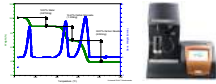


# Thermogravimetric Analysis (TGA)

기초 이론 & 응용



## 목 차

- 장비에 대해 (Instrumentation)
- Hardware
- 보정(calibration)
- 실험 고려 사항(experimental considerations)
- 응용(applications)

TGA : 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

2



## I부 - 장비에 대해



## 주제 - I부

- 정의, 장비 복습
- 저울(balance), 가열로(furnace), 열 교환기(heat exchanger)
- 질량, 온도 보정
- 퍼지 가스(Purge gas)
- 측정 기준선(Baseline)
- 시료 준비(Sample preparation)와 적절한 팬 선택(pan selection)
- 분석 방법(Method)
- 기타 사항

TGA : 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

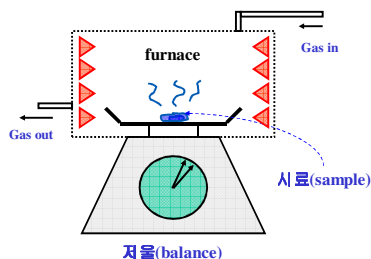
<http://www.tainstruments.co.kr>

4



## TGA: 기술의 본질

- TGA(Thermogravimetric Analysis; 열중량 분석)는 주변 기체를 통제된 환경에서 온도의 함수로 시료의 중량과 그 변화율을 관찰



TGA : 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

5



## TGA: 사용 주목적

- 기본적으로 상온~1200℃에서 시료의 구성 성분을 결정하거나, 열적 안정성을 검사하는 데 사용
- 보통 열분해, 산화, 용매(수분) 증발 등에 의한 시료의 중량 변화를 알아내는 데 사용

TGA : 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

6



## TGA로 분석 가능한 것

- 열안정성(Thermal Stability)
- 산화 안정성(Oxidative Stability)
- 다성분 시료의 구성 성분(Composition)
- 재료의 열분해 반응 속도(Decomposition Kinetics)
- 제품의 수명 평가(Estimated Lifetime)
- 고온, 반응성/부식성 환경이 재질에 미치는 영향
- 재료의 휘발성 성분 함량

## TGA; 중량 변화의 기전(mechanism)

- 중량 감소:
  - 분해(Decomposition); 화학 결합이 끊어져 작은 분자가 날아감
  - 증발(Evaporation); 고온에서 휘발성 성분이 날아감.
  - 환원; 환원 기체 환경에서(수소, 암모니아 등) 시료가 환원되는 경우
  - 탈착(desorption)
- 중량 증가:
  - 산화; 시료가 산화 환경에서 산소(또는 질소)와 결합
  - 흡착

이들은 모두 반응 속도론을 적용할 수 있는 과정임  
(만약 일어난다면 속도를 측정 가능함).

## TGA Hardware

1. TA ; 현재 module
2. Hardware 이해

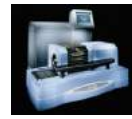
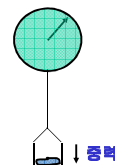


## 가열로(furnace) 방식



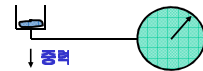
TGA Q50/500, Discovery TGA series

수직 방식  
(vertical)



SDT Q600

수평 방식  
(horizontal)



## Q Series TGA's

### I. Q50 & Q500



Q 50



Q 500

## TGA Q 시리즈: 주요 특성/선택 사양

특성		Q50	Q500
가열로	소형(low mass)	기본(수직)	기본(수직)
	EGA(방출 기체 분석)	선택 사양	선택 사양
온도 범위		실온 ~ 1,000℃	실온 ~ 1,000℃
MFC		기본	기본
Autosampler		(없음)	선택 사양
고해상도 TGA (Hi-Res TGA™)		(없음)	선택 사양
Modulated TGA(MTGA™)		(없음)	선택 사양
터치스크린 조작		(없음)	기본
방출 기체 분석 가능 여부	MS	연결 가능	연결 가능
	FT-IR	연결 가능	연결 가능

## Discovery TGA(old); 제원(Specifications)

온도 범위	상온 ~ 1200°C
등온 온도 정확성 (Isothermal Temperature Accuracy)	±1°C
온도 정밀도 (Temperature Precision)	±1°C
가열 속도 범위	0.1 ~ 500°C/min (Linear) > 2000°C/min (Ballistic)
시료 중량 범위	750 mg
시료 중량 변화 범위 (Dynamic Range)	100 mg
중량 정확도 (weighing accuracy)	±0.1%
중량 정밀도 (Weighing Precision)	±0.01%
감도 (Sensitivity)	< 0.1 µg
단 시간 잡음 (Short Term Noise) (rms)	< 0.03 µg
측정 기준선 선형성 (Baseline Linearity) (50 ~ 1000°C)	< 1 µg
측정 기준선 이동 (Drift) (50 ~ 1000°C)	10 µg
신호 해상도 (Signal Resolution)	0.001 µg

