

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод, техника, применение



Метод

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) можно определить изменение температуры и энтальпии, происходящее в образцах твердых тел и жидкостей при их контролируемом нагреве или охлаждении.

ДСК является наиболее часто используемым методом в термическом анализе. Быстрота получения результатов анализа, большое значение для решения исследовательских задач и контроля качества сырья и продукции, удобство в обращении обуславливают его универсальность.

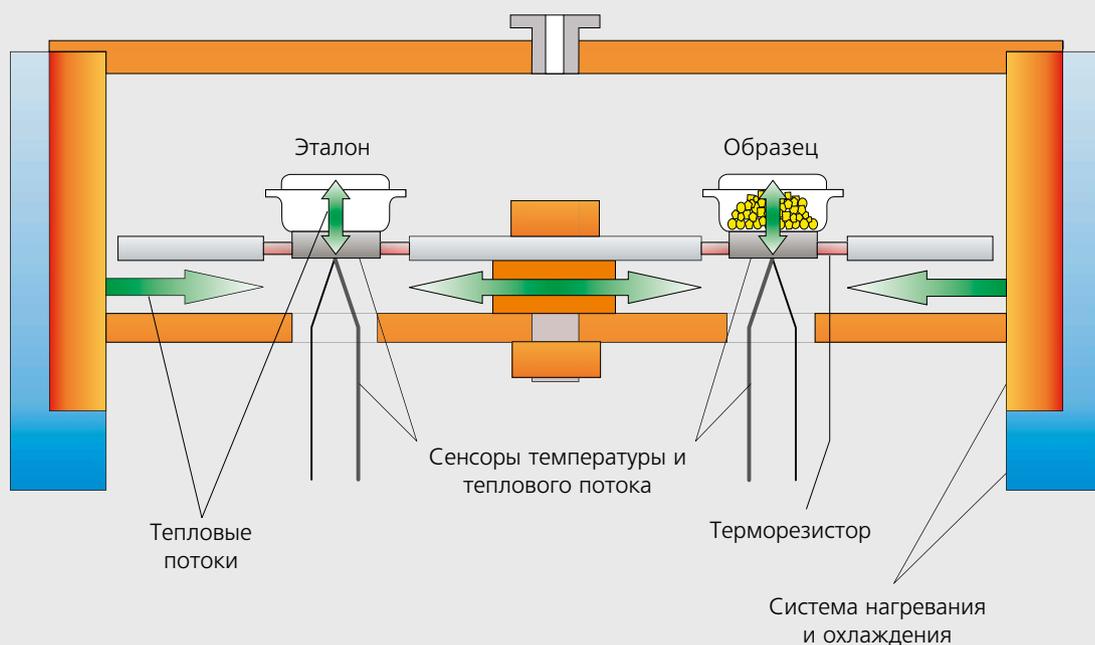
Многие стандарты (ASTM, DIN, ISO...) могут быть использованы в качестве руководства для калибровки прибора, а также для специальных применений, ориентированных на особые материалы, продукцию, или для оценки полученных результатов и их интерпретации.

Типичные применения ДСК:

- плавление-кристаллизация
- полиморфизм
- фазовые диаграммы
- переходы в жидких кристаллах
- чистота материалов
- кристалличность полукристаллических материалов
- соотношение твердое тело-жидкость
- фазовые переходы в твердом теле
- переходы стеклования
- удельная теплоемкость
- структурообразующие реакции
- окислительная стабильность
- начало разложения
- совместимость



DSC 204 **F1** Phoenix®
покрывает диапазон температур от -180°C до 700°C



Принцип действия ДСК теплового потока

Принцип действия ДСК теплового потока основан на создании однородного температурного поля в печи калориметра. В сенсоре, выполненном в форме диска, распространяются равные тепловые потоки, направленные к исследуемому образцу и к эталону. Если теплоемкости сторон образца и эталона различаются или, если в образце происходит поглощение или выделение тепла, т.е. изменение тепловых потоков вследствие фазовых переходов или реакций, то все это приводит к возникновению температурного градиента внутри сенсора, являющегося хорошим проводником.

