问题应及时向老师报告。

【相关技术规程、规范要求】

1、实验前完成预习报告。实验时，能够合理安排实验的步骤正确回答老师所提问题，实验仪器使用规范，实验操作准确无误。细致观察实验现象，正确诚实记录实验现象与实验结果。

2、实验报告书写规范，数据完整。处理实验数据时，正确分析并具有做出正确结论的能力。能正确地运用材料工程语言进行科学表达，独立撰写实验报告。试验报告具体要求为：

- (1) 画出各金属试样的热处理工艺曲线（注明加热温度、保温时间、冷却方式等）。
- (2) 画出硬度-温度曲线图及硬度-时间曲线图。
- (3) 分析退火温度和退火时间对 Q235 带钢硬度的影响规律，结合所学知识进行解释。
- (4) 若试验数据不理想，分析原因。

3、遵守实验室纪律和规范。若发生下述情况，可直接确认实践课成绩不及格：①实验项目缺勤；②严重违规操作。

思考题

- 1、原始材料Q235钢组织特点是什么，性能如何？
- 2、退火温度和退火时间对Q235带钢硬度的影响规律怎样，哪个影响较大？
- 3、请说明本试验所用布氏硬度计的操作步骤及注意事项。

8 金相显微镜的原理、结构及使用

(4 学时)

一、实验目的

1. 了解金相显微镜的结构及原理；
2. 学会正确操作金相显微镜；

二、实验内容

了解金相显微镜的结构, 思考各零件的性能和功用, 并使用金相显微镜观察和分析试样的显微组织。观察时注意对不同组织的显微形貌进行比较, 找出其差别。

三、实验仪器设备及消耗材料

- 1、德国 Leica 公司的 DMILM 金相显微镜 10 台。
- 2、金相试样 15 个, 取金相显微观察标准试样。

四、实验原理和方法

目前金相显微镜仍是研究金属显微组织的最基本的仪器之一。金相显微镜的种类和型式很多, 但基本原理大致相同。最常见的有台式、立式和卧式三大类。金相显微镜的构造通常由光学系统、照明系统和机械系统三大部分组成, 有的显微镜还附带有多种功能及摄影装置。目前, 已把显微镜与计算机及相关的分析系统相连, 能更方便、更快捷地进行金相分析研究工作。

1. 光学系统：

其主要构件是物镜和目镜, 它们主要起放大作用。并获得清晰的图像。物镜的优劣直接影响成像的质量。而目镜是将物镜放大的像再次放大。

2. 照明系统：

主要包括光源和照明器以及其它主要附件

(1) 光源的种类：

包括白炽灯(钨丝灯)、卤钨灯、碳弧灯、氙灯和水银灯等。常用的是白炽灯和氙灯, 一般白炽灯适应于作为中、小型显微镜上的光源使用, 电压为 6—12 伏, 功率 15—30 瓦。而氙灯通过瞬间脉冲高压点燃, 一般正常工作电压为 18 伏, 功率为 150 瓦, 适用于特殊功能的观察和摄影之用。一般大型金相显微镜常同时配有两种照明光源, 以适应普通观察和特殊情况的观察与摄影之用。

(2) 光源的照明方式：

主要有临界照明和科勒照明。散光照明和平行光照明适应于特殊情况使用。

- 1) 临界照明：光源的像聚焦在样品表面上, 虽然可得到很高的亮度, 但对光源本身亮度的均匀性要求很高。目前很少使用。
- 2) 科勒照明：特点是光源的一次像聚焦在孔径光栏上, 视场光栏和光源一次像同时聚焦在样品表面上, 提供了一个很均匀的照明场, 目前广泛使用。

- 3) 散光照明：特点是照明效率低，只适应投射型钨丝灯照明。
- 4) 平行光：照明的效果较差，主要用于暗场照明，适应于各类光源。

(3) 光路形式

按光路设计的形式，显微镜有直立式和倒立式两种，凡样品磨面向上，物镜向下的为直立式，而样品磨面向下，物镜向上的为倒立式。

(4) 孔径光阑和视场光阑

孔径光阑位于光源附近，用于调节入射光束的粗细，以改变图像的质量。缩小孔径光阑可减少球差和轴外像差，加大衬度，使图像清晰，但会使物镜的分辨率降低。视场光阑位于另一个支架上，调节视场光阑的大小可改变视域的大小，视场光阑愈小，图像衬度愈佳，观察时调至与目镜视域同样大小。

(5) 滤色片

用于吸收白光中不需要的部分，只让一定波长的光线通过，获得优良的图像。一般有黄色、绿色和蓝色等。

3. 机械系统

主要包括载物台，镜筒、调节螺丝和底座。

- (1) 载物台：用于放置金相样品。
- (2) 镜筒：用于联结物镜、目镜等部件。
- (3) 调节螺丝：有粗调和细调螺丝，用于图像的聚焦调节。
- (4) 底座：起支承镜体的作用。

五、实验步骤

- 1、实验前必须仔细阅读实验教程有关内容；
- 2、跟随实验指导教师讲解金相显微镜的构造、使用方法等，学生熟悉显微镜的构造及使用规程；
- 3、熟悉金相显微镜的放大倍数与数值孔径、鉴别能力之间的关系；
- 4、描绘观察到的显微组织。

金相显微镜是一种比较精密的仪器，使用时必须严格按照操作注意事项进行，具体操作步骤如下：

- (1) 熟悉显微镜的原理和结构，了解各零件的性能和功用；
- (2) 按观察要求，先在较低放大倍数下全面地观察，然后在较高放大倍数下详细地观察。
- (3) 移动载物台，对试样各部分组织进行观察，观察结束后切断电源，将金相显微镜复原。

一边观察，一边描绘观察到的显微组织。

六、实验报告要求

- 1 写出实验目的和实验内容，

- 2 叙述金相显微镜成像原理、光路图、构造和使用注意事项,
- 3 讨论影响金相显微镜分辨率的因素,
- 4 显微组织图。

七、实验注意事项

- 1 不能用手触摸目镜、物镜镜头。
- 2 不能用手触摸金相试样的观察面、要保持干净, 观察不同部位组织时, 可以平推载物台, 不要挪动试样, 以免划伤表面。
- 3 操作要细心, 不得有粗暴和剧烈的动作, 调焦距时要慢慢上升载物台, 使试样接近物镜, 但不要碰到物镜, 以免磨损物镜。
- 4 使用中出现故障和问题, 立即报告老师处理。
- 5 严禁将实验室的物品带出, 不经指导教师允许, 不得更改各个配件的安放位置。
- 6 遵守课堂纪律, 确保注意实验设备的安全使用及人身安全。
- 7 使用完毕后, 把显微镜恢复到使用前的状态, 并罩好显微镜, 方可离开实验室。

八、思考题

1. 金相显微镜使用时应注意些什么问题?
2. 怎样操作才能避免镜头被损坏?

9 合金凝固组织的观察与分析

(4 学时)

一、实验目的

- 1、能够结合相图，准确分析常见几种类型的二元合金的结晶过程及组织形成的先后顺序、形貌特征及原因；
- 2、能够总结出分析凝固组织的简单步骤。

二、实验原理

图 1 为一般共晶型的 Pb-Sn 合金相图。其中 AEB 线为液相线，ACEDB 线为固相线，A 点为铅的熔点（327C°），B 点为锡的熔点（232C°）。相图中有 L、 α 、 β 三种相，形成三个单相区。L 代表液相，处于液相线以上。 α 是 Sn 溶解在 Pb 中所形成的固溶体，位于靠近纯组元 Pb 的封闭区域内。 β 是 Pb 溶解在 Sn 中所形成的固溶体，位于靠近纯组元 Sn 的封闭区域内。在每两个单相区之间，共形成了三个两相区，即 L+ α 、L+ β 和 α + β 。

Sn/%

图 1 Pb-Sn 二元合金相图

相图中的水平线 CED 称为共晶线。在水平线对应的温度（183C°）下，E 点成分的液相将同时结晶出 C 点成分的 α 固溶体和 D 点成分的 β 固溶体： $L_E \rightleftharpoons (\alpha_C + \beta_D)$ 。这种在一定温度下，由一定成分的液相同时结晶出两个成分和结构都不相同的新固相的转变过程称为共晶转变或共晶反应。共晶反应的产物即两相的机械混合物称为共晶体或共晶组织。发生共晶反应的温度称为共晶温度，代表共晶温度和共晶成分的点称为共晶点，具有共晶成分的合金称为共晶合金。在共晶线上，凡成分位于共晶点左侧的合金称为亚共晶合金，位于共晶点右侧的合金称为过共晶合金。凡具有共晶线成分的合金液体冷却到共晶温度时都将发生共晶反应。发生共晶反应时，L、 α 、 β 三个相平衡共存，它们的成分固定，但各自的重量在不断变化。因此，水平线 CED 是一个三相区。

相图中的 CF 线和 DG 线分别为 Sn 在 Pb 中和 Pb 在 Sn 中的溶解度曲线（即饱和浓度线），称为固溶线。可以看出，随温度降低，固溶体的溶解度下降。

2、典型合金的结晶过程

(1) 含 Sn 量小于 C 点成分合金的结晶过程（以合金 I 为例）

由图 1 可见，该合金液体冷却时，在 2 点以前为匀晶转变，结晶出单相 α 固溶体，这种从液相中结晶出来的固相称为一次相或初生相。匀晶转变完成后，在 2、3 点之间，为单相 α 固溶体冷却，合金组织不发生变化。温度降到 3 点以下， α 固溶体被 Sn 过饱和，由于晶格不稳，便出现第二相— β 相，显然，这是一种固态相变。由已有固相析出（相变过程也称为析出）的新固相称为二次相或次生相。形成二次相的过程称为二次析出。二次 β 呈细粒状，记为 β_{II} 。随温度下降， α 相的成分沿 CF 线变化， β_{II} 的成分沿 DG 线变化， β_{II}

的相对重量增加，室温下 β_{II} 的相对重量百分比为： $Q_{\beta_{II}} = \frac{FG}{FG} \times 100\%$ 。合金 I 的室温组织为 $\alpha + \beta_{II}$ 。图 2 为其冷却曲线和组织转变示意图。

成分大于 D 点合金的结晶过程与合金 I 相似，其室温组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

图 2 合金 I 的冷却曲线及组织转变示意图 图 3 合金 II 的冷却曲线及组织转变示意图

(2) 共晶合金的结晶过程 (合金 II)

该合金液体冷却到 E 点 (即共晶点) 时，同时被 Pb 和 Sn 饱和，并发生共晶反应： $L_E \xrightarrow{183^\circ C} (\alpha_C + \beta_D)$ ，析出成分为 C 的 α 和成分为 D 的 β 。反应终了时，获得 $\alpha + \beta$ 的共晶组织。

从成分均匀的液相同时结晶出两个成分差异很大的固相，必然要有元素的扩散。假设首先析出富铅的 α 相晶核，随着它的长大，必然导致其周围液体贫铅而富锡，从而有利于 β 相的形核，而 β 相的长大又促进了 α 相的形核。就这样，两相相间形核、互相促进，因而共晶组织较细，呈片、针、棒或点球等形状。共晶组织中的相称为共晶相，如共晶 α 、共晶 β 。根据杠杆定律，可求出共晶反应刚结束时两相的相对重量百分比为：

$$Q_{\alpha} = \frac{CD}{97.5 - 19.2} \times 100\% = 45.5\% \quad Q_{\beta} = 100\% - Q_{\alpha} = 100\% - 45.5\% = 54.6\%$$

(注意：此时用的是 $\alpha + \beta$ 两相区的上沿，而不是三相区)。

共晶转变结束后，随温度继续下降， α 和 β 的成分分别沿 CF 和 DG 线变化，即从共晶 α 中析出 β_{II} ，从共晶 β 中析出 α_{II} ，由于共晶组织细， α_{II} 与共晶 α 结合， β_{II} 与共晶 β 结合，使得二次相不易分辨，因而最终的室温组织仍为 $(\alpha + \beta)$ 共晶体。共晶合金的冷却曲线和组织转变过程如图 3 所示。

(3) 亚共晶合金的结晶过程 (以合金 III 为例) (略)

图 4 为亚共晶合金的冷却曲线及组织转变示意图。

图 4 合金 III 的冷却曲线及组织转变示意图

(4) 过共晶合金的结晶过程 (以合金 IV 为例) 过共晶合金的结晶过程与亚共晶合金相似，不同的是一次相为 β ，二次相为 α 。其室温组织为 $\beta + (\alpha + \beta) + \alpha_{II}$ 。

