

## 第十章 相平衡的研究

### § 1. 一般原理

相平衡的研究有很重要的意义。从理论上讲，相平衡的问题是属于热力学范畴的，与化学平衡相同，是化学热力学的主要研究对象；从研究方法上讲，相平衡的研究是属于物理化学分析范畴的。物理化学分析的任务是藉物理，物理化学和几何学的方法研究化学平衡体系中的变化。定量的研究随平衡因素变化体系所发生的性质变化，确定当体系的各组分相互作用时，生成的相的数目，相的化学本质以及相存在的界限等。从而找出平衡因素改变时，体系内部所发生的物理化学变化。

一个平衡体系中的任一种性质都和体系的温度、压力及组成等影响平衡的因素有关。假定体系有 $n$ 个组分，独立的组分数为 $n-1$ ，则任一性质和影响平衡的因素的关系如下：

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, T, P)$$

物理化学分析也可研究任一性质和任一影响平衡的因素的关系，而其它影响平衡因素固定不变，例

$$y = f(x)_{T, P}$$

$$y = f(T)_{x, P}$$

$$y = f(P)_{T, x}$$

物理化学分析的实验结果用几何图形表示所得到的图通称为化学图，其中组成—熔度图称为相图。

#### 1. 化学图几何分析的一般概念

将化学图归纳得出三个规律，即连续原理，对应原理，化学变化的统一性原理。<sup>(1)(3)</sup>

连续原理：当决定体系状态的参变数连续变化时，如果体系相的数目和特点没有改变，则整个体系的性质连续变化；反之，则体系的性质在相转变处或生成化合物时就发生转折或产生突变。例如，奇异点就是确定化合物生成的几何特征。

对应原理：体系中每一个化学个体或每一个可变组成的相都和相图上一定的几何图象相对应。在体系中所发生的一切变化都反映在几何图上。

化学变化的统一性原理：不管是水盐体系、有机物体系、熔盐体系、硅酸盐体系、合金体系、高温材料体系等，只要在体系中所发生的变化相似，例如，生成化合物，固溶体等，它们的几何图形就一样，所以化学图不以什么物质分类，而是以什么变化分类。

## 2. 相律

相律能表示各种体系中相与相之间的平衡规律，说明一个平衡体系中自由度数，独立组分数与相数三者之间的关系，公式如下：

$$F = C - P + n$$

式中  $F$  为自由度数， $P$  为相数， $C$  为独立组分数， $n$  为能够影响体系平衡状态的外界因素数目，例如，温度、压力、电场、磁场等。假定只有温度和压力这两个因素影响体系的平衡状态，则相律可表示为

$$F = C - P + 2$$

由上二公式看出，自由度数随着体系独立组分数的增加而增加，又随着体系相数的增加而减少，但三者之间的关系保持不变，如表 1 所示。

(见下页)

对于凝聚体系，压力变化几个气压对体系只有少许的影响，所以压力变化对相平衡的影响可以忽略不计，此时，相律可表示为

$$F = C - P + 1$$

相律只适用于平衡体系。现有的多相体系变化是形形色色错综复杂的，但相律能够把大量孤立的，表面上看来迥然不同的相变化归纳成类，它可使我们更深入地认识体系的内在关系和本质。

体系自由度与独立组分数和相数的关系

表 1.

| 独立组<br>分 数 | 相 数 | 自 由 度 | 独立组<br>分 数 | 相 数     | 自 由 度   |
|------------|-----|-------|------------|---------|---------|
| 1          | 1   | 2     | 4          | 1       | 5       |
|            | 2   | 1     |            | 2       | 4       |
|            | 3   | 0     |            | 3       | 3       |
| 2          | 1   | 3     |            | 4       | 2       |
|            | 2   | 2     |            | 5       | 1       |
|            | 3   | 1     |            | 6       | 0       |
|            | 4   | 0     | n          | 1       | $n + 1$ |
| 3          | 1   | 4     |            | 2       | ⋮       |
|            | 2   | 3     |            | 3       | ⋮       |
|            | 3   | 2     |            | 4       | ⋮       |
|            | 4   | 1     |            | ⋮       | ⋮       |
|            | 5   | 0     |            | $n + 2$ | 0       |