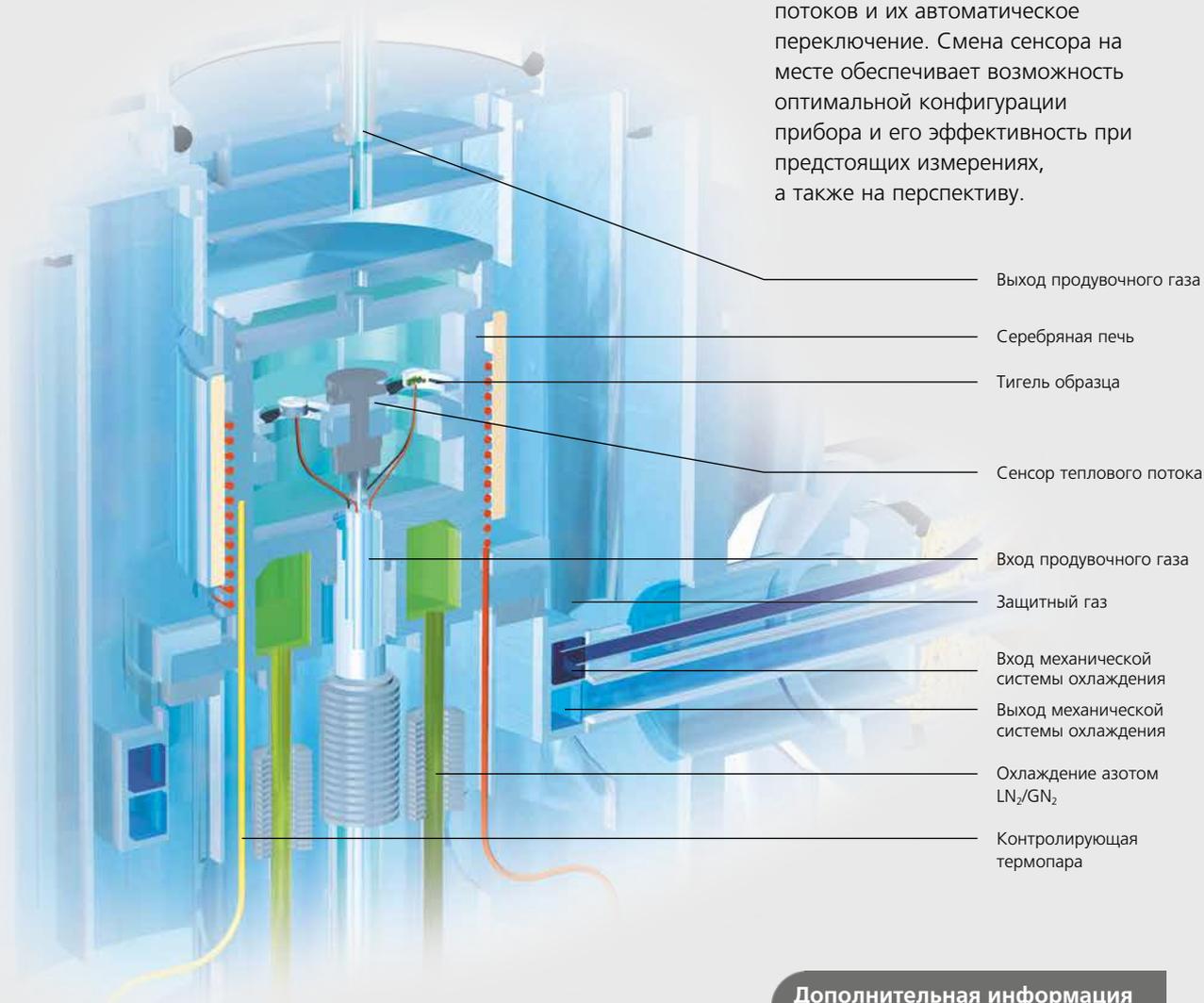
Чувствительные температурные сенсоры регистрируют эти градиенты и измеряют, таким образом, очень быстро и точно любое изменение тепловых потоков. Такие отклонения отображаются на горизонтальной базовой линии калориметра в виде экзотермических или эндотермических пиков или ступеней и образуют кривую дифференциального теплового потока.

DSC 204 *F1 Phoenix*[®] – Устанавливающие тенденцию технологии

Принцип работы измерительной камеры калориметра DSC 204 *F1 Phoenix*[®] основывается на однородном нагревании дискового сенсора с целью получения стабильной и воспроизводимой базовой линии, на эффективной и экономичной системе охлаждения, а также, на высокой механической и химической стойкости узлов прибора, приводящей к увеличению срока их службы.

Это достигается за счет помещения сенсора в цилиндрическую серебряную печь со встроенной обмоткой нагрева и серебряными крышками сверху и снизу сенсора, за счет обеспечения хорошего соединения механического охлаждения и альтернативного охлаждения жидким азотом или воздухом, за счет снижения инертности печи и за счет использования прочных металлов для основы печи и сенсо-

ров теплового потока. Идеальная изоляция и поток защитного газа позволяют проводить непрерывные измерения при низких температурах без образования «ледяной шубы» на корпусе измерительной камеры. Герметичная конструкция измерительной камеры ДСК позволяет проводить измерения при очень чистых атмосферах определенного газа. Встроенная, калиброванная система обеспечивает точный непрерывный контроль газовых потоков и их автоматическое переключение. Смена сенсора на месте обеспечивает возможность оптимальной конфигурации прибора и его эффективность при предстоящих измерениях, а также на перспективу.