三、实验仪器及耗材

【实验设备/仪器/装置】

- (1) 箱式加热炉及温度控制装置 2 套。
- (2) 钢模 3 个 (壁厚 10mm 的 4 个)，所有模子的内腔尺寸均为 $\phi 25\text{mm} \times 70\text{mm}$ 。
- (3) 坩埚 3 个 (容积约 50cm^3 ，工作温度 1000°C)。
- (4) 台钳 2 部，手工锯 2 把，板锉 2 把，钢夹钳 1 把。
- (5) 金相式样切割机。
- (6) 显微镜。

【实验材料/试样】

- (1) 工业铅砂、锡粒。
- (2) 石棉手套 2 双。
- (3) 400、500、600、800 号的砂纸各一张。
- (4) 化学抛光侵蚀剂 (30mlHCl+10mlH₂O₂+60mlH₂O)
- (5) 棉花。

四、实验步骤及方法

六位学生为 1 组。按下表 1 中的合金成分各浇注 1 个铸锭。

表 1 浇注样品

编号	铸模材质	浇注温度 (C°)
1	70%Pb+30%Sn	380
2	38.1%Pb+61.9%Sn	380
3	20%Pb+80%Sn	380

(1) 将装有合金配料的坩埚放入 380C°的箱式加热炉内 (注意：应确保加热炉处于断电状态，以免触电并且应带上石棉手套用夹钳装入或取出坩埚，以免烫伤)，坩埚之间要有适当的间隙。

(2) 所有铸模必须清洁、干燥，以免浇注时液态金属飞溅伤人。

(3) 待坩埚内的合金料熔化、达到浇注温度且均匀后，用夹钳平稳地将坩埚从加热炉内取出；拨开铝液面上的浮渣；将铝液缓慢、匀速地按表 1 设计的条件对应注入铸模内，不能断续、停歇；待模内金属液凝固、冷却后脱模。

(4) 将铸锭的底部和侧面中部打上编号。

(5) 用台钳将铸锭的底部夹住，夹持部分长约 20mm；用手工锯沿铸锭中心线将其锯切至离底面 25mm 处；在纵向锯缝的根部，沿垂直于铸锭中心线方向，将铸锭横向锯断成 3 截，并以编号的形式标识试样的条件。

(6) 将有编号的两块试样的锯切面用锉刀锉平，再用砂纸将其磨平 (方法与磨金相试样一致)。

(7) 将磨好的试样冲洗干净，干燥。

(8) 将试样的样面向上放入浸蚀剂中 (样面应全部浸没在浸蚀剂中)，应在抽风橱中进行；注意防止浸蚀剂溅到身上。用棉花轻轻擦拭样面，直至组织显现。

(9) 将试样漂洗干净，干燥。

五、实验报告要求

对比观察各个铸锭的组织特征，绘出组织示意图，注意与二元合金相图联系，并阐述结晶过程及组织形成的先后顺序、形貌特征及原因。

物理化学实验

实验 1 燃烧热的测定

计划学时：4 学时

一、实验目的

- 1、学会用氧弹量热计测定有机物燃烧热的方法。
- 2、明确燃烧热的定义，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别。
- 3、掌握用雷诺法和公式法校正温差的两种方法。
- 4、掌握压片技术，熟悉高压钢瓶的使用方法，会用精密电子温差测量仪测定温度的改变值。

二、实验原理

燃烧热的测定，除了有其实用价值外，还可用来求算化合物的生成热、化学反应的反应热和键能等。

有机物的燃烧热是指1摩尔的有机物在恒温下完全燃烧时所放出的热量，通常称燃烧热。所谓的完全燃烧是指将该化合物中C变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，S变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，N变为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，Cl变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ ，金属都成为游离状态。

恒容条件下测得的燃烧热称为恒容燃烧热 (Q_V)，恒压条件下测得的燃烧热称为恒压燃烧热 (Q_P)。若反应中各气体可视为理想气体，根据热力学推导，对于一摩尔物质的恒容燃烧热 ($Q_{V,m}$) 和恒压燃烧热 ($Q_{P,m}$) 之间满足以下关系式：

$$Q_{P,m} = Q_{V,m} + \sum \nu_{B(g)} \times RT$$

恒容燃烧热通常是用氧弹式量热计测定的。在氧弹式量热计中，被测物在高压氧气的助燃下，充分燃烧放出热量，同时点火丝燃烧、燃烧过程生成的少量 HNO_3 也放出热量。即整个过程放出的热量为：

$$m \cdot q_V + wq + Q_{\text{HNO}_3}$$

式中： m ：被测物质量，g；

q_V ：每克被测物在恒容条件下的燃烧热，J/g；

w ：烧掉的点火丝的质量，g；

q ：每克点火丝燃烧产生的热量，J/g；

Q_{HNO_3} ：生成 HNO_3 产生的热量， $Q_{\text{HNO}_3} = 5.98 \times V_{\text{NaOH}}$ ， V_{NaOH} 为滴定生成硝酸所消耗0.1000mol/L NaOH的毫升数。

放出的热量一部分使内筒中水温度升高，另一部分使量热计（氧弹、搅拌器）温度升高。假定体系绝热良好，则有：

$$m \cdot q_V + wq + Q_{\text{HNO}_3} = V\rho c\Delta T + K\Delta T$$

式中： V ：内筒中水的体积，ml；
 ρ ：水的密度，g/ml；
 c ：水的比热，J/g.K；
 K ：量热计体系总热容，J/K；
 q ：每克点火丝燃烧产生的热量，J/g；
 ΔT ：燃烧前后体系温度的变化，K。

所以，如果已知 m 、 w 、 q 、 V 、 ρ 、 c 、 K 、 ΔT ，即可计算 q_V ，同时也可计算 $Q_{V,m}$ 及 $Q_{p,m}$ 。

量热计体系总热容 K 一般是通过燃烧热已知的苯甲酸 ($q_V=26460 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) 进行标定的。

为了保证样品燃烧完全，氧弹中必须充足高压氧气。因此要求氧弹密封、耐高压、耐腐蚀。同时，粉末样品必须压成片状，以免冲气时冲散样品使燃烧不完全，而引起实验误差。完全燃烧是实验成功的第一步，第二步还必须使燃烧后放出的热量不散失，不与周围环境发生热交换，全部传递给量热计本身和其中的盛水，使量热计和水的温度升高。为了减少量热计与环境的热交换，量热计放在一恒温的套壳中，故称环境恒温或外壳恒温量热计。量热计须高度抛光，也是为了减少热辐射。量热计和套壳中间有一层挡屏，以减少空气的对流。虽然如此，热漏还是无法避免，因此燃烧前后温度变化的测量值必须经过雷诺作图法校正或公式法校正。称适量待测物质，使燃烧后水温升高 $1.5\text{-}2.0\text{C}^\circ$ ，预先调节水温低于环境温度 $0.5\text{-}1.0\text{C}^\circ$ ，

三、仪器试剂

氧弹热量计	1套
精密电子温差测量仪	1台
氧气钢瓶	1个
万用电表	1个
氧气减压阀	1个
台秤	1台
压片机	1台
容量瓶(1000mL, 500mL)各	1个
苯甲酸(分析纯)；萘(分析纯)；点火丝	

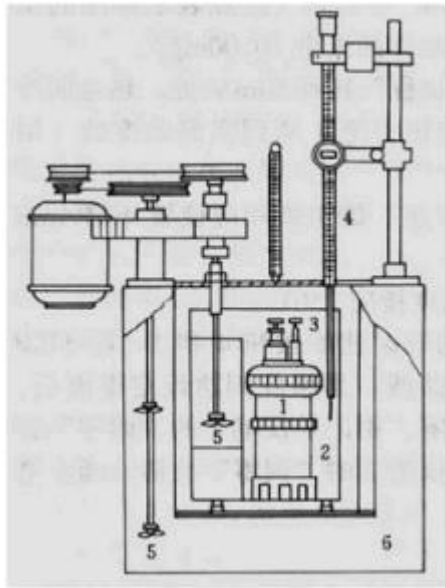
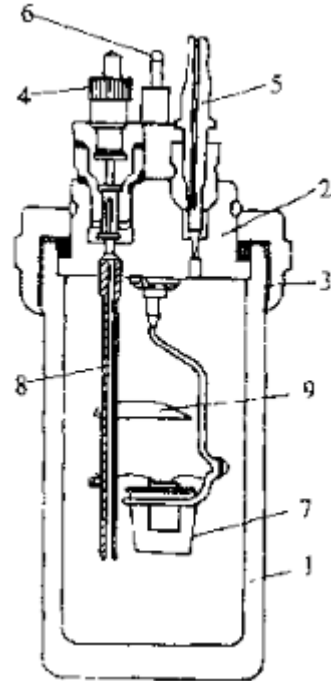


图 1 氧弹量热计构造示意图

- 1、氧弹
- 2、内水桶（量热容器）
- 3、电极
- 4、温度计
- 5、搅拌器
- 6、恒温外套



2 氧弹构造示意图

- 1 - 厚壁圆筒；2 - 弹盖
- 3 - 螺帽；4 - 进气孔
- 5 - 排气孔；6 - 电极
- 8 - 电极（也是进气管）

四、实验步骤

1、用已知燃烧热的物质（苯甲酸）测定量热计体系的热容K

(1) 压片

用台秤粗称取0.9g~1.1g的苯甲酸，在压片机上压成圆片。压片应有适当的硬度，但又不能压得太紧，压得太紧则点火时不易全部燃烧；也不宜压得太松，压得太松则易碎、易脱落。将压片制成的样品放在干净的滤纸上轻轻抖动，小心除掉有污染和易脱落部分，然后在分析天平上精确称量（精确到0.0001g）。

(2) 装氧弹

取一段已知重量的点火丝（如8~10 cm的镍铬点火丝），将氧弹盖取下放在专用的弹头座上，用滤纸擦净电极及不锈钢坩埚。先放好坩埚，然后用镊子将样品放在坩埚正中央。将准备好的燃烧丝两端固定在电极上，注意与试样保持良好的接触，但不能接触到坩埚，以免短路，引起点火失败。然后在氧弹内加入10ml蒸馏水，小心旋紧氧弹盖。用万用表检查两电极间的电阻值，一般不应大于20Ω。

(3) 充氧气

充气前先用扳手轻轻拧紧氧弹上的放气阀。用手拧掉氧弹上的充气阀螺丝，将氧气钢瓶上的充气管螺丝拧入充气阀，用扳手轻轻拧紧。检查氧气钢瓶上的减压阀，使其处于关

4		14		24	
5		15		25	
6		16		26	
7		17		27	
8		18		28	
9		19		29	
10		20		30	

2、数据处理

(1) 温差校正 (温差校正可以用雷诺法校正, 也可用公式法校正)

a 用雷诺法校正温差

具体方法为: 将燃烧前后观察所得的一系列水温和时间关系作图, 连成FHDG折线, 见图1所示。

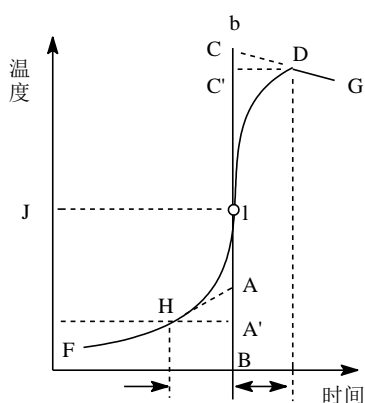


图 1 绝热一般时的雷诺图

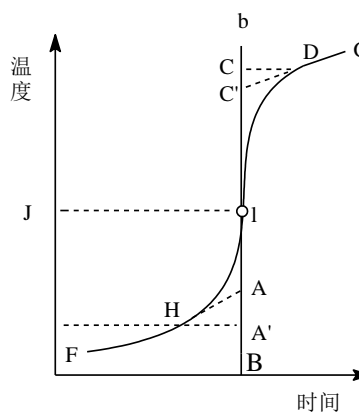


图 2 绝热良好时的雷诺图

诺图

图1中H相当于开始燃烧之点, D为观察到的最高温度读数点, 令 $J = \frac{T_H + T_D}{2}$, 过J作一平行线JI交折线于I, 过I点作垂线ab, 然后将FH线和GD线外延交ab于A、C两点。A点与C点所表示的温度差即为欲求温度的升高 ΔT 。图中AA'为开始燃烧到温度上升至室温这一段 Δt_1 内, 由环境辐射和搅拌引进的能量而造成量热计温度的升高, 必须扣除。CC'为温度由室温升高到最高点D这一段时间 Δt_2 内量热计向环境辐射出能量而造成量热计温度的降低, 因此需要添加。由此可见, AC两点的温度差较客观地表示了由于样品燃烧促使温度升高的数值。当量热计的绝热情况良好, 热漏小, 而搅拌器功率大, 不断引进的能量使得曲线不出现极高温点, 这种情况下 ΔT 仍然可以按照同法校正, 如图2所示。

b 用公式法校正温差

$$\Delta T = T_{\text{高}} - T_{\text{低}} + \Delta T_{\text{校}}$$

式中: $T_{\text{高}}$ 为点火后, 量热计达到最高温度后, 开始下降的第一个读数;