TGA; 기호 코덱 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>



## New DTGA 시리즈: 주요 특성/선택 사양

특성	55	550	5500
가열로	소형 (Standard)	기본 (수직)	기본 (수직)
	EGA(방출 기체 분석)	선택 사양	기본 (수직)
온도 범위	실온 ~ 1,000°C	실온 ~ 1,000°C	실온 ~ 1,200°C
MFC	기본	기본	기본
4 Gas Blending 모듈		선택 사양	기본
25 position Autosampler	-	선택 사양	기본
고해상도 TGA (Hi-Res TGA™)	-	선택 사양	기본
Modulated TGA(MTGA™)	-	선택 사양	기본
App-Style 터치스크린 조작	기본	기본	기본
방출 기체 분석 가능 여부	MS	연결 가능	연결 가능
	FT-IR	연결 가능	연결 가능

TGA; 기호 코덱 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

14



## TA Instruments TGA ; 성능

	Q50	Q500	Discovery (old)
중량 정확도	± 0.5%	± 0.5%	± 0.1%
중량 정밀도	± 0.01%	± 0.01%	± 0.01%
감도	0.1 µg	0.1 µg	< 0.1 µg
기준선 변동 (Dynamic Drift)*	< 50 µg	< 50 µg	< 10 µg
온도 정밀도	± 0.1°C	± 0.1°C	± 0.1°C

\* 빈 Pt pan으로 50 → 1000°C, 20°C/min scan했을 때 중량 값 변화

TGA; 기호 코덱 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

15



## Discovery TGA; 제원(Specifications)

Specification	TGA 55	TGA 550	TGA 5500
Temperature Range	Ambient to 1000°C	Ambient to 1000°C	Ambient to 1200°C
Temperature Accuracy	±1°C	±1°C	±1°C
Temperature Precision	±0.1°C	±0.1°C	±0.1°C
Heating Rate (Linear)	0.1 to 100°C/min	0.1 to 100°C/min	0.1 to 500°C/min
Heating Rate (Ballistic)	>600°C/min	>600°C/min	>1500°C/min
Furnace Cooling (Forced air/N2)	1000°C to 50°C <12 min	1000°C to 50°C <12 min	1200°C to 35°C <10 min
Sample Weight Capacity	1000mg	1000mg	1000mg
Dynamic Weighing Range	1000mg	1000mg	1000mg
Weighing Precision	±0.01%	±0.01%	±0.01%
Resolution	0.1 µg	0.1 µg	<0.1 µg
Weight Baseline Drift <sup>[1]</sup> Ambient to 1000°C	<25 µg	<25 µg	<10 µg
Vacuum	50 µTorr (EGA furnace)	50 µTorr (EGA furnace)	50 µTorr

[1] Without baseline subtraction

TGA; 기호 코덱 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>



## TGA; 저울이 작동하는 방식

- 저울; 영점-균형 원리(null-balance principle)로 작동
  - 영점; 광 센서에 빛이 같은 양 도달
  - 영점에서 벗어나면 도달하는 빛의 양에 차이가 발생 ; 전류를 흘려서 영점으로 맞춰 주도록 작동
  - 영점으로 맞춰 주는 데 필요한 전류의 양이 중량 변화에 비례함
- cf. 순간적으로 너무 많이 중량이 변하면 '시간 지연(time delay)'이 생길 수 있음

TGA; 기호 코덱 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

17

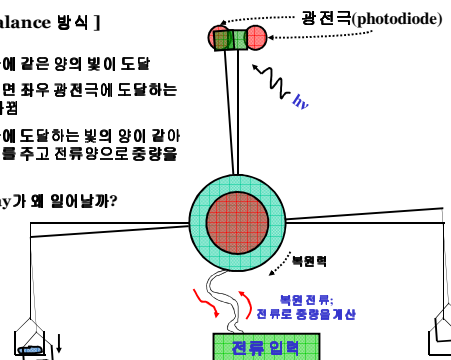


## TGA; 저울이 작동하는 방식

### [ Null-balance 방식 ]

1. 좌우 광전극에 같은 양의 빛이 도달
2. 시료를 놓으면 좌우 광전극에 도달하는 빛의 양이 변함
3. 좌우 광전극에 도달하는 빛의 양이 같아 지도록 전류를 주고 전류량으로 중량을 결정

cf. time delay가 왜 일어날까?