Дополнительная информация
www.dsc204.info

Альтернативные методы охлаждения

Благодаря широкому температурному интервалу и эффективности охлаждения прибор DSC 204 **F1 Phoenix**® является оптимально оснащенный для подавляющего большинства применений – весь диапазон температур от -180°C до 700°C покрывается СС 300 (система кон-

тролируемого охлаждения жидким азотом (LN₂) и газообразным азотом (GN₂)), с удобной возможностью дозаправки.

Кроме того, доступна эффективная, экономичная замкнутая механическая система охлаждения, которая

работает между -85°C и 600°C. Если рабочий интервал температур начинается с комнатной, то возможна конфигурация прибора с воздушным охлаждением (сжатый воздух из магистрали лаборатории, либо из баллона).

Сменные сенсоры



τ-сенсор является константановым (CuNi) дисковым сенсором. Благодаря высокой проводимости серебряного покрытия τ-сенсор имеет значительно лучшее время отклика при возникновении разницы тепловых потоков, что приводит к хорошему разрешению накладывающихся и близко расположенных эффектов на кривой калориметра.



Основой конструкции μ-сенсора является пластина из специально легированного кремния, выполненного в виде диска. Вместе с высокой точностью по температуре μ-сенсор обеспечивает высокий уровень чувствительности, который до сих пор в калориметрии являлся недостижимым.

Технические характеристики DSC 204 F1 Phoenix®

Температурный диапазон	-180°C до 700°C
Скорость нагревания / охлаждения	0.001 до 200 К/мин
Разрешение (цифровое/дискретное)	0.01 мкВт (μ-сенсор)
Чувствительность	<ul style="list-style-type: none"> ■ τ-сенсор: 3.2 мкВ/мВт ■ μ-сенсор: 70 мкВ/мВт
Постоянная времени прибора	<ul style="list-style-type: none"> ■ τ-сенсор: < 0.6 с ■ μ-сенсор: < 3 с
Точность энтальпии	< 1%
Сменные сенсоры	<ul style="list-style-type: none"> ■ τ-сенсор (-180°C до 700°C) (малая постоянная времени) ■ μ-сенсор (-150°C до 400°C) (высокая чувствительность) ■ сжатый воздух: от комн. темп. до 700°C, с генератором холодного воздуха: от 0°C до 700°C ■ Механическая система охлаждения: от -85°C до 600°C ■ Жидкий азот: от -180°C до 700°C
Альтернативные методы охлаждения	
Газовая среда	Инертный, окисляющий, статический, динамический
Герметичность	Да
Регулятор массового расхода продувочного и защитного газа	3
Устройство автоматической смены образца (ASC)	Опционально для 64 образцов
Устройство автоматической смены эталонного образца	Да
Термомодулированный ДСК (TM-DSC)	Дополнительно
Подключение к газоанализаторам	Фурье-ИК спектрометр и/или масс-спектрометр даже при системе автоматической смены образцов

DSC 204 **F1** Phoenix® – Идеальные комплектующие

DSC 204 **F1** Phoenix® – универсальность за счет большого разнообразия комплектующих.

Система автоматической смены образцов

Система автоматической смены образцов, которая может быть установлена позже, вмещает 64 пробы и различные типы тиглей и обрабатывает их автоматически в любом заданном порядке. Для каждого из образцов может быть назначено отдельное измерение и макро оценка.

Для нестабильных образцов и проб с летучими компонентами доступно дополнительное устройство для перфорации тиглей.

Подключение к газоанализаторам Фурье-ИК спектрометру и/или масс-спектрометру возможно даже при системе автоматической смены образцов

Газонепроницаемая конструкция ячейки DSC 204 **F1** Phoenix® и точный контроль подачи газов позволяют подключить Фурье-ИК спектрометр или масс-спектрометр. Уникальный адаптер позволяет одновременно подключать оба газоанализатора.



Дополнительная информация

www.dsc204.info



Разнообразие тиглей и уплотняющий пресс

Предлагаются тигли различных размеров из металла, драгоценных металлов, графита, кварцевого стекла и оксида алюминия. Если образцы необходимо освободить от влияния окружающей атмосферы или, если необходимо, чтобы выделяющиеся газы из пробы не выходили из тигля, то алюминиевые тигли могут быть герметично закрыты с помощью настольного пресса. Для полимеров мы рекомендуем уникальные алюминиевые тигли *Concavis*, которые улучшают воспроизводимость.