$T_{\text{低}}$ 为点火前读得量热计的最低温度;

$$\Delta T_{\text{校}} \text{ 为温度校正值, } \Delta T_{\text{校}} = \frac{V + V_1}{2} \times m + V_1 \times r$$

式中: V 为点火前, 每半分钟量热计的平均温度变化;

V_1 为样品燃烧使量热计温度达最高而开始下降后，每半分钟的平均温度变化；
 m 点火后，温度上升很快（大于每半分钟 0.3°C ）的半分钟间隔数，
 r 为点火后，温度上升较慢的半分钟间隔数。

其计算方法如下例：

序号	温度/ $^\circ\text{C}$	序号	温度/ $^\circ\text{C}$	序号	温度/ $^\circ\text{C}$
0	2.283	点火		21	4.525($T_{\text{高}}$)
1	2.285	11	2.51	22	4.524
2	2.287	12	3.5	23	4.523
3	2.290	13	4.1	24	4.521
4	2.291	14	4.31	25	4.520
5	2.293	15	4.43	26	4.518
6	2.295	16	4.503	27	4.517
7	2.294	17	4.520	28	4.515
8	2.300	18	4.525	29	4.514
9	2.301	19	4.527	30	4.512
10	2.304($T_{\text{低}}$)	20	4.528	31	4.510

由以上数据可知： $V = \frac{2.283 - 2.304}{2} = -0.0021^\circ\text{C}$

$$V_1 = \frac{4.525 - 4.510}{10} = 0.0015^\circ\text{C}$$

$$m = 3, r = 9$$

$$\Delta T_{\text{校}} = \frac{V + V_1}{2} \times m + V_1 \times r = \frac{-0.0021 + 0.0015}{2} \times 3 + 0.0015 \times 9 = 0.013$$

$^\circ\text{C}$

$$\Delta T = T_{\text{高}} - T_{\text{低}} + \Delta T_{\text{校}} = 4.525 - 2.304 + 0.013 = 2.234^\circ\text{C}$$

- (2) 利用苯甲酸数据计算量热计体系热容值 K

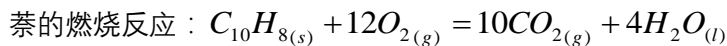
$$K = \frac{m \cdot q_V + wq + Q_{\text{HNO}_3}}{\Delta T} - V\rho c$$

- (3) 利用萘数据计算萘的恒容燃烧热 q_V 、 $Q_{V,m}$

$$q_V = \frac{(V\rho c + K)\Delta T - wq - Q_{\text{HNO}_3}}{m}, \text{ J/g}$$

$$Q_{V,m} = q_V \times M_{\text{萘}}, M_{\text{萘}} \text{ 为萘的分子量, g/mol}$$

- (4) 利用萘的摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$ ，计算萘的摩尔恒压燃烧热 $Q_{P,m}$



$$Q_{P,m} = Q_{V,m} + \sum \nu_{B(g)} \times RT$$

六、注意事项

- (1) 试样在氧弹中燃烧产生的压力可达14MPa。因此在使用后应将氧弹内部擦干净，以免

引起弹壁腐蚀，减少其强度。

(2) 氧弹、量热容器、搅拌器在使用完毕后，应用干布擦去水迹，保持表面清洁干燥。

(3) 氧气遇油脂会爆炸。因此氧气减压器、氧弹以及氧气通过的各个部件，各连接部分不允许有油污，更不允许使用润滑油。如发现油垢，应用乙醚或其它有机溶剂清洗干净。

(4) 坩埚在每次使用后，必须清洗和除去碳化物，并用纱布清除粘着的污点。

七、思考题

(1) 固体样品为什么要压成片状?如何测定液体样品的燃烧热?

(2) 根据误差分析，指出本实验的最大测量误差所在。

(3) 如何用萘的燃烧热数据来计算萘的标准生成热?

附文献值：点火丝燃烧热值：镍铬丝为 $3242 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $1.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；铁丝为 $6694 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $2.9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-1}$

苯甲酸燃烧热值为： $26460 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，萘燃烧热值为： $40205 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ （测定条件： 20°C 、 P^θ ）

实验 2 温度对原电池电动势的影响

计划学时：4 学时

【实验目的】

- 1.了解可逆电池、可逆电极，标准电极，标准电池，电动势测定的应用；
- 2.熟悉对消法测原电池电动势的原理，电位差计的操作方法；
- 3.掌握温度系数的测量。

【实验原理】

电动势的测量在物理化学研究中有重要的意义和广泛的应用。在恒温恒压可逆条件下，电池反应的吉布斯自由能的改变值等于对外所作的最大非体积功，如果非体积功只有电功一种，则

$$(\Delta_r G)_{T,p} = -nEF$$

1.对消法测电动势的原理

然而，电池电动势不能直接用伏特计来测量。因为电池与伏特计连接后必须有适量的电流流过，才能使伏特计显示，这时的电池已不是可逆电池。有电流通过，就会在电极上发生极化，使电极偏离平衡状态。另外，电池本身有内阻，所以伏特计所量得的仅仅是不可逆电池的端电压。测量电池电动势只能在没有电流通过电池的情况下进行，因此需用对消法(又叫补偿法)来测定电动势。对消法的原理是在待测电池上并联一个大小相等、方向相反的外加电势差，这样待测电池中没有电流通过，外加电势差的大小即等于待测电池的电动势。对消法测电动势常用的仪器为电位差计，其简单原理如图 1 所示。电位差计由三个回路组成：工作电流回路、标准回路和测量回路。

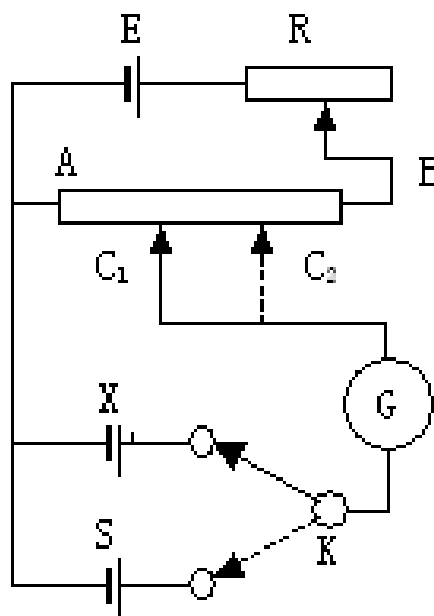


图 1 对消法测定原理图

(1)工作电流回路

AB 为均匀滑线电阻，通过可变电阻 R 及工作电源 E 构成回路，其作用是调节可变电阻 R，使流过回路的电流成为某一定值。这样 AB 上有一定的电位降产生。工作电源 E 可用蓄电池或稳压电源，其输出电压必须大于待测电池的电动势。

(2)标准回路

S 为电动势精确已知的标准电池，C 是可在 AB 上移动的接触点，K 是双向开关，KC 间有一灵敏度很高的检流计 G。当 K 扳向 S 一方时，AC1GS 回路的作用是校准工作回路，以确定 AB 上的电位降。如标准电池 S 的电动势为 1.01865V，则先将 C 点移动到 AB 上标记 1.01865V 的 C1 处，迅速调节 R 直至 G 中无电流通过。这时 S 的电动势与 AC1 之间的电位降与 AC1 间的电位降大小相等、方向相反而对消。

(3)测量回路

当双向开关 K 换向 X 的一方时，用 AC2GX 回路根据校正好的 AB 上的电位降来测量未知电池的电动势。在保持校准工作电流不变的情况下，在 AB 上迅速移动到 C2 点，使 G 中无电流通过，这时 X 的电动势与 AC1 间的电位的电位降大小相等，方向相反而对消，于是 C2 点所标记的电位降为 X 的电动势。由于使用过程中工作电池的电压会有所变化，要求每次测量前均需重新校准工作回路的电流。

2.电极电势的测定原理

可逆电池的电动势是正、负两电极的电势差。设正极电势为 φ_+ ，负极电势为 φ_- ，有

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

以丹尼尔电池为例： $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a_1)||\text{Cu}^{2+}(a_2)|\text{Cu}$

$$\varphi_- = \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

负极反应： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

正极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

$$\varphi_+ = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

电池反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

式中 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 、 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 分别为锌电极和铜电极的标准电极电势。 E^\ominus 为溶液中锌离子的活度 $a(\text{Zn}^{2+})$ 和铜离子的活度 $a(\text{Cu}^{2+})$ 均等于 1 时的电池电动势。

在电化学中，电极电势的绝对值至今还无法测定。通常规定标准氢电极(即氢气为 101325Pa 下的理想气体、溶液中 $a(\text{H}^+) = 1$)的电极电势为零。将待测电极与标准电极组成电池，所测电池的电动势为该被测电极的电极电势。由于氢电极制备及使用不方便等缺点，一

般常用另外一些制备工艺简单、易于复制、电势稳定的电极作为参比电极来代替氢电极。常用的有甘汞电极和氯化银电极等，这些电极与标准氢电极比较而得到的电势已精确测定。本实验要求制备锌电极、银电极，然后用饱和甘汞电极作参比电极，测量两个电极的电极电势及温度系数。

【仪器与试剂】

1. 仪器

精密电位差计（包括稳压电源、电位差计）；

半电池管 3 个；饱和甘汞电极 1 支、锌电极 1 支、氯化银电极 1 支；

10ml 小烧杯 5 个，500ml 大烧杯 1 个；弹簧夹、抛光砂纸、导线、橡胶塞。

2. 实验药品

$0.2\text{mol}/\text{dm}^{-3}\text{ZnSO}_4$ 、 $0.2\text{mol}/\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 、饱和盐酸亚汞溶液。

【实验操作步骤】

1. 电极制备

(1) 锌电极

用抛光砂纸将锌电极表面打磨光滑，然后用蒸馏水冲洗，用滤纸擦干，再浸入饱和硝酸亚汞溶液中 3—5 秒，取出后用滤纸擦拭锌电极，使锌电极表面有一层均匀的汞齐，再用蒸馏水洗净（注意：汞盐有毒，用过的滤纸应投入指定的容器中，容器中应有水淹没滤纸，切勿随便乱丢）。

2. $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(0.1\text{mol}/\text{dm}^{-3})$ 半电池的制作和测定

(1) $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(0.1\text{mol}/\text{dm}^{-3})$ 半电池的制作

按照 1 : 1 的比例配制取 ZnSO_4 和 KCl 混合溶液，取少量溶液慢慢倒入半电池管少许，洗涤两次后，倒入适量溶液，立即把 D 处夹紧。然后放入半电池，检查管内有无气泡以及溶液是否从管内流出。

(2) 电动势的测定

1) 参看电位差计的使用说明书，看懂电位差计的使用方法，并接好测量线路。

2) 测量下列电池的电动势值：

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(0.1\text{mol}/\text{dm}^{-3})||\text{饱和甘汞电极}$ 电池电动势的测定：

把 Zn 半电极以及饱和甘汞电极插入溶液中，用导线将这两个电极分别与电位差计的负极和正极相连，然后读 3 次电位差值，每次读数时都要把两个半电池提出溶液再放回才读。

3. $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(0.1\text{mol}/\text{dm}^{-3}), \text{KCl}(0.1\text{mol}/\text{dm}^{-3})|\text{AgCl}|\text{Ag}$ 电池的制作和测定

(1) 电池的制作:

按照 1 : 1 的比例配制取 ZnSO_4 和 KCl 混合溶液，取少量溶液慢慢倒入半电池管少许，洗涤两次后，倒入适量溶液，电极浸没约 2/3，以避免组装时正负极短路，制作的电池如