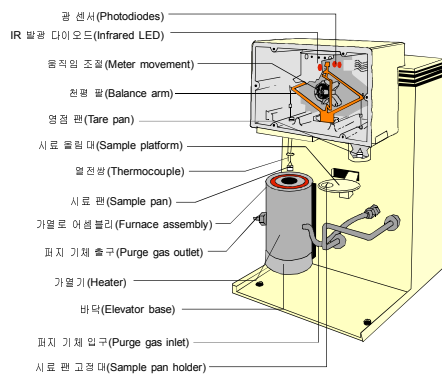
TGA; 기호 코덱 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

18



## TGA; 구조 도식



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

19



## 온도 제어와 측정 (Q50/500)

- 단일 측정/제어 방식이 가열로를 빠르게 응답할 수 있게 함
  - 시료와 TC가 근접해 있음; 정확한 중량 전이 과정 측정 가능
  - Hi-Res™, MTGA™에 이상적
- cf. TC 위치는 조절 가능함



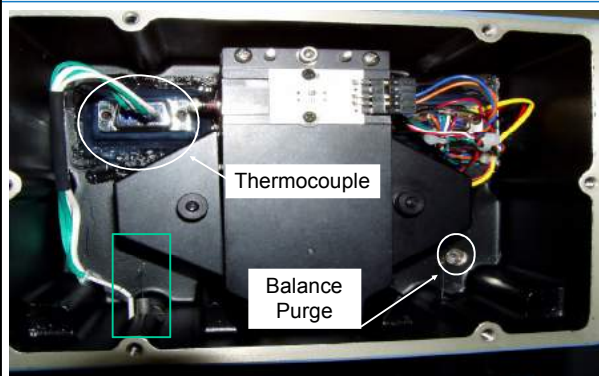
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

20



## TGA Balance Housing



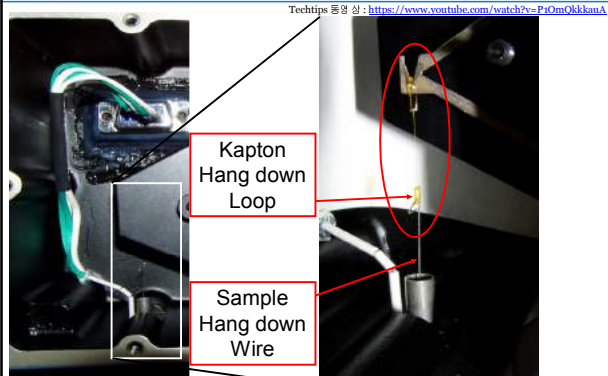
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

21



## Hang down Wire & Loop



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

22



## TGA Furnaces

### 표준 노

- 질량이 작음
- 고해상도 (Hi-Res) 실험용
- Q 시리즈; 20분 이내 냉각
- Discovery 시리즈; 12분 이내 냉각



### EGA용 노

- 질량이 큼
- 안쪽이 석영 (quartz)임; EGA용으로는 기체를 흡착하면 곤란함
- Q 시리즈; 냉각에 40분 정도 소요

DTGA; better vacuum



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

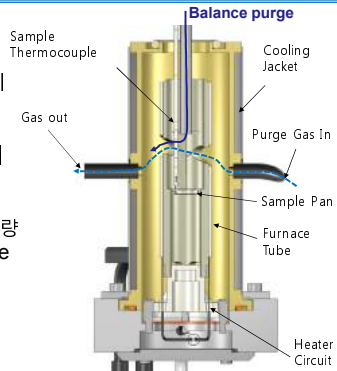
<http://www.tainstruments.co.kr>

23



## Q500/50 표준 가열로 (standard furnace)

- 2중 구조; 빠른 온도 응답이 목적
- 수직 가열로 방식이 최상의 정확도와 감도를 위해 설계
- purge gas가 수평 방향; 중량에 영향 없이 반응물과 purge gas를 교환하기 위함



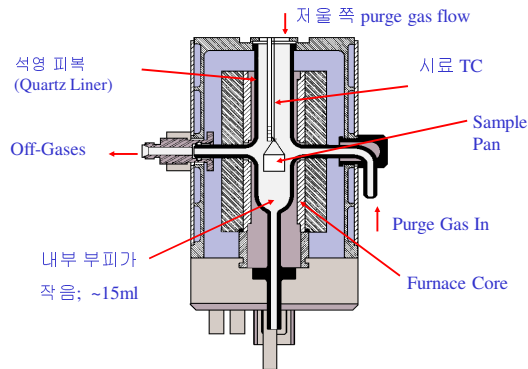
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

24



## Q500/50 EGA ; 가열로의 단면



TGA ; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

25



## Heat Exchanger – 청소

- ‘팡이’ 안 겼나 확인하세요~ every 3 months
- 팡이 제거제; 장비 사면 같이 들어옵니다. Service가 ‘넣고 시작’ 한다. ‘conditioner’
- 채우고 나서 Q series S/W에서 “Control \ Prime Exchanger” 수행