Калибровочные материалы

Для калибровки ДСК по температуре и энтальпии предусмотрены различные наборы калибровочных материалов для разных тиглей (включая автоклавы), которые охватывают весь температурный диапазон различных приборов.

Калибровочные материалы подобраны и приготовлены для измерений в соответствии со стандартами ASTM и CEI-IEC. В справочную систему ДСК включены сертификат от производителя и инструкции по калибровке.

Программное обеспечение *Proteus*[®] для систем ДСК

Программное обеспечение *Proteus*[®] работает под Windows XP[®] или Windows 7[®].

Proteus[®] берет на себя задачи измерения и оценки полученных

данных. Удобное меню в сочетании с автоматизированными процедурами делает программное обеспечение *Proteus*[®] легким в использовании, при этом обеспечивая сложный

анализ. Программное обеспечение *Proteus*[®] лицензируется вместе с прибором и может быть установлено на другие компьютерные системы.

Программное обеспечение *Proteus*[®] – Гибкость, разумность, завершенность

- редактируемая программа эксперимента
- повторение измерений с минимальным вводом параметров
- возможность начала анализа при протекающем измерении
- сравнение до 64 кривых
- вычитание кривых
- возможность использования многих методов (ДСК, ТГ, ДМА, ТМА и др.)
- увеличение фрагмента графика (zoom) и представление картинки в картинке
- первая и вторая производные
- автоматическая оценка характерных температур
- комплексные оценки пиков
- выбор из 5 типов базовых линий
- многоточечная калибровка температуры пробы
- многоточечная калибровка изменений энтальпий

- калибровка теплоемкости для теплового потока
- сохранение и экспорт оцененных результатов
- экспорт и импорт данных (ASCII)
- прямой экспорт в Microsoft[®] Excel
- интегральный сигнал для представления тв. тело-жидкость на кривой плавления
- контролируемая процедура измерений (напр. ОИТ, остановка измерений при пороговом значении)
- автоматическая пересылка сообщений о состоянии измерений и об окончании измерений по электронной почте
- опция для полной автоматизации измерений
- опция для термомодулированного ДСК

Расширенное программное обеспечение

Возрастание информационного объема измерений ДСК обусловлено постоянным развитием программного обеспечения и включением многочисленных уникальных программных модулей:

- термокинетика с анализом многих кривых методом нелинейной регрессии (NLR)
- компонентная кинетика для реакции в негомогенных смесях
- компьютерное моделирование термических процессов для прогнозирования процессов в производственном масштабе
- оценка чистоты разделения пиков

BeFlat[®] – революция в оптимизации базовой линии

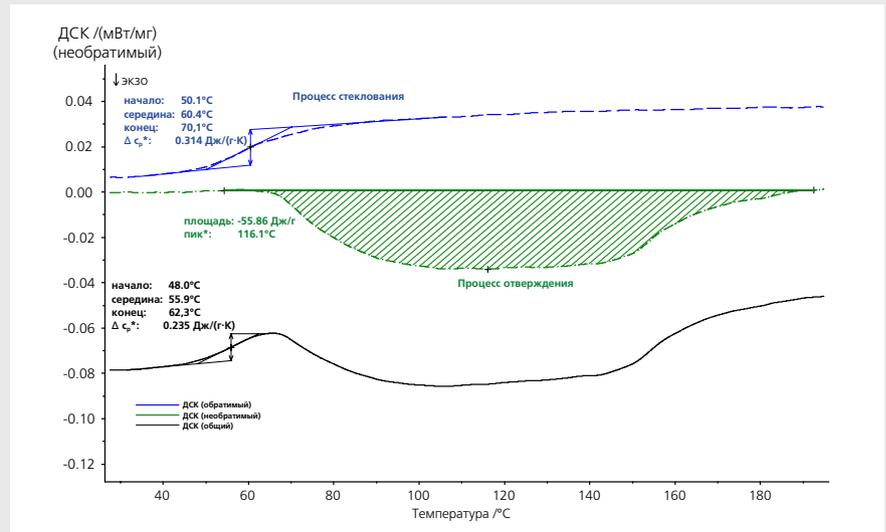
Идеальная тепловая симметрия, которая обычно ожидается при дифференциальной установке измерений, часто не устанавливается из-за материала или производственных ограничений. Уникальная технология *BeFlat*[®] позволяет проводить

корректировку отклонений базовой линии ДСК вследствие термической асимметрии путем построения многомерных полиномов, зависящих от температуры и скорости нагрева. Коэффициенты для многомерного полинома извлекаются автоматически

из данных измерений базовой линии в заданном температурном интервале. *BeFlat*[®] обеспечивает совершенно горизонтальную базовую линию ДСК с минимальными отклонениями в диапазоне мкВт.