## § 2. 相平衡的研究方法概述

相图是表示相平衡关系的几何图形，相图主要是根据实验数据描绘得到的，从目前看理论计算还只限一些简单体系，或者作为一种辅助方法。

任何物理、化学或物理化学性质都与物质结构和体系组成有关，当物质结构和体系组成发生变化时，体系性质也要发生变化，因此，一切相与相之间性质的差异，相的出现或消失及化合物生成和离解时体系性质的变

化等。原则上讲都可用来研究相平衡。目前在相平衡的研究中常利用的一些性质如下:

(1)热学和热力学性质—溶解度、熔度、热传导、生成热、热容、热焓、自由能、活度、平衡气相分压等。

(2)电学性质—电阻、电阻温度系数、电导、电动势等。

(3)光学性质—折光率、旋光度、吸收光谱等。

(4)容 积重量性质—比重、比容、热膨胀系数等。

(5)基于分子内聚力的性质—粘度、硬度、表面张力等。

(6)磁学性质—磁导率、磁化率等。

性质变化反映了物质结构变化,所以在性质研究的同时要配合结构研究,有时也配合动力学研究,以确定变化速度,判断达到平衡所需的时间。

不同的性质在体系发生变化时灵敏性不同,因此对相平衡的研究必须几种性质配合研究并结合物相观察,结构分析才能得出正确的结论〔3〕。

对于水溶液体系相图主要是研究不同温度不同组成的溶解度,其它方法为辅助方法;对于高温体系相图分为在动态和静态条件下进行测定的两类方法,动态法的典型方法是热分析和示差热分析法,它是通过在加热或冷却过程中测定体系变化时的热效应发生的温度来研究相平衡。这种方法适用于相变或其它变化速度较快的反应,根据不同组成试样的冷却曲线和(或)加热曲线的停顿或转折点绘制状态图。热分析,示差热分析是确定固液相平衡温度最一般的方法。静态法适用于相变或其它变化速度很慢的体系,方法是把多份组成相同的试样分别加热至预定的一系列不同的温度后长时间保温,使相变或其它变化进行完全,达到平衡状态。然后在该温度下用高温X射线仪和高温显微镜对体系进行研究,确定相的种类、物态以及各相之间的数量对比,由此确定在不同温度下的相变和其它变化。X射线结构分析的基础在于各个物相具有自己独特的结晶格子和晶格常数,即具有自己独特的X射线衍射谱线。高温显微镜可以直接观察高温时相变

和熔化过程，观察相间反应。

除高温观察外，通常的静态法分为三个步骤：(1)将试样加热至一定温度，保温一定时间使达到平衡状态；(2)将样品骤冷至室温；(3)取样检查存在的相。

可以用下述两种方法判断是否到达平衡

(1)将试样加热至一定时间，淬火观察存在的相，然后再加热，延长平衡时间，再观察，比较相同相出现的加热时间。

(2)用同一组成的试样，依次实验，加热的时间各不同，然后比较相同相出现的样品，确定平衡时间。

淬火剂要有大的热传导系数和足够的量。

为了节省试验时间，可用下法予确定不同温度下的各相的平衡关系：将样品制成一个长棒，（如为粉末状物质则将样品放入一个一头封闭的管子中）插入炉管中，炉子需要有一较大的温度梯度，平衡后淬火，将棒截短观察，如此每个相存在的大致温度即可确定。以备正式实验时参考。

淬火试样一般采取X射线或显微结构的方法检查存在的相。为了鉴定准确，原始试样成份必须有足够高的纯度，在制样过程中严格避免沾污，抛光及腐蚀样品时，要防止表面生成新相。显微结构法对鉴定新相在比较灵敏，某相的量达到0.5%即可鉴定出来，X射线法灵敏度较低，近些年多配合电子探针、定量金相，对相进行分析。必要时还需配合物理性质测定或热力学分析进行综合研究。