P/N 952377.901



TGA ; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

26



## 오토샘플러(Autosampler)

- 분석 sequence 편집 기능과 함께, 모든 분석을 완전히 자동화
- Q 시리즈 ; 16개 표준 (48개까지도 가능)
- DTGA 시리즈 ; 25 개 표준
- 도중에 멈추거나 순서를 교체 가능
- 한 개도 물론 가능함



TGA ; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

27



## TGA/SDT Calibration



## TGA; Calibrations

- 질량 (월 단위)
- 온도 (월 단위)
- 시료 올림대 (팬을 집어올리지 못하면)

cf. Q 시리즈는 MFC(mass flow controller)가 기체 유량을 제어함. 제조시 이미 calibration 되어 있으므로 고객이 손댈 이유 없음.

TGA ; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

29



## SDT: Calibrations

- TGA ; 중량/beam 보정
- DTA baseline 보정
- DSC heat flow & cell constant 보정
- 온도 보정

1개월 단위로 권장

cf. 보정 방법; TA Korea 홈페이지의 ‘고객 지원’ -> ‘한국어 자료’

TGA ; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

30



## 온도 Calibration: 퀴리점

- 상자성(Paramagnetism), 강자성(Ferromagnetism)  
- 자석에 끌릴 수 있는 성질(have magnetic susceptibility)

- 퀴리 온도(Curie Point Temperature)  
- 물질이 상자성, 강자성을 상실하는 온도(offset point로 정의)

Why? 몰라도 됩니다.

- 자석과, 퀴리 온도가 정밀하게 측정된 물질이 필요



TGA; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

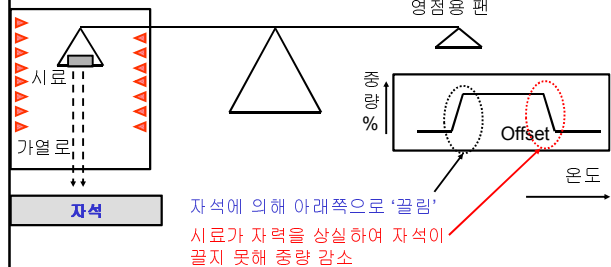
<http://www.tainstruments.co.kr>

31



## TGA; 온도 보정

- Vertical Balance Configuration - TGA 2050/2950/Q series/Discovery series



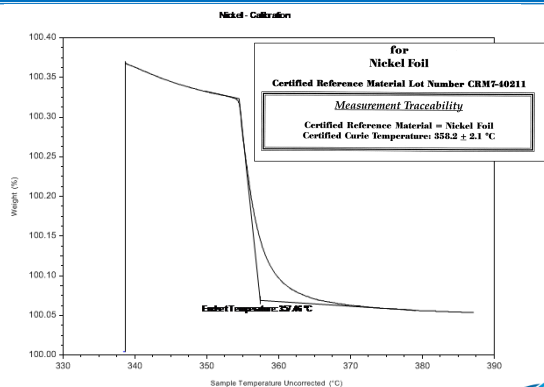
TGA; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

32



## Nickel ; Temperature Calibration



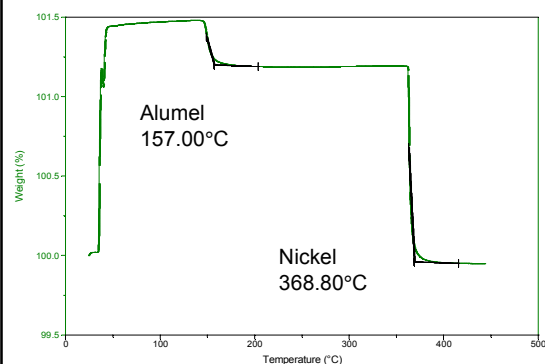
TGA; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

33



## 표준; 동시에 돌릴 수 있음



TGA; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

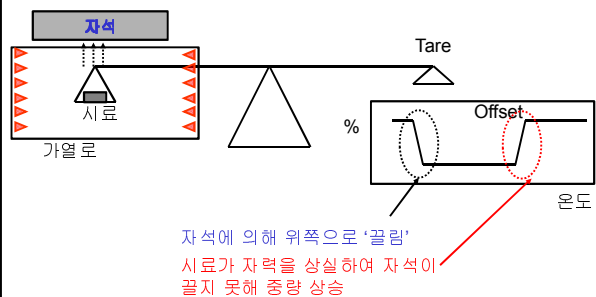
<http://www.tainstruments.co.kr>

34



## SDT: 퀴리온도 보정

- Horizontal Balance Configuration - SDT 2960 & Q600



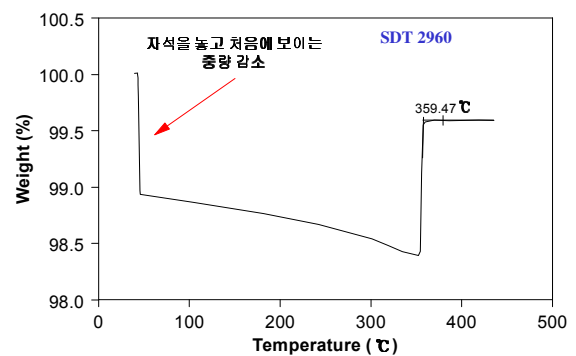
TGA; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