Термомодулированный ДСК

В эксперименте с термомодулированным ДСК (ТМ-ДСК) на линейную скорость нагревания накладываается синусоидальная температурная модуляция. Результатом измерения является осциллирующий ДСК сигнал, в котором среднее значение, амплитуда и фазовый сдвиг являются характеристиками различных свойств образца. Анализ сигнала позволяет разделить процессы на обратимые и на необратимые. На примере отверждения эпоксидного полимера показано, как можно отделить накладывающийся переход стеклования от уже начинающегося экзотермического отверждения в одном измерении ТМ-ДСК, и как можно реализовать оценку разделенных процессов.



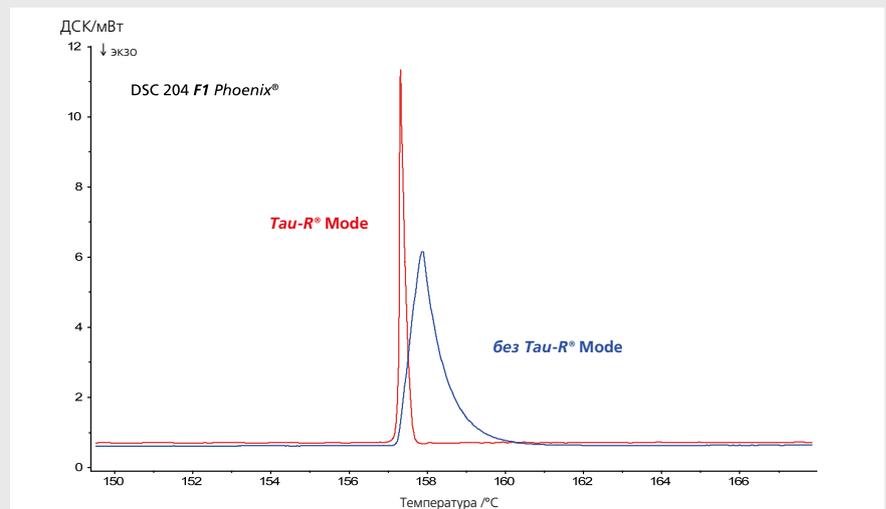
Термомодулированный ДСК

Tau-R® Mode для продвинутого ДСК анализа

При ближайшем рассмотрении результатов ДСК измерения, становится понятно, что форма кривой недостаточно точно отражает тепловой поток, образующийся при фазовом переходе. Температура начала теплового эффекта (онсет) показывает начало плавления образца. Когда график достигает своего пика – образец уже полностью расплавлен. Таким образом, измеренная температура пика плавления на графике не является температурой плавления самого образца, хотя температура образца должна быть такой же как и температура плавления. Ещё одно отличие формы кривой от реальности – сигнал не падает мгновенно до нуля после достижения пика. На самом деле должно быть именно так, ведь к этому моменту образец уже полностью расплавлен

и не требуется больше энергии. Поэтому ДСК кривая отображает не только данные от образца, но и от прибора. Для преодоления этого противоречия и был разработан **Tau-R® Mode**. Его коррекция основана на двух показателях:

термическое сопротивление R и постоянная времени τ . Стандарты по калибровке определяют параметры корректировки, поэтому они основаны на реальных результатах измерений и могут быть применены впоследствии.