图所示。

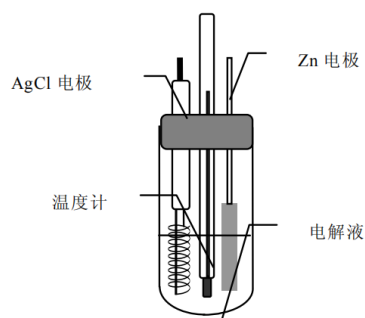


图 1 Zn-AgCl 电池
Fig. 1 Zn-AgCl battery

(2)测定不同温度下的电动势. 将电池固定在恒温水浴中, 待温度稳定后用 SDC- II 数字电位差综合测试仪测定电动势, 读 3 次电位差数值, 每次读数时都要把两个半电池提出溶液再放回才读。

改变温度, 每隔 5 C°测定一组数据, 温度在 25-55 C°范围内, 测量不同温度下的电动势。

【实验数据处理】

1、锌电极电势计算

2、列出不同温度下的电动势。

温度	电池电动势			\bar{E}
25C°				
30C°				
35C°				
40C°				
45C°				
50C°				
55C°				

3、以电动势 E 为纵坐标, 温度 T 为横坐标, 绘制 E-T 曲线。

4、计算 $Zn|ZnSO_4(0.1 \text{ mol/dm}^{-3}), KCl(0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|AgCl|Ag$ 电池 45 C°时的 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

【注意事项】

1. 半电池管和小烧杯必须清洗干净。
2. 避免电极短路。

实验3 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定

计划学时：4 学时

乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定是物理化学实验中一个综合性实验，对于材料类专业学生，本实验是一个基础性实验。本实验要求学生使用电导率仪，独立完成实验数据分析，通过数据分析作图，从而得出结论。

【实验目的】

- (1) 了解测定化学反应速率常数的一种物理方法——电导法。
- (2) 解二级反应的特点，学会用图解法求二级反应的速率常数。
- (3) 掌握电导率仪和控温仪使用方法。

【实验原理】

1. 基本的概念

1) 反应速率 (rate of reaction)

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为：

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} & \left(\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \right) \\ &= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B / V}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \end{aligned} \quad (1)$$

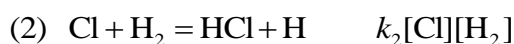
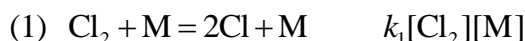
2) 速率方程(rate equation of chemical reaction)

速率方程又称动力学方程。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系或浓度等参数与时间的关系。速率方程可表示为微分式或积分式。

3) 质量作用定律 (law of mass action)

对于基元反应，反应速率与反应物浓度的幂乘积成正比。幂指数就是基元反应方程中各反应物的系数。这就是质量作用定律，它只适用于基元反应。

例如：基元反应 反应速率 r



4) 总反应

我们通常所写的化学方程式只代表反应的化学计量式，而并不代表反应的真实历程。如

如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为总包反应或总反应。

例如，下列反应为总包反应：



5) 反应级数 (order of reaction)

速率方程中各反应物浓度项上的指数称为该反应物的级数；

所有浓度项指数的代数和称为该反应的总级数，通常用 n 表示。 n 的大小表明浓度对反应速率影响的大小。

反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数，反应级数是由实验测试。

6) 反应的速率系数 (rate coefficient of reaction)

速率方程中的比例系数 k 称为反应的速率系数，以前称为速率常数，现改为速率系数更确切。

k 的物理意义是当反应物的浓度均为单位浓度时 k 等于反应速率，因此它的数值与反应物的浓度无关。在催化剂等其它条件确定时， k 的数值仅是温度的函数。 k 的单位随着反应级数的不同而不同。

7) 电导 (electric conductance)

电导 G 是电阻的倒数，单位为 Ω^{-1} 或 S。

$$G = \frac{1}{R}, \quad R = \frac{U}{I}, \quad G = \frac{I}{U}$$

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比

$$G = K \frac{S}{L}$$

比例系数 K 称为电导率

2. 二级反应

对于二级反应： $A+B \rightarrow$ 产物，如果A，B两物质起始浓度相同，均为 a ，则反应速率的表示式为

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (2)$$

式中 x 为时间 t 反应物消耗掉的摩尔数，上式定积分得：

$$k = \frac{1}{ta} \cdot \frac{x}{(a-x)} \quad (3)$$

以 $\frac{x}{a-x} \sim t$ 作图若所得为直线，证明是二级反应。并可以从直线的斜率求出 k 。

所以在反应进行过程中，只要能够测出反应物或产物的浓度，即可求得该反应的速率常数。

3. 乙酸乙酯皂化反应

本实验体系中， OH^- 和 CH_3COO^- 的浓度变化对电导率的影响较大，由于 OH^- 的迁移率是 CH_3COO^- 的 5 倍，所以溶液的电导率随着 OH^- 的消耗而逐渐降低。根据溶液的电导率与电解质的浓度成正比关系，在一定的浓度范围内，可以认为体系电导率的减小量与 CH_3COONa 的浓度 x 的增加量成正比。

乙酸乙酯皂化反应是二级反应，其反应式为：



OH^- 电导率大， CH_3COO^- 电导率小。因此，在反应进行过程中，电导率大的 OH^- 逐渐为电导率小的 CH_3COO^- 所取代，溶液电导率有显著降低。对稀溶液而言，强电解质的电导率 κ 与其浓度成正比，而且溶液的总电导率就等于组成该溶液的电解质电导率之和。如果乙酸乙酯皂化在稀溶液下反应就存在如下关系式：

$$\kappa_0 = A_1 a \quad (4)$$

$$\kappa_\infty = A_2 a \quad (5)$$

$$\kappa_t = A_1(a-x) + A_2 x \quad (6)$$

A_1 、 A_2 是与温度、电解质性质，溶剂等因素有关的比例常数， κ_0 、 κ_∞ 分别为反应开始和终了时溶液的总电导率。 κ_t 为时间 t 时溶液的总电导率。由(4)，(5)，(6)三式可得：

$$x = \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \right) \cdot a$$

代入(3)式得：

$$k = \frac{1}{t \cdot a} \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} \right) \quad (7)$$

重新排列即得：

$$\kappa_t = \frac{1}{ak} \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty$$

因此，以 $\kappa_t \sim \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 作图为一一直线即为二级反应，由直线的斜率即可求出 k 。

【仪器与试剂】

电导率仪	1 台	铂黑电极	1 支
10ml 移液管	2 支	25ml 移液管	1 支
恒温槽	1 台	大试管（带试管塞，能放入电极）	5 支
氢氧化钠溶液（ $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ）	100ml	乙酸乙酯溶液（ $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ ）	100ml
蒸馏水	100ml		

【实验步骤】

- 1、安装调节好电导率仪；
- 2、调节恒温槽的温度在 25C°；
- 3、在 1-3 号大试管中，依次倒入约 25mL 蒸馏水、25mL 约 2×10^{-2} mol/L 的氢氧化钠溶液和 25mL 约 2×10^{-2} mol/L 乙酸乙酯溶液，塞紧试管口，并置于恒温槽中恒温 5min；
- 4、 K_0 的测定：
从 1 号和 2 号试管中，分别准确移取 10mL 蒸馏水和 10mL 氢氧化钠溶液注入 4 号试管中摇匀，至于恒温槽中恒温，插入电导池，测定其电导率 K_0 ；
- 5、 K_t 的测定：
从 2 号试管中准确移取 10mL 氢氧化钠溶液注入 5 号试管中至于恒温槽中恒温，再从 3 号试管中准确移取 10mL 乙酸乙酯溶液也注入 5 号试管中，当注入 5mL 时启动秒表，用此时刻作为反应的起始时间，加完全部酯后，迅速充分摇匀，并插入电极，从计时起 2min 时开始读 K_t 值，以后每隔 2min 读一次，至 30min 时可停止测量。
- 6、在 35C°恒温条件下，重复上述步骤测定。

【实验数据处理和记录】

- 1、求 25C°的反应速率常数 k_1 ，将实验数据及计算结果填入下表：

恒温温度=_____ K_0 = _____
 $V_{\text{乙酸乙酯}}$ = _____ [乙酸乙酯]= _____
 V_{NaOH} = _____ [NaOH]= _____
 C_0 = _____

t/min	$K_t / \text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$	$(K_0 - K_t) / \text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\frac{K_0 - K_t}{t} / \text{ms} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
2			
4			
6			
8			
10			
12			
14			
16			

18			
20			
22			
24			
26			
28			
30			

$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 数据, 求 25°C 的反应速率常数 $m = \frac{1}{kC_0} \kappa_t$ 对 t 作图 (以 κ_t 为纵坐标, t 为横坐标), 求出斜率 m , 并由 $\frac{1}{kC_0}$ 求出速率常数 k_1 。

2、采用同样的方法求 35°C 的反应速率常数 k_2 。

【实验注意事项】

1. 锥形瓶、移液管、烧杯已洗净、烘干；
2. 仔细阅读仪器说明书，掌握正确使用电导率仪的方法；
3. 使用电导电极时，在插入溶液前或取出溶液后，均需用水冲洗、用滤纸吸干；
4. 实验完成后，关闭所用仪器等开关，洗净所用玻璃仪器，做好桌面整洁工作，归还所借的仪器等物品。

思考题

1、为何本实验要在恒温条件进行，而 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 NaOH 溶液在混合前还要预先恒温？

2、为什么 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 NaOH 起始浓度必须相同，如果不同，试问怎样计算 k 值？如何从实验结果来验证乙酸乙酯反应为二级反应？

实验 4 二元液系相图绘制

计划学时：4 学时

【实验目的】

- 1.用沸点仪测定在常压下环己烷—乙醇的气液平衡相图。
- 2.掌握阿贝折射仪的使用方法。

【实验原理】

将两种挥发性液体混合，若该二组分的蒸气压不同，则溶液的组成与其平衡气相的组成不同。在压力保持一定，二组分系统气液达到平衡时，表示液态混合物的沸点与平衡时组成关系的相图，称为沸点和组成(T-x)图。沸点和组成(T-x)的关系有下列三种：(1)理想液体混合物或接近理想液体混合物的双液系，其液体混合物的沸点介于两纯物质沸点之间见图 1(a)；(2)各组分蒸气压对拉乌尔定律产生很大的负偏差，其溶液有最高恒沸点见图 1(b)；(3)各组分蒸气压对拉乌尔定律产生很大的正偏差，其溶液有最低恒沸点见图 1(c)。第(2)、(3)两类溶液在最高或最低恒沸点时的气液两相组成相同，加热蒸发的结果只使气相总量增加，气液相组成及溶液沸点保持不变，这时的温度称恒沸点，相应的组成称恒沸组成。第一类混合物可用一般精馏法分离出这两种纯物质，第(2)、(3)类混合物用一般精馏方法只能分离出一种纯物质和另一种恒沸混合物。

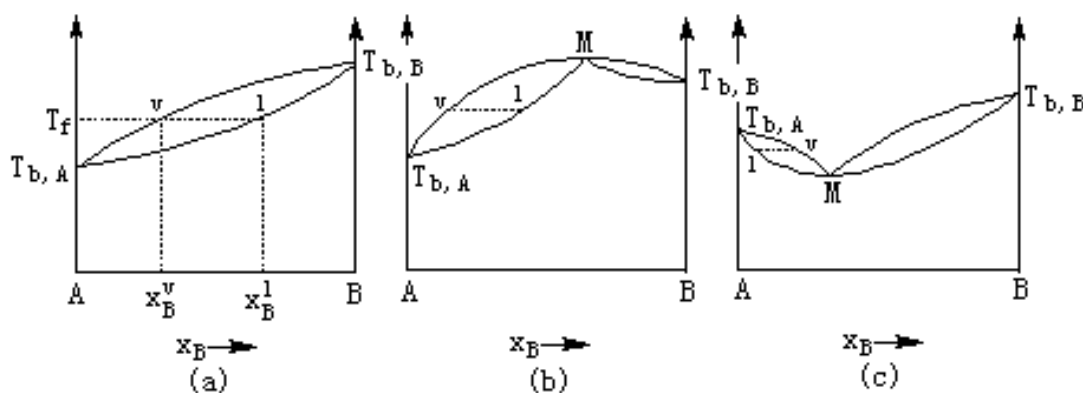


图 1 沸点组成图

为了测定二元液系的 T-x 图，需在气液达到平衡后，同时测定溶液的沸点、气相和液相组成。

本实验是测定具有最低恒沸点的环己烷—乙醇双液系的 T-x 图。方法是用沸点仪(图 2)直接测定一系列不同组成之溶液的气液平衡温度(即沸点)，并收集少量馏出液(即气相冷凝液)及吸取少量溶液(即液相)，分别用阿贝折射仪测定其折射率。为了求出相应的组成，必须先测定已知组成的溶液的折射率，作出折射率对组成的工作曲线，在此曲线上即可查得对应于样品折射率的组成。

