

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)


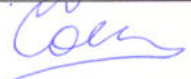
Директор НИИ химии
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Е.В. Сулейманов
«*21*» *августа* 2020 г.



Методика количественного определения тепловых эффектов и
теплоемкости керамических материалов в вакууме

г. Нижний Новгород
2020 г.

Список исполнителей

Должность	Фамилия И.О.	Подпись
Ответственный исполнитель, зав. каф. физической химии, д.х.н., профессор	Маркин А.В.	
доцент каф. физической химии, к.х.н.	Сологубов С.С.	

Содержание

1. Универсальный высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix	4
Методика измерений	5
Проверяемые характеристики оборудования	7
Условия проведения периодической аттестации	7
Документы, используемые для аттестации	7
Результаты периодической аттестации	8
Средства измерений, используемые для периодической аттестации	9
Литература	10

1. Универсальный высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix

Принципиальная схема измерительной ячейки дифференциального сканирующего калориметра типа DSC 204 *F1 Phoenix* (Netzsch–Gerätebau, Германия) представлена на рис. 1. Данный прибор позволяет проводить классические ДСК–измерения (тепловых эффектов и температур фазовых переходов), а также измерения удельной теплоемкости керамических материалов в интервале температур от 90 до 1000 К с погрешностью в среднем $\pm 3\%$.

Прибор полностью автоматизирован и, что особенно хотелось бы отметить, для калориметрического эксперимента достаточно несколько мг вещества.

Точность измерения C_p^o решающим образом зависит от воспроизводимости измерения базовой линии (*DSC*). Сравнение результатов измерения C_p^o корунда с соответствующими литературными данными позволило сделать заключение об ошибке измерения, не превышающей $\pm 3\%$.