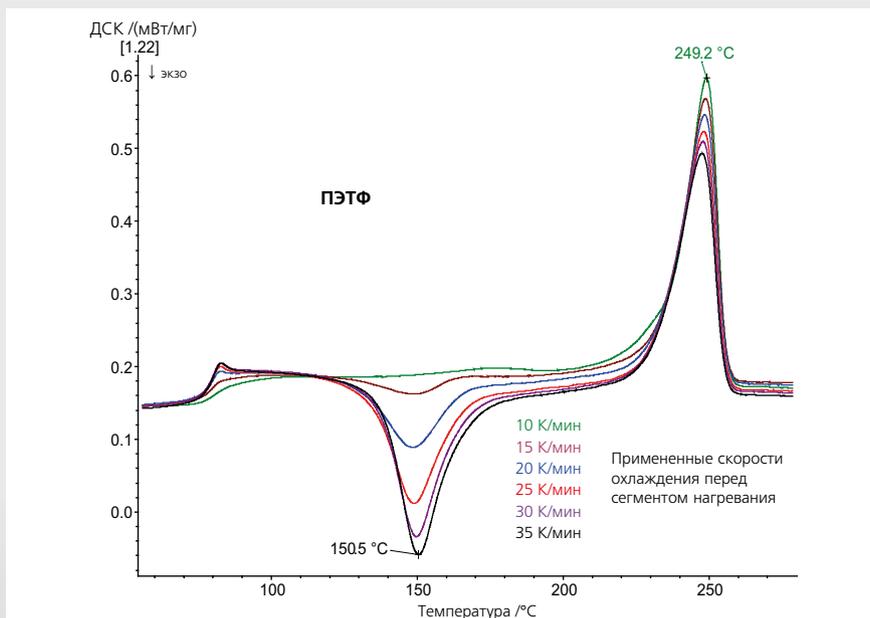


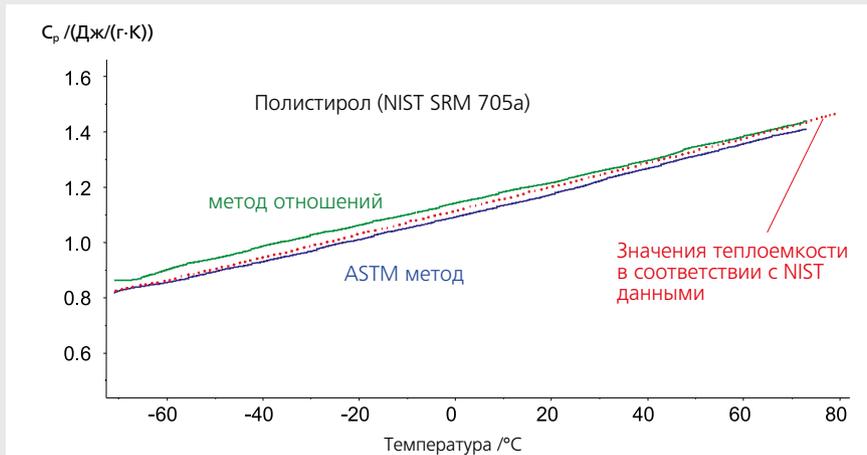
Tau-R® Mode для углубленного ДСК анализа

Применение

Полимеры

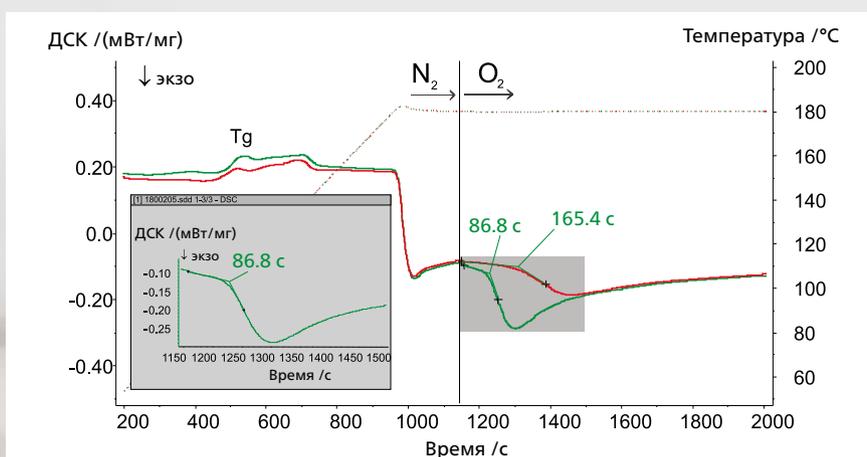
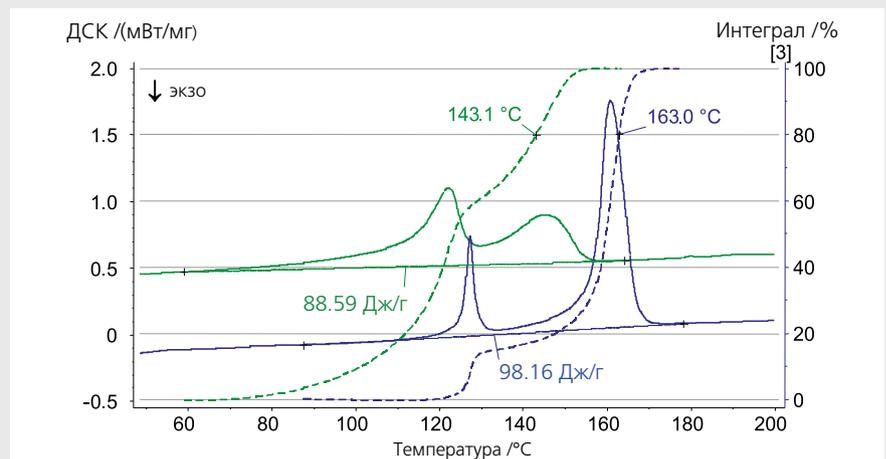
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – полукристаллический термопласт с относительно медленной скоростью кристаллизации. В экспериментах ДСК отчетливо наблюдаются различные уровни аморфности (T_g 75-85°C) и кристалличности (перекристаллизация 146°C, плавление 242°C). Пробы охлаждались на приборе DSC 204 **F1 Phoenix**® устройством механического охлаждения от состояния плавления с различными скоростями.