沸点仪的种类很多，图 2 所示是一种带有电阻丝加热的沸点仪。沸腾的溶液由喷嘴喷向温度计，因此可以测得蒸气与液相平衡的温度。气相经冷凝后贮存在小泡内。

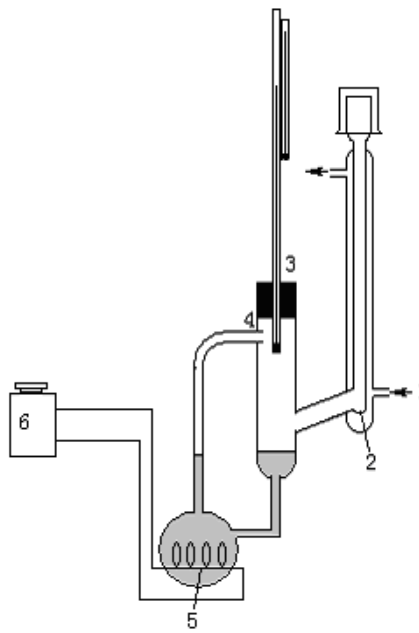


图 2 沸点仪

1 水冷却入口, 2 气相冷凝液贮存小泡, 3 温度计, 4 喷嘴, 5 电炉丝, 6 调压器

【实验主要仪器设备及试剂】

1、仪器

沸点仪、调压器、阿贝折射仪 (编号 00011887)

SL-1 超级恒温槽、1 / 10 $^{\circ}$ C 温度计、酒精温度计、滴管、放大镜。

2、药品

环己烷 (分析纯; 20 $^{\circ}$ C 时密度: 0.778-0.779g/ml; Mr=84.16)、

无水乙醇 (分析纯; 20 $^{\circ}$ C 时密度: 0.789-0.791g/ml; Mr=46.07)

【实验步骤】

1、溶液配制 (已配好)

粗略配制环己烷的质量百分浓度为质量百分数为 10%、30%、69.5%、92%、97.5%、100% 的环己烷—乙醇溶液约 50mL。

2、安装沸点测定仪

将干燥的沸点测定仪安装好, 检查带有温度计的橡皮塞是否塞紧。加热用的电阻丝要靠近底部中心, 温度计的水银球不能接触电阻丝, 而且每次更换溶液后, 要保证测定条件尽量平行(包括水银温度计和电阻丝的相对位置)。

3、取一个溶液进行测定

用漏斗从支管 3 加入一定量的该组成的溶液, 以液面位于温度计水银球中部

为宜, 接通冷凝水和电源, 调节电热丝的电压, 将溶液缓缓加热。加热功率不能太大 (不

超过 20V)，加热丝上有小气泡即可。

4、当溶液开始沸腾后，观察温度计读数变化，当温度计读数恒定后，则表明气-液达到平衡，记下此时的温度计读数，即为该组成下的沸点。

5、用一支干燥的长滴管，自冷凝管口伸入球形小室，吸取气相冷凝液，测定其折射率（读数到小数点后四位，每个样品测三次，每次读数相差不超过 0.0002，取其平均值），气相取样后，立即停止加热。

6、另用一支干燥的短滴管，从支管 3 吸取溶液，冷却后测定其折射率。折射仪使用方法见附录 2。（读数到小数点后四位，每个样品测三次，每次读数相差不超过 0.0002，取其平均值）

7、用移液管吸出溶液，将其倒回原试剂瓶中，不必弄干蒸馏烧瓶，继续取另一个溶液进行测定，做完所有溶液为止。得到一系列不同组成的环己烷-乙醇的沸点及对应的气-液两相的折光率。

8、实验结束后，关闭电源和水源。

【数据记录与处理】

1、数据记录

室温：

大气压：

溶液编号	沸点		液相分析		气相分析	
	tb(直读)	tb(101325)	折射率	X环己烷	折射率	y环己烷
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

8						
---	--	--	--	--	--	--

2、数据处理

(1) 利用附录 1，由折射率确定平衡时各个样品的气、液相浓度。

(2) 在 101.325kPa 下测得的沸点为正常沸点。通常外界压力并不恰好等于 101.325kPa，因此应对实验测得值作压力校正。校正式系从特鲁顿(Trouton)规则及克劳修斯 - 克拉贝龙方程推导而得。

$$t_b(101325Pa) = t_b(P) + \frac{1}{P}(0.712 + 0.0234y)(t_b(P) + 273.15)(101325 - P)$$

$t_b(101325Pa)$: 正常沸点 ; $t_b(P)$: 实验压力下沸点 ;

P : 实验压力, Pa ; y : 气相中环己烷摩尔分数

(3) 纯态的环己烷和乙醇的正常沸点见本讲义附录 3。

(4) 绘制 101325kPa 下的 T - 组成图，确定体系的恒沸点的温度及组成，并与附录 4 理论值相比较。

【实验注意事项】

- 1、加热电阻丝的电压不得超过 20V。
- 2、一定要使体系达到气液平衡即温度稳定后才能取样分析。
- 3、取样后的滴管不能倒置。
- 4、取气相冷凝液的同时，停止加热。待被测液相溶液冷却后测其折射率。
- 5、使用阿贝折射仪时，棱镜行不能触及硬物（特别是滴管）。棱镜上加入被测溶液后立即关闭镜头。实验中必须使用同一台阿贝折射仪。
- 6、实验过程中必须在沸点仪的冷凝管中通入冷却水，使气相全部冷凝。

思考题

- 1、待测溶液的浓度是否需要精确计量？为什么？
- 2、本实验不测纯环己烷、纯乙醇的沸点，而直接用 P0 下的数据，这样会带来什么误差？
- 3、如果要测纯环己烷、纯乙醇的沸点，蒸馏瓶必须洗净，而且烘干，而测混合液沸点和组成时，蒸馏瓶则不洗也不烘，为什么？

附录 1：25C°时，环己烷 - 乙醇体系浓度与折光率关系表

x 环己烷	0.0000	0.10080	0.20520	0.29110	0.40590	0.50170
折光率	1.35935	1.36867	1.37766	1.38412	1.39216	1.39836
x 环己烷	0.59840	0.70130	0.79500	0.89700	1.00000	
折光率	1.40342	1.40890	1.41356	1.41855	1.42338	

附录 2：阿贝折射仪的使用

用擦镜纸将镜面擦干，取样管垂直向下将样品滴加在镜面上，注意不要有气泡，然后将上棱镜合上，关上旋钮。

打开遮光板，合上反射镜。

轻轻旋转目镜，使视野最清晰。

旋转刻度调节手轮（下手轮），使目镜中出现明暗面（中间有散面）。

旋转色散调节手轮（上手轮），使目镜中色散面消失，出现半明半暗面。

再旋转刻度调节手轮（下手轮），使分界线处在十字相交点。

在下标尺上读取样品的折光率（保留到小数点后四位）。

附录 3：环己烷正常沸点：80.7 C°；乙醇正常沸点：78.4 C°。

附录 4：101.325 kPa 下，环己烷-乙醇体系最低恒沸点温度、最低恒沸点组成的理论值分别为：64.90 C°，x 环己烷=0.550。

《材料化学实验》

实验 1 化学反应热效应的测定

(4 学时)

一、实验目的

- 1、测定强酸与强碱反应的中和热，加深理解酸碱中和反应是放热反应。
- 2、培养学生设计实验的能力。
- 3、提高学生的思维能力和分析问题的能力。
- 4、培养学生严谨求实的科学作风。

二、实验原理

在化学反应过程中，除了发生物质的变化外，还有能量的转化。通常遇到的是化学能与热能间的转化，例如燃料燃烧释放出热量，燃烧 1kg 石油发热量达 $4 \times 10^4 \text{kJ}$ ，而煤矸石仅有 $8 \times 10^3 \text{kJ}$ 。测量燃料的发热量，是热能利用中必不可少的一环。燃烧热是反应热的一种，尽管核能必将成为工业国家的一个重要的能源，尽管太阳能、风能、波浪能等正在快速发展，但今后的年代中，燃烧产生的能量仍然是动力的主要来源，它在工业、日常生活、消防事业、动力生产、能源利用中有着极其重要的意义。

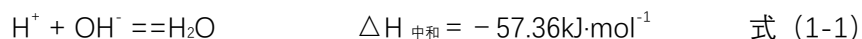
本试验就是通过试验测定酸碱中和反应的反应热，使学生了解和掌握一种在实验室简易地测定化学反应热效应的方法，并进一步熟悉化学试验常用仪器的使用方法，掌握准确浓度溶液的配制等化学基本操作。

1、化学反应热效应测定与计算

化学反应通常是在等压条件下进行的，此时的反应热叫做等压反应热。因等压反应热 Q_p 与焓变 $\Delta_r H^\ominus$ 在数值上相等，故等压反应热又常以焓变来表示，在化学中规定，放热反应的 $\Delta_r H^\ominus$ 为负值，吸热反应 $\Delta_r H^\ominus$ 为正值。

本试验是测定弱酸与强碱中和反应的焓变值。

1 mol 的一元强酸溶液和 1 mol 的强碱溶液混合时，所产生的热效应（中和热）是不随着酸或碱的种类而改变的，因为这里所研究的体系中各组分是全部电离的。因此热化学方程式可用离子方程式表示：



上式可作为强酸与强碱中和反应的通式。由此还可看出，这一类中和反应与酸的阴离子和碱的阳离子并无关系。

若以强碱 (NaOH) 中和弱酸 (CH_3COOH) 时，则与上述强酸、强碱的中和反应不同。因为在中和反应之前，首先是弱酸进行电离，其反应为：



由此可见，弱酸与强碱中和反应总的热效应，它包括中和热和解离热两部分。根据盖斯

定律可知，如果测得这一类反应中的热效应 ΔH 以及 $\Delta H_{中和}$ ，就可以通过计算求出弱酸的解离热 $\Delta H_{解离}$ 。

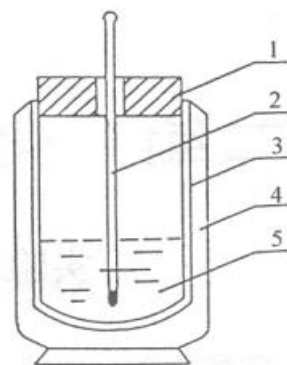


图 1-1 反应热测定装置示意图

1 - 橡胶塞；2 - 温度计；3 - 真空隔热层；4 - 保温杯外壳；5 - 溶液

本反应是通过图 1-1 所示的量热器来测定的。测定焓变的原理是根据能量守恒定律，反应所放出的热量促使量热器本身和反应体系温度升高，因此反应放出的热量可计算如下：

$$Q_p = \Delta T c V d + \Delta T c_p \quad \text{式 (1-2)}$$

式中： ΔT ——反应前后溶液温度的变化 (K)；

c ——溶液的比热，近似用水的比热代替 $4.2 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{C}^\circ)$ ；

V ——反应的总体积 (mL)；

d ——溶液的密度，近似用纯水的密度代替 $1 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ ；

c_p ——量热器等压热容。

假设量热器本身吸收的热量可以忽略，即 $c_p=0$ 时，则式(2)变为

$$Q_p = \Delta T c V d \quad \text{式 (1-3)}$$

如果已知体系的体积，只要测出反应前后溶液温度的变化，就可以计算出反应的焓变。

2、温度改变值的校正

量热时，不仅要精确地观测始末态的温度以求出温度变化值，还必须对影响量热的因素进行校正。由于反应后的温度需要有一定的时间才能升到最高数值，而试验所用的量热器又不是严格的绝热体系，在试验中，量热器不可避免会与环境发生少量的热交换。故采用作图法外推从一定程度上可以消除这些影响。作图法求 ΔT ，如图 1-2。