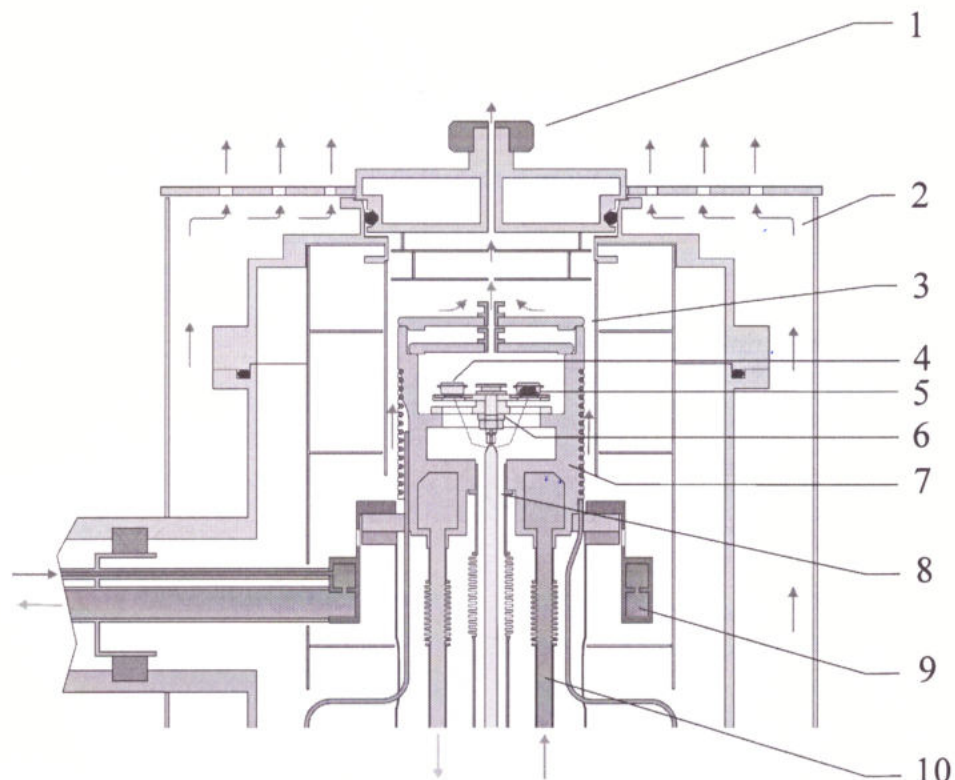


Рис. 1. Разрез измерительной ячейки калориметра DSC 204 F1 Phoenix:
 1 – выходное отверстие для газа, 2 – воздушное охлаждение, 3 – защитный газ, 4 – стандарт, 5 – образец, 6 – сенсор постоянного теплового потока, 7 – печной блок, 8 – продувочный газ, 9 – циркулирующее охлаждение, 10 – LN₂–/GN₂–охлаждение

Методика измерений. Конструкция калориметра DSC 204 F1 Phoenix и методика работы аналогичны описанным в работе [1, 2].

Для расчета удельной теплоемкости требуются величины из трех разных кривых: базовая линия, стандарт, образец.

DSC 204 F1 Phoenix может работать с различными системами охлаждения: охлаждение азотом (газообразным или жидким); воздушное охлаждение: воздушным компрессором или через электроклапан (воздух под давлением); механическое или компрессорное охлаждение (внутреннее охлаждение).

Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпий переходов – $\pm 1\%$. Теплоемкость определяли методом отношений («Ratio method»). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p^o по данным ДСК-измерений подробно описана в [2] и Netzsch Software Proteus. Индивидуальные значения $C_{p,s}^o$ при разных температурах определялись согласно уравнению (1):

$$C_{p,s}^o = \frac{m_{std}}{m_s} \cdot \frac{DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)}{DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} \cdot C_{p, std}^o, \quad (1)$$

где $C_{p,s}^o$ – удельная теплоемкость образца при температуре T , $C_{p, std}^o$ – удельная теплоёмкость стандарта (корунда) при температуре T , m_{std} – масса стандарта, m_s – масса исследованного образца, DSC_s – величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой образца (мкВ), DSC_{std} – величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой стандарта (мкВ), DSC_{bl} – величина ДСК-сигнала при температуре T из базовой линии (мкВ).

Для расчета теплоемкости были проведены три различных измерения: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца (керамического материала). В этих измерениях сохранялись идентичными следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева и скорость сканирования, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. При измерении теплоемкости образец выдерживался при постоянной температуре (293 К) в течение 30 минут в токе аргона; затем проводилось нагревание с постоянной скоростью (1 К/мин) до 526 К; измерения завершались последующим охлаждением системы до комнатной температуры. Измерения базовой линии и стандарта проводились в том же

режиме. Отметим, что погрешность определения C_p^0 указанным методом была не хуже $\pm 2\%$. Измерения теплофизических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

Проверяемые характеристики оборудования

погрешность калориметра при измерении температуры;

погрешность калориметра при измерении энтальпии (теплового эффекта).

Условия проведения периодической аттестации

Температура окружающего воздуха $+22^{\circ}\text{C}$.

Атмосферное давление 755 мм.рт.ст.

Влажность относительная 55%.

Документы, используемые для аттестации

1. ГОСТ Р 8.568-97 ГСИ Аттестации испытательного оборудования. Основные положения.
2. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix. Техническое описание и инструкция по эксплуатации
3. Методика поверки дифференциальных сканирующих калориметров DCS фирмы «NETZSCH – Gerätebau GmbH», Германия

Результаты периодической аттестации

Определение погрешности калориметра при измерении температуры

Вычисление температурной калибровки - DSC 204 F1 на 414/F1 через USB

Скорость нагрева: 5 Атмосфера: Ar Тигель: Pan Al, pierced lid
 Печь: Standard DSC 204F1, TC: E Прободержатель: DSC 204F1 m-sensor, TC: K

	Вещество	Темп. теор. °C	Темп. эксп. °C	Математический вес	Темп. кор. °C
1	Hg	-38.8	-38.6	1.000	-38.8
2	Biphenyl	69.2	70.8	1.000	69.0
3	In	156.6	158.6	10.000	156.7
4	Sn	231.9	232.7	2.000	231.5
5	Bi	271.4	272.4	1.000	271.8

