

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, skrót od nazwy angielskiej „Differential Scanning Calorimetry”) jest metodą, w której wyznacza się ilość dostarczonego próbce ciepła. Metodą DSC można prowadzić pomiar różnicy dopływających do próbki badanej i do próbki odniesienia strumieni ciepłych, która występuje pod wpływem narzuconych im zmian temperatury. Metoda DSC umożliwia badanie efektów ciepłych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia badanej substancji, a także efektów ciepłych zachodzących w określonym czasie w warunkach izotermicznych. Jest to metoda kalorymetryczna, tzn. polega na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych procesów fizycznych. Wyznaczenie ciepła przemiany umożliwia ponadto ustalenie wartości innych

wielkości termodynamicznych, takich jak np. entalpia i entropia. Zasadę pomiaru w DSC można przedstawić następująco: naczynka (tzw. tygle) z próbką badaną oraz próbką odniesienia poddaje się analizie w jednakowych warunkach, zgodnie z ustalonym programem temperaturowym, mierząc różnicę temperatur ΔT pomiędzy tymi próbkami. W zakresie temperatury, w której wykonuje się analizę próbka odniesienia musi być stabilna termicznie; najczęściej jako próbkę referencyjną stosuje się pustą naczynko. Jeśli w badanej substancji w trakcie analizy nie zachodzą żadne przemiany, to temperatura tej substancji i próbki odniesienia się w jednakowy sposób zgodnie z ustalonymi warunkami analizy. Gdy w badanym materiale zachodzić będzie przemiana egzotermiczna to temperatura badanej substancji będzie większa od temperatury próbki odniesienia. Natomiast, gdy temperatura próbki referencyjnej będzie wyższa od temperatury badanej próbki to oznacza, że mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Elementy grzewcze, w które wyposażony jest aparat DSC dostarczają ciepło tak, aby utrzymać jednakową temperaturę w obu tyglach. W wyniku pomiaru otrzymuje się krzywą DSC, czyli zależność dostarczonej energii cieplnej od temperatury (ewentualnie czasu). Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur próbki odniesienia i badanego materiału rejestrowana jest w postaci piku jako efekt cieplny przebiegającego procesu, przy czym powierzchnia pola pod pikiem jest wprost proporcjonalna do entalpii tej przemiany.

Obecnie w kalorymetrach DSC najczęściej wykorzystywana jest metoda kompensacji mocy. W tej metodzie próbka badana i próbka odniesienia znajdują się w identycznych, oddzielnych i izolowanych termicznie piecykach. Piecyki te są sterowane niezależnie w taki sposób, aby temperatura obu próbek w czasie ustalonego pomiaru była jednakowa. Wielkością mierzona jest moc dostarczana do elementów grzejnych umieszczonych pod próbką badaną lub referencyjną, która równoważy różnicę temperatur między tymi próbkami. Różnica ta powstaje jeżeli w badanej próbce zachodzi przemiana fizyczna lub chemiczna, czyli próbka ta pochłania lub wydziela więcej ciepła niż próbka referencyjna.

Na wyniki DSC wpływa jednak wiele czynników. Przed rozpoczęciem pomiarów konieczna jest kalibracja aparatury, która pozwala na sprawdzenie poprawności funkcjonowania przyrządu. Wynik analizy DSC zależy także od atmosfery, w której znajduje się próbka w czasie pomiaru (np. powietrze, gaz obojętny, próżnia) oraz od szybkości zmiany

temperatury. Istnieją także aparaty działające w warunkach podwyższonego ciśnienia. Najczęściej stosowanymi w badaniach DSC warunkami temperaturowymi są nagrzewanie lub chłodzenie ze stałą szybkością. Do specjalnych celów stosuje się programy kroków izotermicznych lub modulację temperatury. Metoda DSC jest jednak generalnie wygodna w stosowaniu, dokładne wyniki otrzymuje się dość szybko, a do analizy potrzebne są niewielkie ilości badanej substancji (nawet kilka mg). Na krzywej DSC wyróżnić możemy odcinki tzw. linii podstawowej, które są przesunięte równolegle do osi temperatury o pewną niewielką wartość entalpii. Oznaczają one przedziały temperatury, w których w próbce nie zachodzą procesy związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. W momencie zajścia reakcji lub przemiany fazowej linia podstawowa przechodzi w pik. Jest to część krzywej, w której odchyła się ona od linii podstawowej a następnie do niej wraca. Pik endotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej jest niższa od wzorcowej, zaś pik egzotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej wzrasta powyżej temperatury próbki wzorcowej. W pierwszym przypadku ciepło musi zostać dostarczone do próbki badanej (pik zorientowany ku dołowi), natomiast w drugim przypadku ciepło jest odbierane przez układ (pik zorientowany ku górze). DSC jako metoda termicznej analizy pozwalająca na jakościowe i ilościowe scharakteryzowanie zmian przepływu ciepła w funkcji czasu i temperatury, dokonującego się w trakcie zmian fizykochemicznych w warunkach ogrzewania próbki, charakteryzuje się szeregiem zalet, do których zaliczyć można krótki czas analizy, łatwość w przygotowaniu próbki, szeroki zakres temperatury badanych przemian, możliwość ilościowego scharakteryzowania zachodzących reakcji, minimalne wymagania co do ilości próbki (przeważnie kilka miligramów), duża czułość DSC pozwala na rejestrowanie przemian fazowych, którym towarzyszą słabe efekty cieplne (transformacja stanu szklistego, przemiany polimorficzne, krystalizacja).

Badanymi materiałami będą szkła metaliczne, które charakteryzują się strukturą amorficzną. Na podstawie pomiarów na DSC wyznaczone będą temperatury zeszklenia, temperatury krystalizacji, temperatury topnienia oraz entalpie zachodzących przemian fazowych. Pomiarzy ze stałą szybkością nagrzewania wykorzystane będą do wyznaczania energii aktywacji przemian fazowych.