研究相平衡采用何种方法，视体系性质和具体条件而定，在多数情况下必须几种方法配合才能得到正确的结论。研究金属、熔盐体系一般是将动态法和静态法结合起来研究硅酸盐体系主要采用静态法，其它高温体系视体系性质而定。

至于水盐体系将另作讨论。下面仅对于差热分析法作较详细的叙述，其它方法将做一般的介绍或在研究具体实例中予以讨论。

### § 3. 示差热分析<sup>〔4〕-〔9〕</sup>

热分析法是记录样品在加热或冷却过程中时间—温度曲线，如体系在加热或冷却过程中无任何转变发生，则时间—温度曲线呈有规律变化，如果体系有某种转变发生，伴随产生放热或吸热现象，在加热或冷却曲线上将出现弯曲或水平部分，根据这些弯曲点或停顿点就可确定转变发生的温度。热分析法对确定热效应小的变化很不可信，不易观察，而温度场的波动也要影响时间—温度曲线的规律，由此而产生了示差热分析的方法。

示差热分析（简称为 D、T、A）是记录以一定速度加热或冷却的同一温度场中的试样和基准物之间温度差的一门技术。温度差的产生是由于试样在加热或冷却过程中发生变化，产生热效应的结果。近二十多年来，许多科学研究领域都广泛地应用了示差热分析。目前已和 X—射线衍射，电子探针（由微区成分分析确定相）等相分析方法配合起来，不仅可以进行物相的定性及定量分析。而且可以探索某些反应的机理。如有气相参加反应，热天平是配合示差热分析的重要工具之一。

#### 1. 示差热分析原理

将两支性质相同的热电偶分别插入试样和在加热过程中不产生热效应的基准体中，并将两支偶的同极（正极或负极）连接起来，在两支偶的另一极串连一个检流计，基准体在被研究的温度范围内没有任何相变或反应产生，即无吸热或放热效应。样品如有热效应产生，两支偶之间则产生示差热电势，示差热电势用  $E$  表示，则

$$\begin{aligned} E &= E_{AB}^{(t_1)} + E_{BA}^{(t_2)} \\ &= E_{AB}^{(t_1)} - E_{AB}^{(t_2)} \end{aligned}$$

即

$$E = f(t_1) - f(t_2)$$

令

$$t_1 = t_2 + \Delta t$$

则

$$E = f(t_2 + \Delta t) - f(t_2)$$

即

$$E = f(\Delta t)$$

示差电势是温度差的函数，示差热分析曲线就是记录时间—温度差曲线。

也称为热谱曲线。

当  $\Delta t = 0$  时曲线呈现出一水平线段。当  $\Delta t > 0$  时，则曲线呈现一个峰或谷。一般规定吸热为谷，放热为峰。

热分析和示差热分析的联合线路如图 1 所示。

热分析的检流计实际上是示差热电偶支路上的一个分路，在热分析线路上不能用指针式检流计因其内阻小能够降低示差热电偶的热电势。

原始照相式的示差热分析仪因操作麻烦等原因，而逐渐被电信号放大装置的自动记录式示差热分析仪所代替，但基本原理相同。前者是使热电流通过灵敏度为  $10^{-9} \Delta$  的检流计，使检流计小镜偏转，造成光点在照相纸上移动，记录示差热分析曲线；后者是通过放大器，将微弱的电信号放大，自动记录示差热分析曲线，记录仪并自动记录热分析曲线。