Примечание: _____
 Температур: _____

Сортировать
 Коэффициенты
 Вычислить
 График
 Печать
 Добавить
 Вставить
 Удалить
 ОК
 Отмена
 Справка

Определение погрешности калориметра при измерении энтальпии (теплового эффекта)

Расчет чувствительности - NETZSCH DSC 204 F1 на 414/F1 через USB

Скорость нагрева: 5 Атмосфера: Ar Тигель: Pan Al, pierced lid
 Печь: Standard DSC 204F1, TC: E Прободержатель: DSC 204F1 m-sensor, TC: K

Параметры калибровки
 Вещество: _____ Темп. стандарта: _____ dHтеор: --- dHэксп: ---

	Вещество	Темп. °C	Энтальпия Дж/г	Площадь пика мкВ*с/мг	Эксп. чувствит. мкВ/мВт	Математич. вес	Расчет. чувствит. мкВ/мВт
1	Hg	-38.8	-11.440	-687.850	60.127	1.000	59.731
2	Biphenyl	69.2	-120.400	-8278.000	68.754	1.000	68.593
3	Indium	156.6	-28.600	-2102.000	73.497	10.000	73.628
4	Sn	231.9	-60.500	-4621.000	76.380	1.000	75.986
5	Bi	271.4	-53.300	-4094.000	76.811	1.000	76.413

Примечание: _____
 Интервал _____

Сортировать
 Коэффициенты
 Откалибровать
 Вычислить
 График
 Печать
 Добавить
 Вставить
 Удалить
 ОК
 Отмена
 Справка

Средства измерений, используемые для периодической аттестации

Прибор комбинированный Testo 622, зав. № 39507323/504, свидетельство о поверке № 18001858579, действительно до 24.12.2019.

Калибровочные образцы

**Das Kalibriererset enthält 6 Substanzen/
The calibration set includes 6 substances:**

Nr. No	Bezeichnung Material	chem. Zeichen Formula	Reinheit Purity [%]	Schmelztemperatur Melting Temperat. T [°C]	Schmelzenthalpie Melting enthalpy Hs [J/g]	Chargen-Nr. Lot No.	Quellenangabe Reference
1	Biphenyl	C6H5	99,5	69,2	147,3	21742-081	T [1], Hs[6]
2	Indium	In	99,999	156,6	-28,59	03026AG	[3]
3	Wismut Bismuth	Bi	99,9995	271,4	-53,3	259847/1493	T [4], Hs[5]
4	Zinn Tin	Sn	99,999	231,9	-60,5	08129 DU	[3]
5	Quecksilber Mercury	Hg	99,99+	-38,8	-11,40	U00363	T [4], Hs[2]
6	Cyclohexan Cyclohexane	C6H12	99,96	-87,0 (*)	-79,4	S12561-273	T, Hs [7], T[8]

(*) Strukturumwandlung/polymorphic transition

- [1] J. O. Hill, For better Thermal Analysis and Calorimetry, ICTA Edition III, 1991
- [2] R. Riesen, G. Widmann: Thermoanalyse. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1984
- [3] N.N.: DIN 51007, Thermische Analyse; Differenzthermoanalyse; Grundlagen. Beuth-Verlag, Berlin, 1994.
- [4] N.N.: ASTM E 967, Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers, 1983.
- [5] S. Sarge, H. K. Cammenga: Thermochemica Acta 94, 1985, 17
- [6] Empfehlungen des Laboratory of Government Chemist.
- [7] G. Della Gatta and J. Barczynska: Proposed new reference materials for DSC calibration at subambient temperatures (to -100°C)
- [8] N.N.: Certificate NIST-ICTAC GM 757

Литература

1. Hohne G.W.H. Differential scanning calorimetry / Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. // Springer–Verlag Berlin Heidelberg – 2003. – 299 p.
2. Drebuschak V.A.. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 79. P. 213–218.