35



## SDT: Curie Point 보정



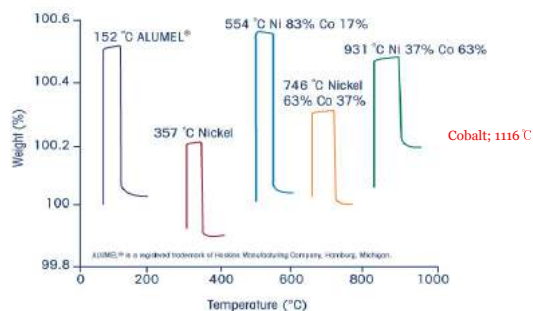
TGA; 기초 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

36



## Discovery/Q series – Curie Point Standards



물론 이 kit은 Q600 SDT에서도 사용할 수 있습니다.

## Calcium Oxalate ; 열분해

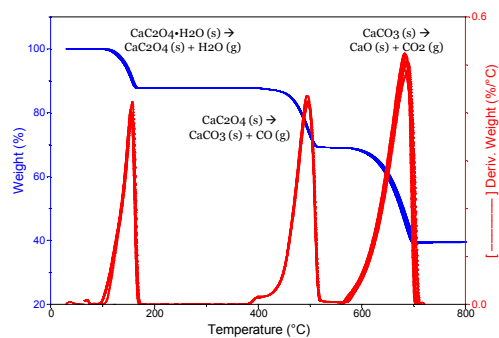
- 1<sup>st</sup> Step  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$   
Calcium Oxalate Monohydrate Calcium Oxalate
- 2<sup>nd</sup> Step  $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO} (\text{g})$   
Calcium Oxalate Calcium Carbonate
- 3<sup>rd</sup> Step  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$   
Calcium Carbonate Calcium Oxide

### 주의 1

- 'demonstration' 등급임. Verification, calibration 어느 것도 되지 않음
- 한번 쓰면 꼭 막아 보관 (or N<sub>2</sub> purge 후 잠금)
- 재현 정확히 되려면 ~20mg run. Heating rate 맞춰야 함
- N<sub>2</sub>와 air purge 결과가 다름

## Calcium Oxalate ; 반복 재현성

### 동일 조건에서 8회 반복



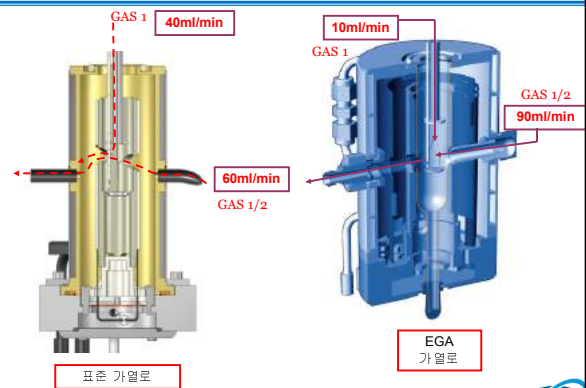
## Experimental Considerations



## TGA/SDT; Purge Gas 조절 준수사항

- TGA
    - 항상 건조한 불활성 기체(N<sub>2</sub> 등)를 저울(balance) 쪽으로 넣어야 함
    - 반응성/부식성 기체는 시료/가열로 쪽으로만 투입 가능
  - SDT
    - 항상 비활성 퍼지 기체를 넣어야 함
    - 반응성/부식성 기체는 외부 port에서 투입 가능함
- cf. 2960은 불가능

## TGA; Purge Gas 흐름



## TGA/SDT; Purge Gas 유량

- Discovery TGA / Q5000 IR /Discovery 5500  
10mL/min 저율  
25mL/min 가열로
- SDT Q600/ 2960  
100 - 200mL/min (could go even higher)
- Q500/50/Discovery TGA 550/55
- Standard Furnace  
100mL/min. total:  
40mL/min. 저율  
60mL/min. 가열로
- EGA Furnace  
100mL/min. total:  
10mL/min. 저율  
90mL/min. 가열로

TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

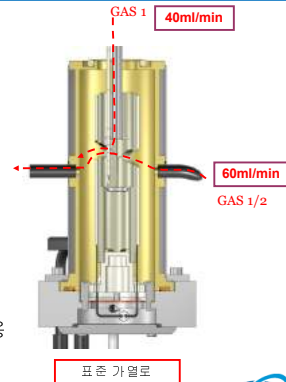
<http://www.tainstruments.co.kr>

43



## TGA: Q 시리즈 Purge Gas 연결

- MFC 없는 장비
  - gas 1; sample area로만 들어간다.
  - gas 2; balance area로만 들어간다.
- MFC 있는 장비
  - gas 1; sample / balance area 모두
  - gas 2; purge gas 종류를 바꿀 때나, sample에 통하는 gas를 바꿀 때 사용



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

44



## TGA/SDT; Purge Gas

- N<sub>2</sub>; 가장 일반적. 저렴.
- He; baseline이 좋기 때문에 사용 가능하나, 고온에서 가열로 열량 부담이 큼  
[ 이유; 열전도율이 매우 크다 ]
- Air; 산화 안정성/열 안정성 사이의 차이 확인.

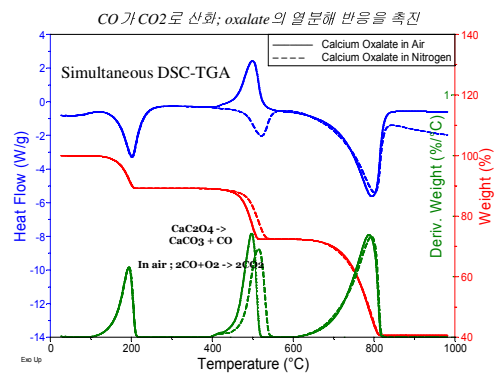
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

45



## 비활성 vs. 산화 Purge Gas



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

46



## TGA/SDT; Baseline 고려 사항

- TGA/SDT 상태 점검에 baseline 점검은 매우 유용
- 소량의 용매/흡착된 물질의 휘발, 또는 작은 양의 열적으로 안정된 잔류물(e.g. talc) 측정에서 중요한 요소
- 깨끗하고, 미리 중량을 측정된 팬을 이용하여, 시료 측정과 같은 조건에서 run
- 온도를 x축, 중량을 y 축으로 µg 단위로 plotting

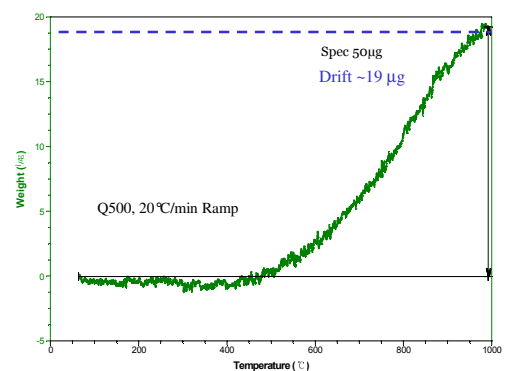
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