## 2. 由热分析曲线和示差热分析曲线联合确定反应温度

为了确定试样反应温度，现讨论示差热分析曲线上一些点所代表的

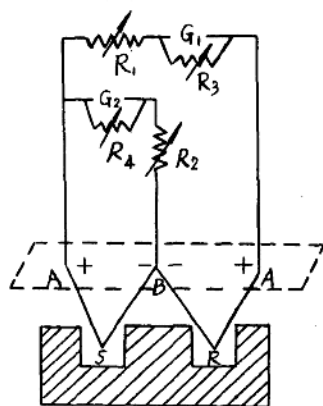


图 1. 示差热分析示意图

$G_1, G_2$  光点反射检流计

$R_1, R_2, R_3, R_4$  可变电阻

$S$  — 试样  $R$  — 基准体

物理意义，假定一个简单的和理想的示差热分析曲线，如图2。试样只经历一个吸热过程。从室温A到点B和从点D到点E没有反应发生，试样和基准体以相同的速度受热，因而 $\Delta t = 0$ ，AB和DE称为基线，BCD称为谷，B点称为谷的开始，D点称为谷的终结，C点相应的温度称为谷温，CF为谷高（或谷深），BCDF为谷面积。如试样经历的是放热过程，则形成一个在基线上方的放热峰。示差热分析曲线上的B点，C点与热分析温度-时间曲线上相对应的点，分别表示反应开始和反应终了的温度。

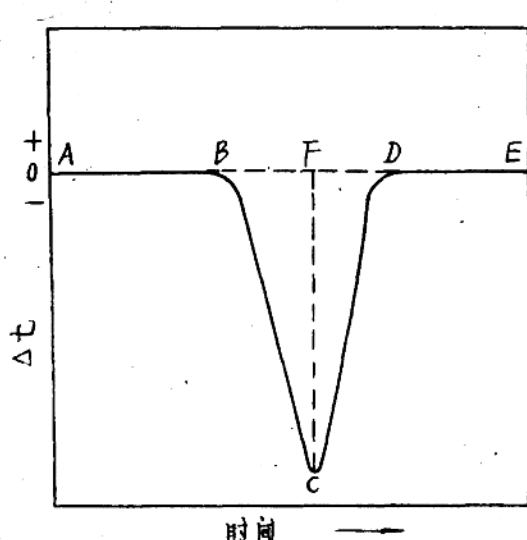


图2. 简单的理想的示差热分析曲线

实际上基线AB成水平直线和 $\Delta t = 0$ 只有当试样与基准体的热容量和热传导完全相等时才能得到，这是不易得到的，特别是当试样发生反应后，不可避免地要引起热容和热传导的变化，因而 $\Delta t \neq 0$ ，所以AB和DE就不可能在一条直线上，DE相对于AB会发生位移，需要用图解法才能确定反应开始和反应终了的温度。如图3所示。将差热谷上起始与时间轴平行的曲线作切线AB，再将差热谷的左翼向上作延长线HE，则AB

和H E线的交点“B”在热分析曲线上的投影“G”点所对应的温度即为反应开始的温度；差热谷顶点两翼延长线的交点“C”在热分析曲线上的投影“F”点所对应的温度即为反应终了的温度。