Возможность определения удельной теплоемкости для большинства различных материалов является одной из важных задач ДСК. Погрешность <2% была достигнута с эталоном NIST 705а, представляющим собой полистирол с узким распределением молекулярных масс. Применялись различные методы анализа, скорость нагрева составляла 10 К/мин.

Часто информацию ДСК о накладывающихся пиках плавления невозможно использовать непосредственно для процессов термической обработки. Интегральный анализ программного обеспечения Proteus® позволяет проводить точные измерения поведения «тв. тело-жидкость» при любой температуре. Сравнение двух смесей PE-PP показывает, что один образец расплавлен на 80% уже при 143°C; другой – только при 163°C.

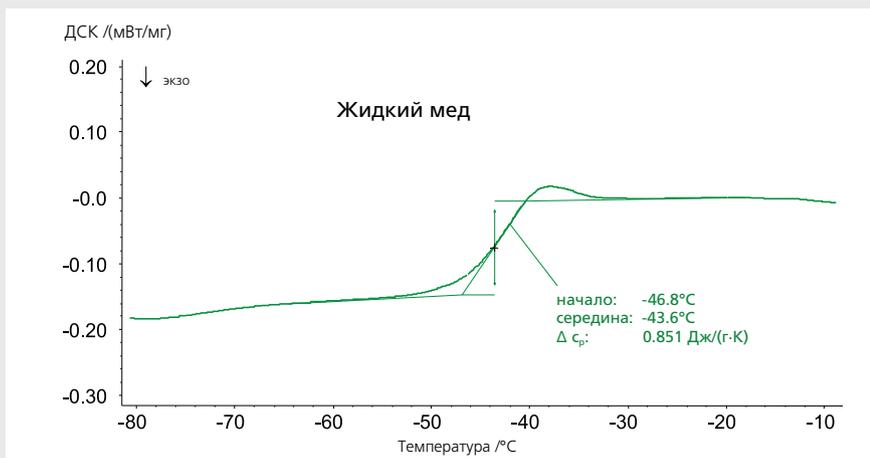
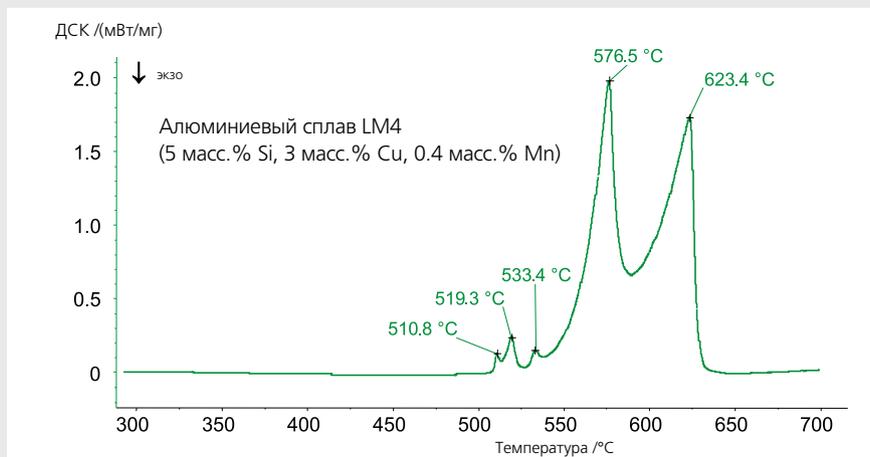


Параметры процессов старения пластмасс могут быть рассчитаны в ДСК с помощью стандартных анализов в атмосфере кислорода (ОИТ). На примере показаны две пробы акрилонитрилбутадиенстирола (ABS); окислительное индукционное время ОИТ измерений пробы составило 86,8 с, что составляет примерно половину значения чистого эталона (165,4 с).

Применение

Металлы

Для анализа современных металлических сплавов очень важно хорошее разделение пиков плавления отдельных компонентов сплава. Здесь показаны измерения алюминиевого сплава, проведенные на приборе DSC 204 **F1** с τ -сенсором, обеспечивающим прекрасное разделение пиков в области плавления от 510°C до 650°C.