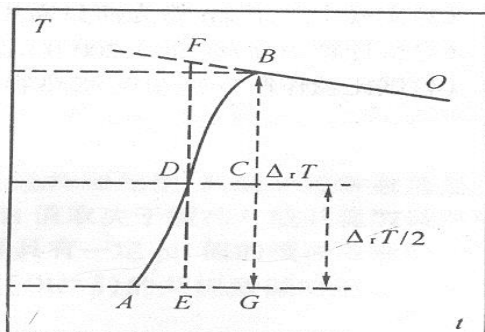


图 1-2 反应时间与温度变化的关系

①将观测到的量热器温度对时间作图，联成 ADBO 曲线（如图 1-2），点 A 是未混合时的温度点，点 B 是观测到的最高温度读数点，混合后各点至最高点为一曲线，最高点后各点

为一直线。

②量取 AB 两点间垂直距离为前后温度变化值 $\Delta_r T$ 。

③通过 $\Delta_r T$ 的中点 C 作平行横轴的直线，交曲线于点 D。

④过点 D 作作平行纵轴的直线分别交于 BO 的延长线 F 点和 AG 线的点 E，EF 线代表校正后的真正温度改变值 ΔT 。

三、实验仪器及药品

1、实验药品：1 mol·L⁻¹ HCl，1 mol·L⁻¹ NaOH，1 mol·L⁻¹ HAc；

2、实验仪器：50mL 烧杯，保温杯 1 个，精密温度计 1 支，温度计 1 支，秒表 1 块；

四、实验内容

1、温度计的校正

将两支温度计同时放入盛有水的烧杯中，当温度计的温度读数稳定后，记录两支温度计之间的差值。在以下的测量试验中，以一支温度计为准，用该差值对另一支温度计进行适当的补偿。

2、量热器的热容的测定（利用 NaOH 和 HCl 反应热求算）

(1) 用筒量取 50mL 1.0mol/L HCl 标准溶液，用温度计测定该溶液的温度，盖好插有 1/10 刻度温度计的橡胶塞。注意在保温杯和温度计之间留有空隙，但空隙不能过大。每隔 30 秒读取一次温度，直至温度计的温度稳定。

(2) 用量筒量取 50mL 的 1.1mol/L NaOH 溶液，用温度计测定该溶液的温度，当 NaOH 溶液的温度与量热器中的 HCl 溶液温度相同时（误差 $\pm 0.05K$ ），迅速把 NaOH 溶液加到 HCl 溶液中，注意不要让溶液溅出盖子，小心晃动量热器使溶液混合均匀，并迅速读取温度和时间，当温度达到最高点后，每隔 30 秒记录一个温度，每次读数之间振荡一下量热器，作图求取 ΔT 。

(3) 测完后，去下量热器的橡皮塞，小心放在实验台上，倒掉废液，用水洗净量热器，自然干燥。

再重复上述实验一次。

3、NaOH 溶液与 HAc 标准溶液与反应热的测定

用 50mL 1.0 mol/L HAc 标准溶液反应代替 HCl 溶液，按上述步骤测定，记录温度和时间读数，作图求取 ΔT 。

重复上述实验一次。取测量所得数据的平均值作为计算依据。

五、实验数据记录

表 1-1 量热器的热容的测定实验数据记录

项目	起始温度			终止温度 t_f/C°	温度差 t_i/C°
	HCl	NaOH	平均值		
1					

2					
3					

表 1-2 反应热测定实验数据记录

项目	起始温度			终止温度 t_f/C°	温度差 t_f/C°
	HAc	NaOH	平均值		
1					
2					
3					

六、注意事项

- 1、酸和碱具有腐蚀性，会腐蚀皮肤，操作中要小心防止溅到皮肤和衣物上；
- 2、酸碱混合要迅速，量热器要注意绝热。

七、实验数据处理

- 1、根据实验数据，作图求取 ΔT ，
- 2、计算反应中和热，假设量热器本身吸收的热量可以忽略，即 $c_p=0$ 。

$$Q_p = \Delta T c V d$$

ΔT ——反应前后溶液温度的变化 (K)

c ——溶液的比热，近似用水的比热代替 $4.2 \times 10^3 J / (kg \cdot C^\circ)$

V ——反应的总体积 (mL)

d ——溶液的密度，近似用纯水的密度代替 $1 \times 10^3 kg/m^3$

c_p ——量热器等压热容

实验 2 酸碱滴定

(4 学时)

一、实验目的

- 1、掌握酸碱标准溶液的配制及标定方法。
- 2、巩固滴定操作，掌握确定终点的方法。
- 3、通过实验，进一步掌握酸碱滴定法的有关理论。

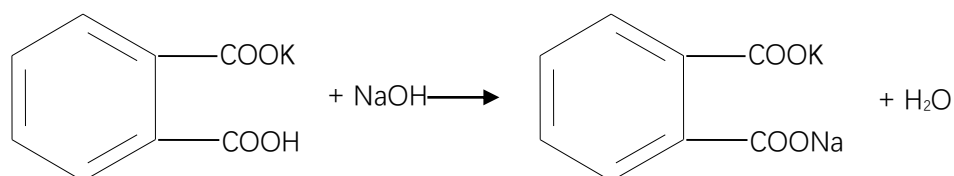
二、实验内容简述

配制一定浓度的 NaOH 溶液，用邻苯二甲酸氢钾滴定以确定其浓度。再用已知浓度的 NaOH 溶液滴定未知浓度的 HCl 溶液。

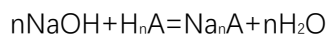
三、实验原理

酸碱滴定法中常用的标准溶液都是由强酸、强碱配制，由于 NaOH 固体在空气中易吸收水和 CO₂，因此不能用来直接配制成标准溶液，而只能先配成近似浓度的溶液，再用基准物质进行标定得到碱的准确浓度。我们常用邻苯二甲酸氢钾作基准物质，它有以下几个方面的优点：

- (1) 易于获得纯品；
- (2) 化学性质稳定；
- (3) 分子量大，可相对降低称量误差；
- (4) 能够与 NaOH 定量反应。其反应式为：



用经过标定的 NaOH 溶液（浓度 C_T ）去滴定一定体积（ V_A ）的酸（浓度 C_A ），当达到化学计量点（即等当点）时，消耗一定体积（ V_T ）NaOH，反应式为：



因此由公式 $nC_A V_A = C_T V_T$ 可求得酸的未知浓度，从而可测得酸的未知浓度。这些反应的终点可用指示剂的变色来确定，用强碱滴定强酸时，可用酚酞作指示剂，用强酸滴定强碱时，可用甲基橙作指示剂。

四、实验材料/试样

NaOH（固体）、HCl（未知浓度）、邻苯二甲酸氢钾（基准物质）、酚酞指示剂

五、实验设备/仪器/装置

碱式滴定管（50mL）、锥形瓶（250mL、3个）、50mL 量筒、10mL 移液管、烧杯（100mL）、洗瓶（500mL）、电子天平（公用）、试剂瓶（50mL）

六、实验方法和步骤

1、0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液的配制

称取 2.0 g 的固体 NaOH，置于 100mL 烧杯中，用加热煮沸过的蒸馏水溶解，溶解后的溶液转入试剂瓶中，用洗瓶洗烧杯 2 次，洗液倒入试剂瓶，然后加水稀释至大约 500 mL，用橡皮塞塞好瓶口，充分摇匀，用 0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液润洗碱式滴定管 2 次，每次 5~10mL，然后将 NaOH 溶液倒入碱式滴定管，除去气泡，调好零点。

2、0.1 mol·L⁻¹NaOH 溶液的标定

在电子天平上准确称取 0.5000 g 邻苯二甲酸氢钾，放入 250 mL 锥形瓶中，加 20~30 mL 水溶解后，加入 1~2 滴酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴定至溶液呈浅红色，30 秒不褪色，即为终点，记下消耗 NaOH 体积 V₁ (mL)，平行测定三次。

3、HCl 溶液浓度的测定

用移液管向干净的锥形瓶中准确移入 10mL HCl 未知溶液，加入 1~2 滴酚酞指示剂，用已知浓度的 NaOH 滴定至溶液由无色——浅红色即为终点，记下消耗 NaOH 体积 V₂，平行测定三次。

七、实验注意事项及安全操作规程

在用碱式滴定管时，动作一定要平衡缓慢，在指示终点时一定要一滴一滴甚至半滴半滴的加入碱，否则极易使加入的碱过量，而使实验结果不准确。

八、实验记录及数据处理

1、实验数据记录

表 2-1 NaOH 溶液浓度标定实验数据记录表

实验次数	I	II	III	IV	V
项目					
m(NaOH)/g					
m(KHC ₈ H ₄ O ₄)/g					
V ₁ (NaOH)/mL					
V ₂ (NaOH)/mL					
消耗 V(NaOH)/mL					
c(NaOH)/mol·L ⁻¹					
c(NaOH)平均值/mol·L ⁻¹					
相对偏差/%					
相对平均偏差/%					

表 2-2 HCl 溶液浓度测定实验数据记录表

项目 \ 实验次数	I	II	III	IV	V
移取 V(HCl)/mL					
V ₁ (NaOH)/mL					
V ₂ (NaOH)/mL					
消耗 V(NaOH)/mL					
c(HCl)/mol·L ⁻¹					
c(HCl)平均值/mol·L ⁻¹					
相对偏差/%					
相对平均偏差/%					

2、邻苯二甲酸氢钾是一元酸，它与 NaOH 反应的物质的量是按 1 : 1 进行的，故由式 (2-1) 计算 NaOH 浓度。

$$c(\text{NaOH}) = \frac{1000m}{MV} \quad \text{式 (2-1)}$$

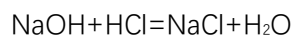
式中：c(NaOH)——NaOH 的浓度，mol·L⁻¹；

m——邻苯二甲酸氢钾质量，g；

M——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，204.2g·mol⁻¹；

V——滴定消耗的 NaOH 的体积，mL；

3、NaOH 与 HCl 反应的方程式为：



它们是按 1 : 1 的比例进行反应的，因此 $C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$ ，故可由式 (2-2) 求得浓度 HCl。

$$c(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) \quad \text{式 (2-2)}$$

九、思考题

- 1、为什么 NaOH 固体不需要准确称量，而邻苯二甲酸氢钾则需要准确称量？
- 2、用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 时，为什么用酚酞作指示剂，而不用甲基橙？

实验3 电导率法测定 BaSO₄ 的溶度积常数

(4 学时)

一、实验目的

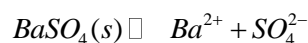
- 1、学习电导率仪的使用方法；
- 2、学习用电导率法测定难溶盐溶度积的原理和方法；
- 3、巩固多相离子平衡的概念和规律。

二、实验内容简述

配制 BaSO₄ 的饱和溶液，并用电导率仪进行溶度积常数的测定。

三、实验原理

在难溶电解质 BaSO₄ 的饱和溶液中，存在下列平衡



其溶度积为

$$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = c^2(\text{BaSO}_4)$$

由于难溶电解质的溶解度很小，很难直接测定，本实验利用浓度与电导率的关系，通过测定溶液的电导率，计算 BaSO₄ 的溶解度 $c(\text{BaSO}_4)$ ，从而计算其溶度积。

电解质溶液中摩尔电导 (λ)、电导率 (γ) 与浓度之间存在着下列关系

$$\lambda = \frac{\gamma}{c} \quad \text{式 (3-1)}$$

对于难溶电解质来说，它的饱和溶液可以近似地看成无限稀释溶液，离子间的影响可以忽略不计，这时溶液的摩尔电导率为极限摩尔电导， $\lambda_0(\text{BaSO}_4)$ 可以由物理化学手册查得：

$$25^\circ\text{C} \text{ 时，无限稀释的 } \lambda_0(\text{BaSO}_4) = 286.88 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

本实验的有关计算中可以近似取用此 λ_0 值。

因此，只要测得 BaSO₄ 饱和溶液的电导率 (γ)，根据式 (3-1)，就可计算出 BaSO₄ 的溶解度 $c(\text{BaSO}_4)$ ，进而求出 $K_{sp}(\text{BaSO}_4)$ 。

需要注意的是，实验所测的 BaSO₄ 饱和溶液的电导率 γ' 其中包括了 H₂O 电离的 H⁺ 和 OH⁻ 的电导率 $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ 。在这种稀的溶液中，它们是不可忽略的。所以

$$\gamma(\text{BaSO}_4) = \gamma'(\text{BaSO}_4) - \gamma(\text{H}_2\text{O})$$

$$\begin{aligned} c(\text{BaSO}_4) &= \gamma(\text{BaSO}_4) \cdot \frac{1}{\lambda_0(\text{BaSO}_4)} \\ &= [\gamma'(\text{BaSO}_4) - \gamma(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{1000\lambda_0(\text{BaSO}_4)} \end{aligned}$$

$$\text{则 } K_{sp}(\text{BaSO}_4) = \left\{ [\gamma'(\text{BaSO}_4) - \gamma(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{1000\lambda_0(\text{BaSO}_4)} \right\}^2$$