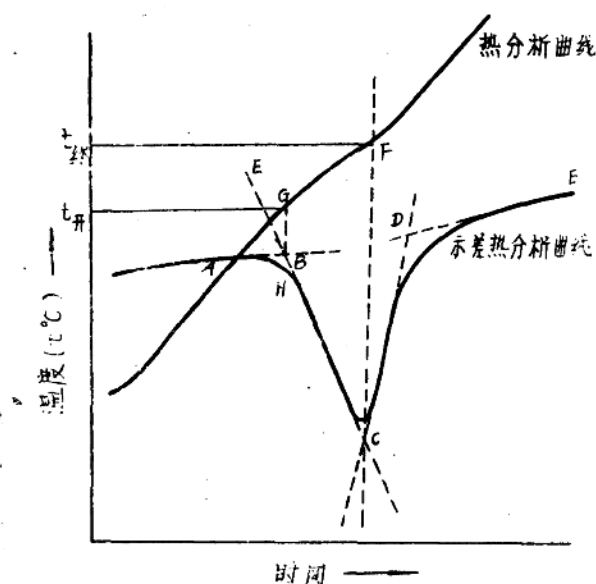


图3. 图解法确定反应开始和反应终了温度

如果纵坐标表示温度差  $\Delta t$ ，而横坐标表示温度，则G点和F点在横坐标（X轴）上的投影所对应的温度就分别表示反应开始和反应终了的温度。

对于有几个热效应的反应，诸反应开始和终了的温度皆用 上述相同方法确定。

### 3. 示差热分析装置的主要部分和基本要求

示差热分析装置主要包括以下几部分：

- (1) 加热炉及炉温定序控制装置
- (2) 温度和示差热电势测量及记录装置
- (3) 样品容器及均热体

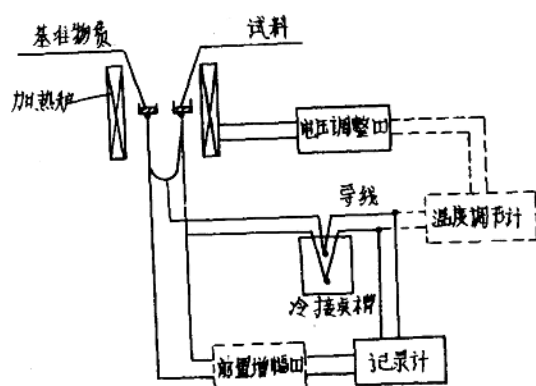


图4. 简易示差热分析装置示意图

有的差热分析仪具抽空及气氛控制装置等。图4为简易示差热分析装置构成的示意图。

设备的基本要求:

(1) 加热炉及炉温定序

控制装置:

加热炉要求温场非常均匀, 并且有足够长的恒温带, 根据实验要求, 可采用不同加热温度的电阻炉,  $1300^{\circ}\text{C}$  以下可采用  $\text{Fe-Cr-Al}$  转炉,  $1300\sim 1400^{\circ}\text{C}$  可采用铂丝炉,  $1400\sim 1650^{\circ}\text{C}$  可采用铂铑丝炉、钼丝炉,  $1650^{\circ}\text{C}$  以上可采用钨钼丝(或带)炉, 如在氧化性气氛下使用, 高温时可采用  $\text{ZrO}_2$  等氧化物电阻炉。

炉体本身热容量应小, 所以宜选用泡沫氧化铝砖做为保温、绝缘材料。

为了使炉温以一定速度均匀上升或下降, 要采用定序控温装置, 旧式的是采用同步电机使自偶变压器的调压部分做定序移动, 现代仪器是采用定序加热程序自动控制装置, 有数个波段, 以控制不同的加热速度, 可使温度以  $0.1\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  左右速度变化。

## (2) 示差热电偶

示差热电偶应满足以下两点要求:

(a) 不与试样发生反应, 也不起催化作用;

(b) 两支热电偶材质要非常均匀, 选择偶丝时要进行均匀度检查, 因为在成份上的微小差异, 就可造成热电势的差别, 从而产生测量误差。

因为普通的金属热电偶材质不稳定, 所以一般采用贵金属热电偶, 1400 °C 以下可用单铂铑热电偶, 1400~1650 °C 可用双铂铑偶, 1650 °C 以上至 1700 °C 左右可采用钽-铌热电偶等。但其热电特性不如铂基热电偶。

如果试料与热电偶作用, 而从材质的选择上又不易解决时, 可将热电偶置于下凹式坩埚底部, 但如果试样反应的热效应很小, 而试料不与热电偶直接接触, 可能降低测量的灵敏度, 为此可采用热电偶高温喷镀的方法, 在热电偶表面喷镀一层在高温情况下不与试料作用的金属或其它物质, 因镀膜很薄, 不会影响测量的灵敏度。但喷层必须与热电偶不发生作用。