47



## Q500 Baseline Performance



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

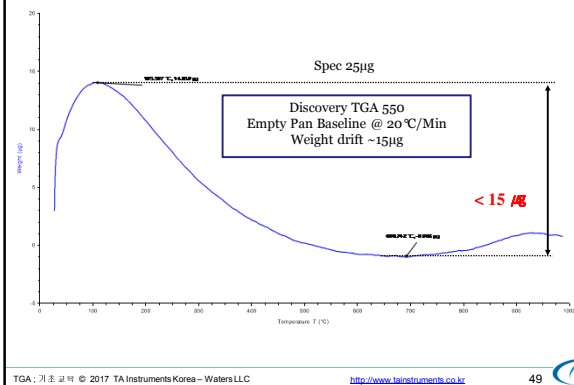
<http://www.tainstruments.co.kr>

48

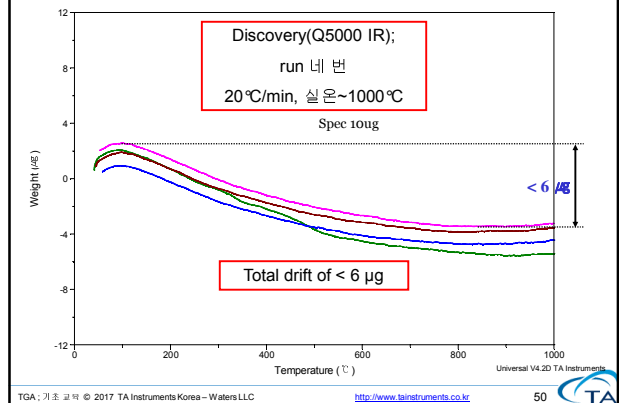




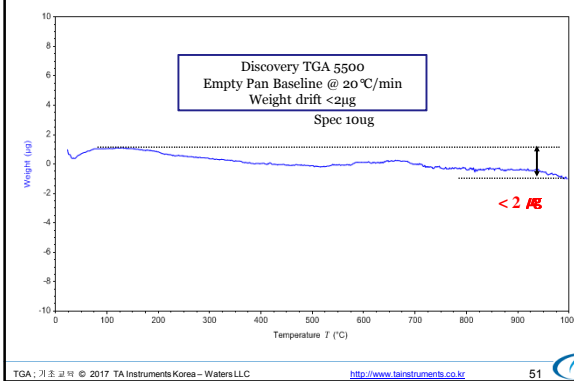
## New DTGA 550: Baseline Performance



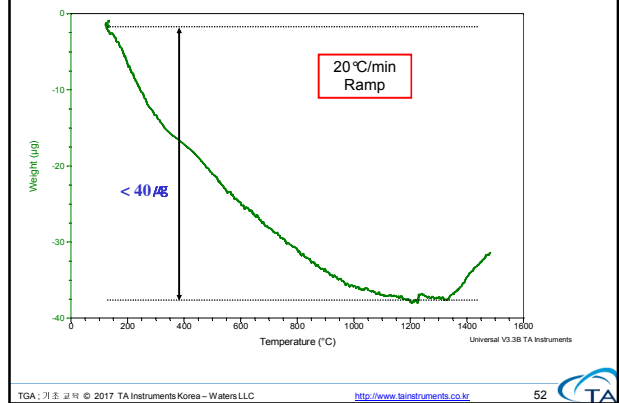
## TGA: Dynamic Baseline Performance



## New DTGA5500: Baseline Performance

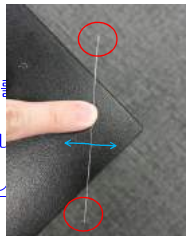


## SDT Baseline Performance

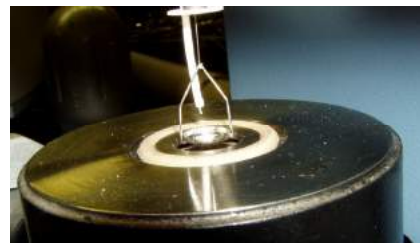


## TGA/SDT: 기준선(Baseline) 좌우 요소

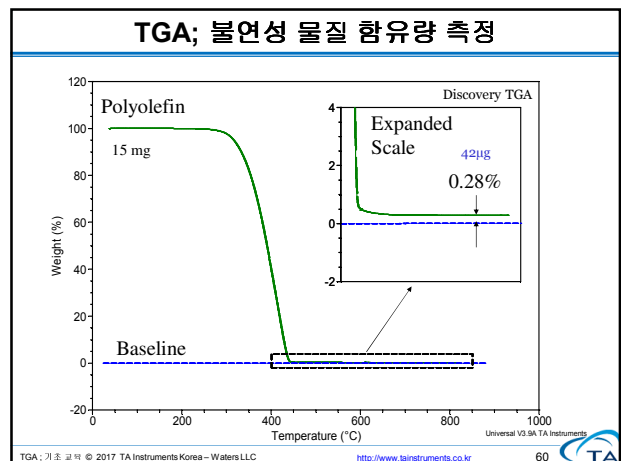
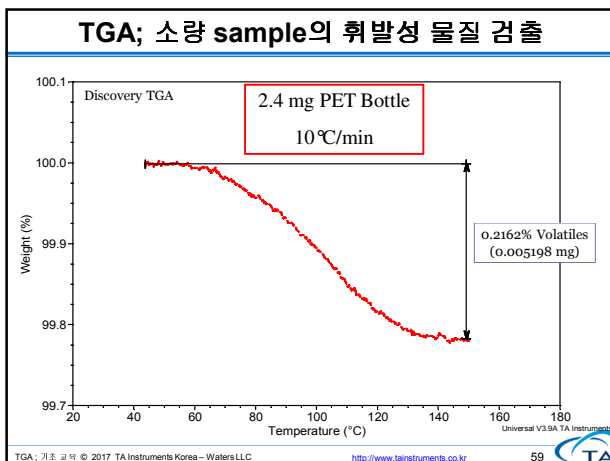
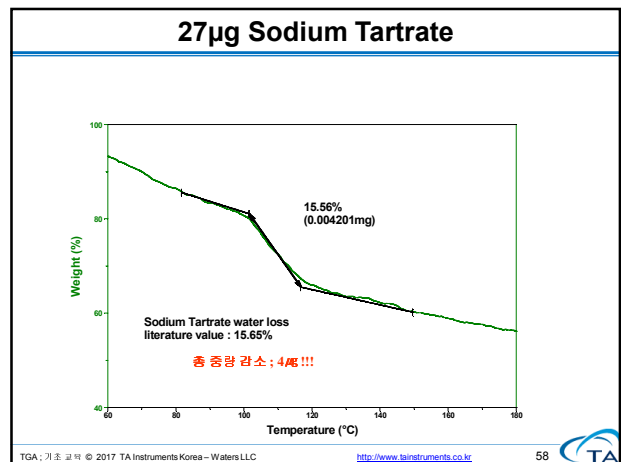
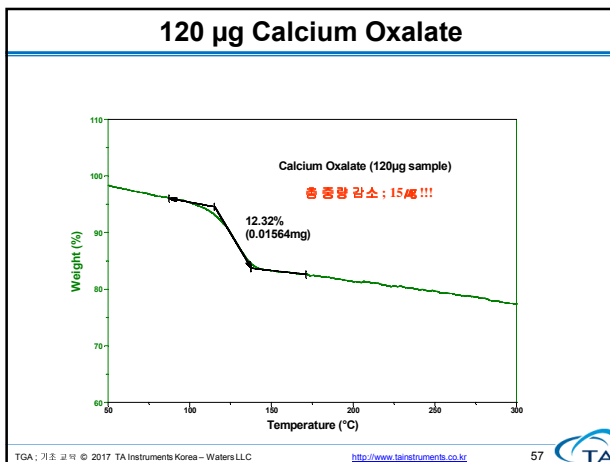