四、实验材料/试样

0.05mol·L⁻¹BaCl₂、0.05 mol·L⁻¹H₂SO₄、0.1mol·L⁻¹AgNO₃

五、实验设备/仪器/装置

电导率仪、温度计、量筒（50mL，2个）、烧杯（100mL，2只）擦镜纸或滤纸片。

六、实验方法和步骤

1、BaSO₄饱和溶液的制备

量取 20mL 0.05mol·L⁻¹H₂SO₄溶液和 20mL 0.05 mol·L⁻¹BaCl₂溶液分别至于 100mL 烧杯中，加热近沸（刚有气泡出现），在搅拌下趁热将 BaCl₂溶液慢慢滴加到 H₂SO₄溶液中（大约 2-3d 滴/s），然后将盛有沉淀的烧杯加热，并搅拌 10min。静置冷却 20min，用倾析法去掉清液，再用近沸的蒸馏水洗涤 BaSO₄沉淀，重复洗涤沉淀 3-4 次，直到检验清液中无 Cl⁻为止（为了提高洗涤效果，每次应尽量不留母液）。最后在洗净的 BaSO₄沉淀中加入 40mL 蒸馏水（或根据沉淀量适量加入蒸馏水），煮沸 3-5min，并不断搅拌，冷却至室温。

2、校准电导率仪

- （1）调整温度补偿开关至所测量溶液温度；
- （2）把校正测量开关转至校正档；
- （3）调节常数开关至电极所标常数；
- （4）把校正测量开关转至测量档，选择合适的量程，进行测量。

3、测定蒸馏水的电导率 γ (H₂O)

4、测定上面制得的 BaSO₄饱和溶液的电导率 γ (BaSO₄)

为了保证 BaSO₄饱和溶液的饱和度，在测定 γ (BaSO₄)时一定要使盛 BaSO₄饱和溶液的小烧杯底层有 BaSO₄晶体，上层是清液。

七、实验注意事项及安全操作规程

要尽量减少溶液中的 Cl⁻含量。

八、实验结果的处理

表3-1 BaSO₄溶度积常数测定实验数据记录表

测定项目	测定值	测定项目	测定值
室温 t / C°		$\lambda_0(\text{BaSO}_4) / (\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	
$\gamma(\text{H}_2\text{O}) / (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$		$\alpha(\text{BaSO}_4) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
$\gamma(\text{BaSO}_4) / (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$		$K_{sp}(\text{BaSO}_4)$	
$\gamma(\text{BaSO}_4) / (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$			

九、思考题

1、为什么在制得的 BaSO₄沉淀中要反复洗涤至溶液无 Cl⁻存在？若不这样洗对实验结果有何影响？2、在测定 BaSO₄的电导率时，水的电导率为什么不能忽略？在测量 HAc 溶液的电导率时又如何？

实验 4 硫酸亚铁铵的制备及铁含量的测定

(4 学时)

一、实验目的

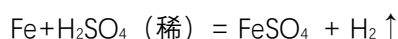
- 1、了解复盐晶体的制备方法。
- 2、练习台式天平和移液管(或吸量管)的使用以及水浴加热、溶解、过滤(抽气过滤)、蒸发、结晶、干燥等基本操作。

二、实验内容简述

用铁屑与硫酸反应自制硫酸亚铁溶液, 再与硫酸铵反应生成硫酸亚铁铵。

三、实验原理

铁能溶于稀硫酸中生成硫酸亚铁。



通常, 亚铁盐在空气中被氧化。若往硫酸亚铁溶液中加入与 FeSO_4 等物质的量(以 mol 计)的硫酸铵, 能生成复盐硫酸亚铁铵。硫酸亚铁铵比较稳定, 它的六水合物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 不易被空气氧化。该晶体叫做摩尔(Mohr)盐, 在定量分析中常用来配制亚铁离子的标准溶液。像所有的复盐那样, 硫酸亚铁铵在水中的溶解度比组成它的每一组分[FeSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]的溶解度都要小(表 6-1)。蒸发浓缩所得溶液, 可制得浅绿色硫酸亚铁铵(六水合物)晶体。

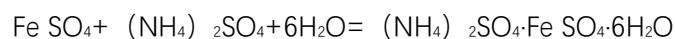


表 4-1 在不同温度下的一些盐类的溶解度 g/100g H₂O

温度 T/K	273	283	293	303	313	323	333
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15.6	20.5	26.5	32.9	40.2	48.6	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70.6	73.0	75.4	78.0	81.6	—	88.0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.5	17.2	—	—	33.0	40.0	—

为了避免 Fe^{2+} 的氧化和水解, 在制备 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的过程中, 溶液需要保持足够的酸度。

用目测比色法可估计产品中所含杂质 Fe^{3+} 的量, 从而确定产品的等级。

四、实验材料/试样

1、药品

$2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s) 和质量分数为 10% 的碳酸钠、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 溶液、标准 Fe^{3+} 溶液。

2、材料

pH 试纸(公用)、滤纸(公用, $\phi 125\text{mm} \times 100\text{mm}$)、滤纸碎片和铁屑。

五、实验设备/仪器/装置

电子天平（公用）、酒精灯、可调电炉、烧杯（100mL 1只、50mL 1只）、表面皿、蒸发皿、石棉铁丝网、铁架、铁圈、药匙、量筒（10mL 1只、50mL 1只）、移液管或吸量管（5mL）、吸气橡皮球、白瓷板、洗瓶、玻璃棒、漏斗架、布氏漏斗、吸滤瓶、玻璃抽气管、温度计、比色管。

六、实验方法和步骤

1、铁屑表面油污的去除

称取 1.5g 铁屑，放入小烧杯中，加入 15mL Na_2CO_3 溶液。小火加热约 10min 后，用倾析（即倾泻）法倒去 Na_2CO_3 碱性溶液，再用蒸馏水把铁屑冲洗洁净，备用。

2、硫酸亚铁的制备

往盛有 1.5g 洁净铁屑的小烧杯中加入 15mL $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液，盖上表面皿，放在石棉铁网上用小火微热（或可调电炉低温）（由于铁屑中的杂质在反应中会产生一些有毒气体，最好在通风橱中进行），使铁屑和稀硫酸反应至不再冒气泡为止（约 15-30min）。在加热过程中应不时加入少量蒸馏水，趁热用普通漏斗过滤，滤液承接于洁净的蒸发皿中，用数毫升热水，洗涤小烧杯及漏斗上的残渣，将残渣全部转移至漏斗中，洗涤液仍盛接于蒸发皿中。

3、硫酸亚铁铵的制备

根据 Fe SO_4 的理论产量，计算并称取所需固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量，在室温下将称出的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 配置成饱和溶液，然后倒入上面所制得的 Fe SO_4 溶液中，混合均匀并用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液调节 PH 值为 1~2，用沸水浴或水蒸气加热蒸发浓缩至溶液表面刚出现结晶薄层时为止（蒸发过程中不宜搅动）。放置，让其慢慢冷却，即有硫酸亚铁铵晶体析出。待冷却至室温后，用布氏漏斗抽气过滤。将晶体取出，称重。计算理论产量和产率。产率计算公式如下

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量 (g)}}{\text{理论产量 (g)}} \times 100\%$$

4、 Fe^{3+} 含量分析

(1) 标准溶液的配制

往 3 支 25mL 的比色管中各加入 1mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KSCN}$ ，2mL、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液。再用移液管分别加入不同体积的标准 Fe^{3+} 溶液 5mL、10mL、20mL，最后用去离子水稀释到刻度，制成含 Fe^{3+} 量不同的标准溶液。它们所对应的各级硫酸亚铁铵药品的规格分别为

含 $\text{Fe}^{3+} 0.05\text{mg}$ ，符合一级标准；含 $\text{Fe}^{3+} 0.10\text{mg}$ ，符合二级标准；含 $\text{Fe}^{3+} 0.20\text{mg}$ ，符合三级标准。

(2) Fe^{3+} 分析

称取 1.0g 产品，置于 25mL 比色管中，加入 15mL 不含氧气的去离子水，使产品溶解。然后按上述操作加入 HCl 溶液和 KSCN 溶液，再用不含氧气的去离子水稀释至 25mL。搅拌均匀。将它与配制好的上述标准溶液进行目测比色，确定产品的等级。在进行比色操作时，

可在比色管下衬以白瓷板；为了消除周围光线的影响，可用白纸条包住装盛溶液那部分比色管的四周。从上往下观察，对比溶液颜色的深浅程度来确定产品的等级。

七、实验注意事项及安全操作规程

- 1、硫酸是具有腐蚀性的强酸，会腐蚀皮肤，所以在操作中要特别小心以防溅到皮肤上。
- 2、实验中会产生有毒气体，所以一定要注意实验室的通风。

八、实验结果的处理

计算理论产量和产率。产率计算公式如下

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量 (g)}}{\text{理论产量 (g)}} \times 100\%$$

九、思考题

- 1、如何计算实验所需硫酸铵的质量和硫酸亚铁铵的理论产量，试列出计算式。
- 2、为什么制备硫酸亚铁铵晶体时，溶液必须呈酸性？
- 3、为什么检验产品中的 Fe^{3+} 含量时，要用不含氧气的去离子水？如何制备不含氧气的去离子水？

实验 5 钢铁零件氧化发蓝处理

(4 学时)

一、实验目的

- 1、了解碱性发蓝的原理和方法。
- 2、了解零件表面化学除锈和除油过程。
- 3、基本掌握钢铁零件的发蓝处理。

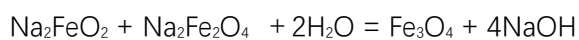
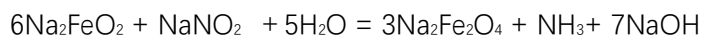
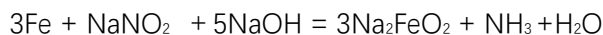
二、实验内容简述

将钢铁零件进行发蓝处理，防止金属锈蚀。

三、实验原理

将钢铁零件放入含 NaOH 和 NaNO₂ 等药品的浓溶液中，在一定温度范围内使零件表面生成一层很薄（0.5~1.5μm）的蓝黑色氧化膜的过程叫做发蓝（发黑）处理。这层氧化膜组织致密，能牢固与金属表面结合，而且色泽美观，有较大的弹性和润滑性，能防止金属锈蚀。

氧化膜（磁性 Fe₃O₄）生成的原理，可用反应方程式表示如下：



四、实验材料/试样

发蓝液（30mL）、NaOH、NaNO₂、Na₂CO₃、Na₂SiO₃、K₄[Fe(CN)₆] 固体、4%K₂Cr₂O₇、酸洗液（适量）、3%CuSO₄、0.2%H₂SO₄、15%~30%HCl 溶液、20%的皂化液、0.1%的酚酞酒精溶液、凡士林

五、实验设备/仪器/装置

烧杯（50mL、100mL）、电炉或酒精灯、铁架台、玻璃棒、待发蓝件细铁丝和滤纸、细砂纸

六、实验方法和步骤

1、发蓝液的配制

按每升溶液中加入 NaOH 625g、NaNO₂ 225g 和 K₄[Fe(CN)₆] 15g 配制。先把 NaOH 放入发蓝槽，加少量冷水，并加热至 100℃左右，溶解后再放入适量水。再把 NaNO₂ 和 K₄[Fe(CN)₆] 加入，补充水至所需用量。加热至溶液沸腾（约 140℃左右）待用。新配制的溶液乳白色，使用后颜色回加深。

2、配制除油液

用电子天平称取 NaOH 固体 2.5g、Na₂CO₃ 3.5g、Na₂SiO₃ 固体 0.5g 放入 50mL 小烧杯中，加入蒸馏水，配成 50mL 溶液，待用。

3、发蓝前零件表面的预处理

发蓝零件表面必须光洁，不得有油脂、金属氧化物或其他污物，以免在发蓝中生成不均匀、不连续的氧化膜，甚至生不成氧化膜。因此，发蓝零件表面必须彻底清理。清理包括机械清理、除油和酸洗。