## (3) 样品容器及均热体

为了使试样和基准体处于同一温场中, 它们应分别装在两个性质和大小完全相同的容器内, 这种容器称为样品容器。而样品容器一般又分别放在一个称为均热体的孔穴里。样品容器和均热体可以是金属或非金属的, 金属材料在 1000 °C 以下常用的有镍、镍基耐热合金和不锈钢, 1600 °C 或更高一些温度用铂铑合金; 高温时用钽、钼容器等非金属材料常用的有石英、烧结氧化铝和钢玉, 在高温时可采用稳定化的二氧化锆, 金属陶瓷等制品。均热体一般也用上述材质的。

样品容器和均热体要求材质稳定, 在整个研究温度范围内不发生物理和化学变化。试料要不与容器作用, 容器和均热体也要不互相作用。

容器和均热体的材料对差热曲线峰的大小有影响, 特别是对较小的热效应影响更大。金属材料有较高的热传导性, 在试样和基准体之间容易产

生热传导，使差热曲线上的峰变小，因此。金属容器应配用非金属均热体；反之，非金属容器应配用金属均热体。

样品容器的大小和形状应根据所需样品的量和差热偶插入的部位来决定，而均热体的大小和形状则由样品容器的要求而定。常用的样品容器和均热体形状及热电偶插入的位置如图 5， 6， 7 所示。