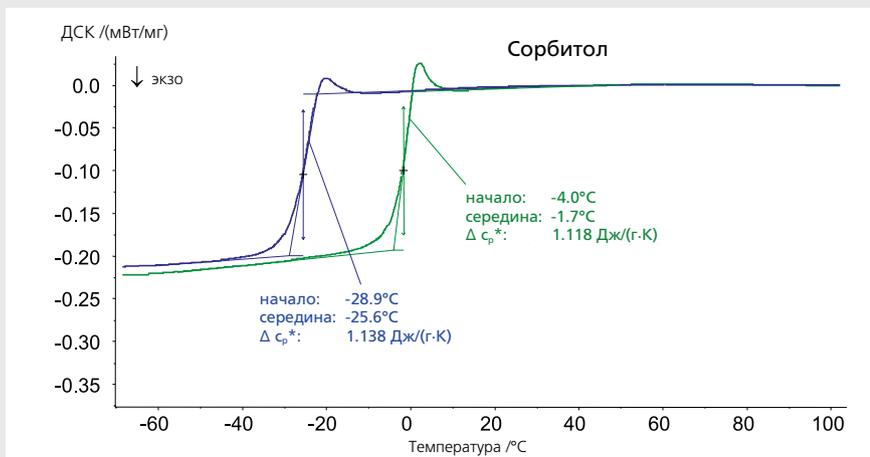


Продукты питания

Система сахар-вода очень важна в пищевой промышленности и фармацевтике. Кроме главного компонента, состоящий из разных типов сахара, натуральный мед содержит также до 17% воды. Аморфная структура системы сахар-вода очевидна ввиду присутствия низкотемпературного перехода стеклования при -44°C.

Фармацевтика

Сорбитол используется в качестве заменителя сахара во многих сладостях, диетических продуктах и лекарственных препаратах. 5,5% воды в безводном сорбитоле вызывают сдвиг перехода стеклования от $-1,7^{\circ}\text{C}$ до $-25,6^{\circ}\text{C}$. Обе пробы остаются совершенно аморфными при быстром охлаждении после нагрева до состояния плавления. При медленном охлаждении расплавленного сорбитола может происходить частичная кристаллизация.



Наша компетентность в обслуживании



Наша компетентность – сервис

Во всем мире имя NETZSCH обозначает всестороннюю поддержку, надежное и профессиональное обслуживание до и после покупки. Наш высококвалифицированный технический персонал всегда готов предоставить консультацию.

Во время обучения, специально составленного для Вас и Ваших сотрудников, Вы узнаете, как в полной мере использовать все потенциальные возможности прибора.

Ваши инвестиции в оборудование всегда будут защищены нашей опытной командой обслуживания на протяжении всего срока эксплуатации прибора.

Обзор наших услуг

- монтаж и ввод в эксплуатацию
- экстренные консультации
- профилактическое обслуживание
- калибровка прибора
- IQ / OQ / PQ
- срочный ремонт комплектующих NETZSCH на месте
- служба перевозки/обмена
- служба технической поддержки
- поставка запасных частей

Наша компетентность – лаборатории по применениям

Лаборатории по применениям компании NETZSCH предлагают большой выбор методов термического анализа. Наши разнообразные методы измерения и более чем 30 различных новейших рабочих измерительных систем позволяют предоставлять пользователям готовые решения в области термического анализа.

Измерения могут проводиться на отдельных образцах самых разнообразных форм и конфигураций. Заказчик получает точные результаты измерений и их интерпретацию в кратчайшие сроки. Это позволяет охарактеризовать новые материалы

и компоненты, минимизировать риски и иметь существенные преимущества над конкурентами.

Для решения производственных задач мы анализируем причинно-следственные связи и вырабатываем решение совместно с заказчиком. Возможность коммерческого тестирования не требует больших вложений и окупается за несколько дней или недель, обеспечивая быструю и надежную поддержку исследований в области новых материалов или решения любых производственных вопросов.



Группа NETZSCH является средней компанией в сфере машино- и приборостроения, находящейся в семейном владении, располагающей производственными, сбытовыми и сервисными организациями в разных странах мира.

Три бизнес подразделения – Анализ & Тестирование, Измельчение & Диспергирование и Насосы & Системы предлагают высокотехнологичные индивидуальные решения для потребностей самого высокого уровня. Более 3000 сотрудников в 163 центрах по производству и продажам в более чем 28 странах мира, обеспечивают нашим заказчикам всестороннюю и квалифицированную сервисную поддержку.

Если Вам необходим термический анализ, адиабатическая реакционная калориметрия или определение теплофизических свойств – обращайтесь в NETZSCH. Более 50 лет опыта в прикладных исследованиях, современная линейка приборов и широкий спектр предлагаемых услуг гарантируют, что наши технические решения не только смогут соответствовать всем Вашим потребностям, но и превзойдут Ваши ожидания.

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42
95100 Selb
Germany
Tel.: +49 9287 881-0
Fax: +49 9287 881 505
at@netzsch.com

www.netzsch.com