(1) 机械清理。零件表面锈迹多时，可用细砂纸仔细擦拭，直至表面光洁。

(2) 除油。把工件放入除油液（配方见表 7-8）中 20 min 左右，然后拿出用流动清水冲洗，除净残液。

(3) 酸洗除锈。零件放入 15%~30% 的 HCl 溶液里（含 0.5%~1% 的甲醛缓蚀剂），浸泡 1~2 min，取出在流动清水中洗净残酸。

4、氧化发蓝处理

把预处理好的零件立即放进温度 140C°的发蓝溶液里。放入后会发现反应缓慢发生，随着温度的升高反应便剧烈进行。当温度升至 145C°以上时，零件表面就形成了黑色氧化膜。为了增加膜的厚度，氧化时间应不少于 30 min。在氧化过程中要经常活动零件，以使氧化膜均匀。如果 20 min 后，工件仍不变色或颜色呈不连续状，说明油污未除净，需拿出重新预处理，或调整发蓝溶液成分。

5、发蓝后的处理工作

(1) 冲洗。工件从发蓝溶液中拿出后，应立即在流动清水中冲洗，把残液的碱性发蓝液冲洗净。是否冲洗净可用质量分数为 0.1%的酚酞酒精溶液滤纸，贴在工件表面上，如不显红色，说明残液已经冲净，若出现红色，需要重新冲洗，必要时需用热水冲洗。

(2) 皂化或钝化。把洗净的工件放在浓度为 20%~30% 的肥皂液里进行皂化处理，提高氧化膜的抗蚀性。皂化温度控制在 80~90C°，时间 2~4 min。或者用浓度为 3%~5% K₂Cr₂O₇ 溶液进行钝化处理，温度在 90~95C°，时间约 10 min。

工件皂化或钝化处理后，需立即在沸水中清洗去掉残液，然后晾干或烘干。

(3) 浸油。为了提高膜的抗蚀力，填充孔隙，增强美观，干燥后的工件应再浸入热油中以形成一层薄油膜。为了提高浸油效果，通常在油中加入质量分数为 5%的凡士林。浸油温度以油沸为好，时间 3~5 min。

上述整个过程可归纳于表 7-8。

表 5-1 钢铁氧化发蓝处理工序过程

工序名称	溶液配比	处理温度 / C°	处理时间 / min
化学除油	NaOH / (g·L ⁻¹) 50~60 Na ₂ CO ₃ / (g·L ⁻¹) 70~80 Na ₂ SiO ₃ / (g·L ⁻¹) 10~15	105~110	20~30
清洗	流动水	室温或 50	1~2
酸洗	HCl / % 15~30 HCHO / (g·L ⁻¹) 0.5~1.5	室温	1~2

工序名称	溶液配比	处理温度 / C°	处理时间 / min
清洗	流动水	室温	1~2
氧化发蓝	NaOH / (g·L ⁻¹) 625	140~150	30~60
	NaNO ₂ / (g·L ⁻¹) 225		
	K ₄ [Fe(CN) ₆] / (g·L ⁻¹) 15		
清洗	流动水	室温	1~2
清洗	热水	90~100	1~2
检验			
皂化、钝化	皂液 / % 20~30	80~90	2~3
	K ₂ Cr ₂ O ₇ / % 3~5	90~95	5~10
清洗	热水	90~100	1~2
烘干	日光或烘箱	50	
浸油	10#机油	沸油	2~3

七、实验注意事项及安全操作规程

要想取得好的效果，必须对发蓝零件进行预处理。

八、实验结果的处理

氧化膜的质量检查：

(1) 质量检查包括氧化膜外观色泽、致密性、抗蚀性和耐磨性，以及清洗质量和工件尺寸。

(2) 氧化膜的色泽，根据工件材料成分不同，可以是深蓝色、蓝黑色，若是铸铁工件和高合金工件可呈现棕黑色。

(3) 氧化膜致密性检查

把未浸油的工件浸入 3% 的 CuSO₄ 中性溶液中 1 min，以工件表面上不出现铜色斑点为合格（工件棱边除外）。

(4) 氧化膜抗蚀性检查

把未皂化浸油的工件浸到质量分数为 0.2% 的 H₂SO₄ 溶液中 2 min 后，用水清洗，零件表面应保持氧化色不变色为合格。

实验六 纳米铁粉的制备

(4 学时)

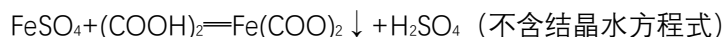
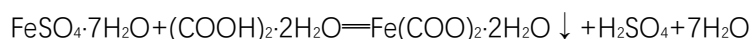
纳米粉末的表面原子数、表面能及表面张力随粒径减小而急剧增加，小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等导致纳米微粒的热、磁、光敏感特性和表面稳定性等不同于常规粒子。因此，纳米铁粉在高效催化、光吸收材料、气敏元件、高密度磁记录材料等领域得到日益广泛的应用，纳米微粒物性的研究和制备技术的发展也得到高度的重视。

一、实验目的

- 1、进一步巩固铁的物理性质和化学性质的认识，培养学生对原有知识的进一步探究学习的能力。
- 2、认识铁粉具有可燃性，并重温燃烧条件的知识。
- 3、丰富学生的实验内容，提供学生尝试新实验的机会，增强其实验技能，培养其学习化学的兴趣。

二、实验原理

纳米铁粉制备方法主要分为物理法和化学法。物理法分为冷冻干燥法、深度塑性变形法、物理气相沉积法等。化学方法主要有热解羰基铁法，水热合成法，水解还原法，化学还原法，电沉积法，溶胶—凝胶法，改进共沉淀法，共沉淀法，微乳液法等，其中化学还原法分为固相还原法和液相还原法。由于我们做的是学生实验，所以选择制备工艺简单，设备要求低，生产成本低的固相还原法，又叫溶液沉淀法，这种方法的前驱体（二水草酸亚铁）处理较麻烦。二水草酸亚铁经热分解，氢气还原和表面钝化处理，制得轴比长为 1 :3，长径约为 50nm 的椭球或短棒状 α -Fe 粉。但我们要得到的主要是 Fe 粉自燃现象，对铁粉的粒径形状要求不高，所以只做到二水草酸亚铁经热分解。



将所得晶体或粉末在 700℃ 下焙烧：



三、实验材料/试样/装置

1、仪器和材料

50mL 烧杯 (25 个)、100mL 烧杯 (50 个)、500mL 烧杯 (25 个)、分析天平 (2 台)、滴管+胶帽 (75 支)、电炉 (25 台)、酒精灯 (25 个)、抽滤瓶 (250mL) + 布氏漏斗 (7cm) + 配套带孔橡胶塞 (25 套)、滤纸 (7cm, 6 盒)、抽滤水泵 (带抽滤用真空橡胶管, 3 台)、玻璃棒 (50 支)、pH 试纸 (1-14, 5 包)、10mL 量筒 (25 个)、打火机 (10 个)、药匙 (30 个)、脱脂棉 (1 袋)、表面皿 (8cm, 50 个)、鼓风烘箱 (1 台)、10mL 试管 (50 支)、短颈

玻璃漏斗（直径 7cm，25 个）、中号称量纸（5 袋）、镊子（10 把）、坩埚钳（10 把）、试管夹（25 个）、棉手套（2 双）、橡胶手套（2 双）、蒸馏水制取机（1 台）、装蒸馏水用塑料壶（2 个）、洗瓶（4 个）、剪刀（2 把）

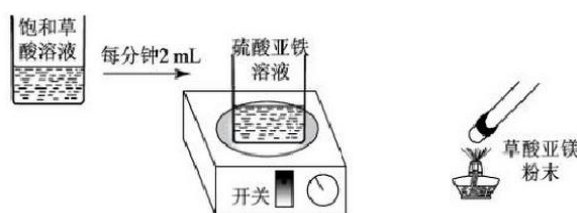
2、药品

二水合草酸 ((COOH)₂·2H₂O, Mn=126.06 g/mol, 100g, 2 瓶), 七水硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O, Mn= 278.05 g/mol, 500g, 2 瓶), 硫氰化钾 (KSCN, Mn= 97.18 g/mol, 500g, 1 瓶), 150mL 棕色滴瓶 (1 个)、酒精灯用酒精 (3L)、无水乙醇 (500mL, 5 瓶)

(1) 草酸饱和溶液的配制：草酸的溶解度受温度影响较大，温度(C°)：20, 30, 40, 50, 60, 70, 溶解度(g/100 g 水)：9.5, 14.3, 21.2, 31.4, 46.0, 84.5。配制 20C°下的：取 1g 草酸，溶于 10mL 水中，充分搅拌，滤去沉淀即得。

(2) 硫酸亚铁饱和溶液的配制：硫酸亚铁在水中的溶解度为 20.3(10C°)、26.3(20C°)、30.8(30C°)、40.1(40C°)。七水硫酸亚铁在水中的溶解度为 40.0(10C°) ;48.0(20C°) ;60.0(30C°) ;73.3(40C°)。配制 20C°下的：取 4.8g 七水硫酸亚铁，溶于 10mL 水中，充分搅拌，滤去沉淀即得。

3、装置



四、实验方法及步骤

1、制备饱和溶液：取 2 个小烧杯，分别配制 10mL 草酸饱和溶液和 10mL 硫酸亚铁饱和溶液，用电炉辅助加热溶解，注意温度不宜过高，然后过滤不溶于溶液的草酸和硫酸亚铁晶体。滴取一部分硫酸亚铁饱和溶液，加入 KSCN 溶液，不显血红色，保证没有 3 价铁离子。

2、制备草酸亚铁粉末：用玻璃棒在 80C°条件下搅拌硫酸亚铁溶液。每分钟往硫酸亚铁溶液中滴加 2mL 草酸溶液，溶液中不断产生黄色沉淀。待沉淀不再产生时将其抽滤，并用煮沸蒸馏水洗涤多次。用 pH 试纸检测洗涤下来的蒸馏水，洗到中性。再用无水乙醇洗涤几次，将所得黄色粉末放入烘箱，在 80C°下烘干至粉末状，称量所得固体的质量。根据称量的二水合草酸的量计算草酸亚铁的理论产量，最后计算实际产率。

3、纳米铁粉的制备：取一支干燥的试管，加入少量草酸亚铁粉末，在酒精灯上加热，直到黄色粉末全变黑色，停止加热。

4、纳米铁粉的自燃：将上述加热后的试管迅速使管口向下，轻敲玻璃管外壁，让铁粉落到装于表面皿上的脱脂棉上，可看到滑落的铁粉一出管口遇到空气就变成火星，落到脱脂棉上使其燃烧，伴随冒烟。

五、实验注意事项及安全操作规程

1、在制备纳米铁粉的整个过程中，如果实验操作稍有疏忽，实验就会失败。例如，当草酸亚铁在玻璃管中灼烧分解时，过早或过晚地将分解固体倒出，都会失败。因为过早倒出，分解反应还没有完全，不可能得到纯净的纳米铁粉；如过晚倒出，分解反应虽然完全了，但外界空气中的氧气会进入试管内使纳米铁粉氧化成铁的氧化物，同样也不能得到纯净的纳米铁粉。装样的量稍少，有利于控制分解生成的铁粉尺寸。

2、使用酒精灯时，注意灯内酒精的体积应大于酒精灯容积的 $1/4$ ，少于 $2/3$ 。在使用酒精灯时，应注意，绝对禁止用酒精灯引烧另一盏酒精灯；用完酒精灯，必须用灯帽盖灭，不可用嘴去吹灭。不要碰倒酒精灯，万一洒出的酒精在桌上燃烧起来，不要惊慌，应立即用湿抹布扑盖。酒精灯火焰分外焰、内焰、焰心三部分，在给物质加热时，应用外焰加热，因为外焰温度最高。

3、加热后的试管温度较高，不要用手去触碰，以防止烫伤。另外，加热后的试管要等冷却后再用水洗涤，以防止试管炸裂。

4、真空抽滤时，先将水泵打开再抽滤，抽滤完毕后，先拔下真空管，再关水泵，以防止水泵中水倒吸入抽滤瓶中。

六、实验报告要求

1、实验报告：包括实验目的、原理、步骤、实验结果及分析、思考题、总结本次实验的收获和心得体会等，对实验过程观察到的现象进行详细记录。

2、实验结果及分析：要求计算草酸亚铁的理论产量和实际产率，并对实验成败的原因进行详细分析。

思考题

- 1、物质燃烧的条件是什么？
- 2、纳米 Fe 粉为什么会自燃？
- 3、如何得到纯净的纳米铁粉？有哪些关键因素？
- 4、制备的硫酸亚铁饱和溶液中加入 KSCN 溶液，结果显血红色，原因是什么？