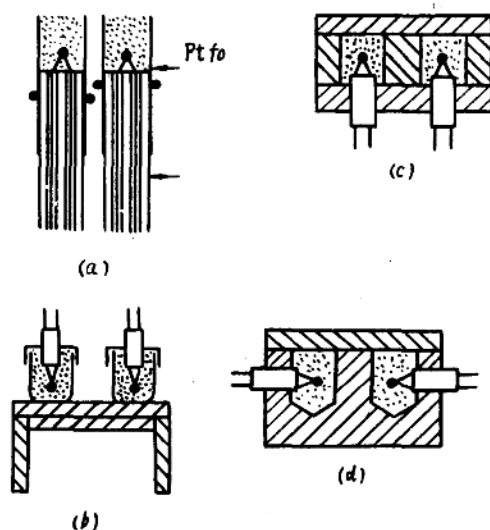


图 5. 粉末示差热分析的样品容器

#### (4) 气氛控制系统

某些体系的差热分析研究需要在一定气氛下进行，这时需根据实际需要自行设计气氛控制系统。参看化学平衡研究一章。

#### 4. 实验条件对差热曲线的影响

决定差热曲线形状的根本因素为被研究样品的性质，但是一系列的实验条件也会对曲线的形状有一定的影响，分别讨论如下：

##### (1) 加热速度的影响

示差分析是一个动态过程，加热速度要影响反应速度，因此，要影响

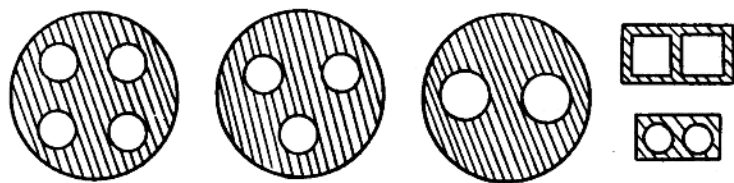


图7. 均热体俯视图

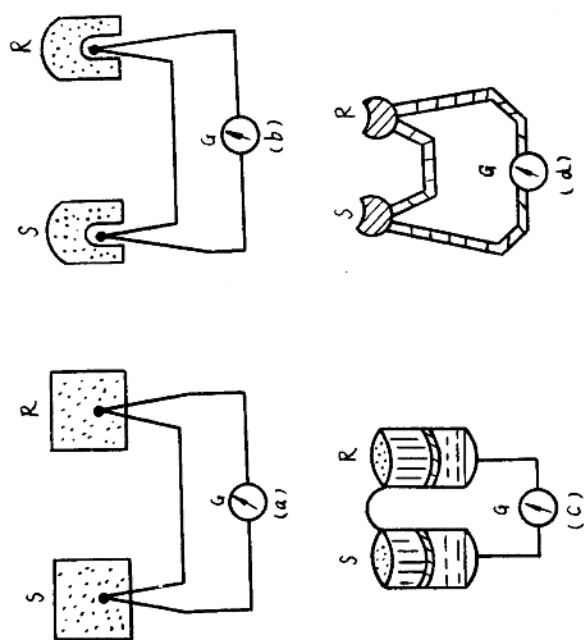


图6. 容器形状和热电偶插入部位

差热峰(或谷)的位置和形状。对于反应速度较快的样品,加热速度对差峰的影响尚不大,对于反应速度中等的样品,当升温速度较快时,常可使峰值偏高并引起相邻反应峰的重叠,当升温速度较慢时,可使峰高偏低,峰面拉宽;对于反应速度极慢的样品,升温快慢,都往往不成峰形。因此,差热分析对硅酸盐体系的研究,一般难获得满意结果。

差热峰的大小和位置还受着试样热传导性的影响。试样的导热性影响到试样内外温差的大小,当温差过大时,会导致试样外层已起反应而中心尚未反应,直至热电偶能感触到时,大部分物料几乎已反应完毕,因而显示的热效应较弱,甚至不易觉察而造成误差。见表1。

由上所叙,在实验时,加热速度应该根据所研究体系的性质等进行选择。选择的根据是:反应速度,试料的热传导性及样品容器的规格等因素。对于相平衡研究需要较慢的加热和冷却速度,因为这样更接近于平衡条件。目前差热分析的加热(或冷却)速度从0.1~200°C/分均有使用。对非金属体系的研究,加热速度以0.5~2°C合适,确定液相线温度以1~10°C合适。

由实验测得的某些球状样品表面和中心温差。

表1.

| 炉温上升<br>速度<br>°C | 温 度 差 °C                       |       |       |                                  |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|----------------------------------|
|                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cu    | Pt    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉 |
| 0.6              | 0.06                           | 0.001 | 0.007 | 0.64                             |
| 3.0              | 0.33                           | 0.007 | 0.034 | 3.3                              |
| 12.0             | 1.3                            | 0.03  | 0.14  | 13.2                             |
| 30.0             | 3.3                            | 0.07  | 0.34  | 33                               |
| 60.0             | 6.5                            | 0.10  | 0.68  | 64                               |

## (2) 试样重量的影响

试样的重量能显著影响最大热效应出现的温度，尤其对有气体析出的反应更为明显，但对热效应开始的温度并无影响。理想的试样应是包围着热电偶接触点的很小的球。试样较多时，其热容量较大，热传导迟缓，会使每一热效应产生的总时间加长，使热峰宽度增大，易使相邻热峰不易分辨，但是对于热效应较小的过程，试样太少，有遗漏热峰的可能，因此试样用量必须经过实验确定。有的研究者采取往试样中加入基准试样的办法，以便使用更少的试样进行研究。加入基准试样，可使两个容器内物料传导和热容接近，而又避免试样太少所造成实验上的困难。目前成套的差热分析仪器，试样的重量一般要求为  $10\sim 200\text{ mg}$ 。

## (3) 关于基准体的影响

在试样没有热效应产生时，要求  $\Delta t = 0$ ，所以选择的基准体必须与试样热传导和热容相近。如果试样的热传导高于基准体，则曲线开始时高于零线，反之低于零线。样品的热容高于基准体，则使曲线低于零线，反之，高于零线。至目前为止，还没有得到没有热效应时完全不偏移零线的差热曲线。虽然可通过试样和基准体的量来进行调整，但因为热传导和热容皆为温度的函数，不同物质此两个性质受温度影响不同，所以差热曲线在反应前后总有偏离基线的现象。

常用的基准体为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉， $\text{MgO}$  粉、镍粉、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  及熔融石英粉等物质，但使用最多的为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ 。

对基准体在使用以前必须进行脱水处理， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  要在  $1400^\circ\text{C}$  锻烧处理以脱除结晶水， $\text{MgO}$  也需经锻烧处理以使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgCO}_3$  分解。未经处理的基准体要影响差热曲线。

## (4) 压力与气氛的影响

对反应过程中体积改变不大的试样，压力变化对热效应温度影响较小，如固相反应，多晶转变，熔融，无定形转向结晶态等过程，服从下方程式，

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$$

式中  $\frac{dT}{dp}$  —— 转变温度随外压增加的变化率

$\Delta H$  —— 反应热或相变热

$\Delta V$  —— 反应或相变前后，体积的变化

$T$  —— 转变温度 (K)

固相反应前后  $\Delta V$  极小，所以压力对热效应温度的影响可忽略不计。

对于分解反应或有气相参加的反应，压力变化会显著影响反应温度。此因压力影响扩散速度和反应速度。

### 5. 影响基线漂移的原因

基线漂移是在示差热分析实践中经常遇到的一个技术问题，基线漂移影响峰的位置及大小，有时使得无法准确确定相变温度，反应温度等。

基线漂移的实质是差热偶在实验过程中反应前后热电势不相等，相互不能抵消，有热电势输出。热电势相差越大，基线漂移就越严重。产生基线漂移的原因，大致有如下几方面因素：

(a) 试样与基准体温度不相等，造成试样与基准体温度不相等的原因如下：

- 1) 炉体本身产生的热不对称；
- 2) 试样和基准体不是对称的置于恒温区中间；
- 3) 盛放试样和基准体的容器壁厚薄不相等；
- 4) 试样和基准体的热传导和热容不等；

(b) 热电偶受腐蚀，偶端成分改变或两支偶的保护管壁厚不等或两支偶在炉中占非对称位置。

(c) 热电偶的工作端接触不良，电阻增大，造成差热电偶的热电势不均衡。

(d)组成差热偶的两支偶性质不一致和输出端温度不稳定。

(e)电阻丝炉没有消除炉腔内电磁场对热电偶的干扰。

这些原因可能几个同时起作用或某一个单独起作用，所以差热分析实验必须周密考虑各方面引起误差的因素，使每一条件力求严格。

#### 6. 差热分析的应用

由于示差热分析技术有多方面的应用，所以此方法发展很快，除记录温度以外，物质的一些其它性质如受热过程中体积的膨胀和收缩，重量的变化，都可以在热分析过程中得到了解。现在有型号繁多适用于各种条件使用的综合热分析仪，装置高精度化、自动化，而且感度、精度正在根据要求日益提高。测量温度范围由 $-150^{\circ}\text{C}$ ~ $3000^{\circ}\text{C}$ 左右，加热速度由十分之几度至几十度，甚至上百度，可分阶段控制；差示热电势范围由 $\pm 10$ 微伏~ $\pm 1000$ 微伏左右，分6~7阶段控制；记录纸速度由每分钟几毫米至几十毫米，分5~6阶段；温度记录范围由5~50毫伏左右，分5~6阶段，记录项目有热分析，差热分析，差重，重量变化速度，试样室压力等多种，现已有五笔记录仪，同时可绘出五条曲线。

现在示差热分析已和一些新的测量技术结合起来，有综合设备出售，如示差热分析和高温显微照相装置，示差热分析和质谱同时测量装置，示差热分析和高温X射线衍射同时测量装置，示差热分析和气相色谱同时测量装置，差示扫描量热装置，示差热分析和同时测定物质的粘度、电导装置等。尚有热分析—示差热分析数据自动处理装置，将接受的多重信息，由计算机进行处理，可以提高效率并消除人为读数误差。

#### § 4. 由冷却曲线绘制相平衡图〔1〕—〔3〕

将一系列不同组成的样品，加热到液相线温度以上，然后降温，记录热分析，示差热分析曲线，得到冷却曲线上的转折和停顿点，从而确定体系各组成样品的转变温度，将每一个组成的冷却曲线上的温度转变点，转