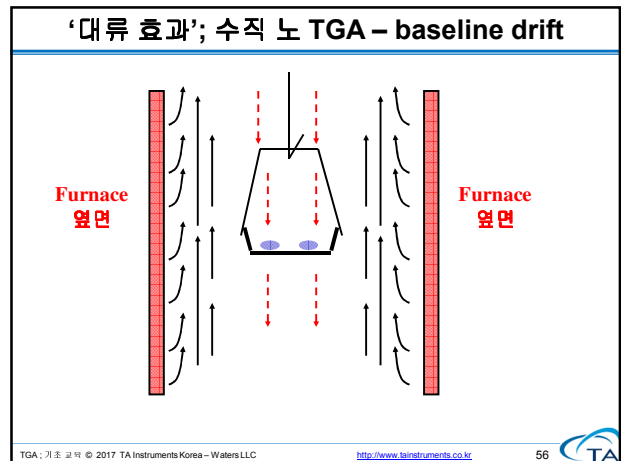
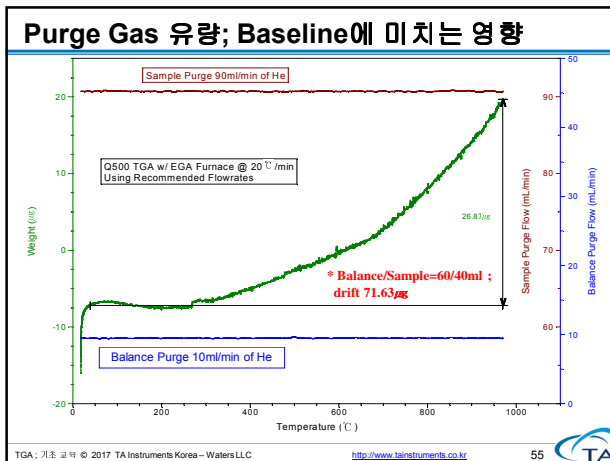
- 기기가 놓인 바닥의 안정성  
주변에 DSC RCS 돌리거나 서랍 조심
- Hangdown wire / beam 상태  
wire 휘어 있으면 난감합니다
- Hangdown tube 상태  
휘거나 속에 이물 끼 있음 wire
- 수평 잡기  
수평 아니면 팬이 벽을 건드림
- 가열로의 청결도  
이상한 가스가 나오면 중량 감소
- 퍼지 기체 유량  
중량 감소율이 달라져요
- 주변 공기의 흐름  
냄새 난다고 offgas port에 가까이 갖다대면 싫어요



## TGA; 레벨(level) 맞추기

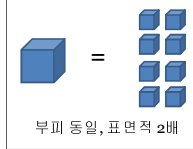


가열로의 가운데로 팬이  
들어가는지 확인해 주세요.



## TGA/SDT; 시료 준비하기

- **팬 위에 올린 시료의 표면적을 극대화**;  
중량 전체 대비 변화 속도(wt%)는  
시료의 표면적에 의존.  
높은 재현성 → 모양을 비슷하게  
높은 해상도 → 가급적 표면적을 넓게



- 시료 중량; **10~20mg** (대부분), **50~100mg** (취발성분 함량)
- 대부분의 TGA 장비는 **baseline drift**가;  
 $\pm 0.025\text{mg}$  (0.25%, 10mg sample)  
- Q50/Q500 ;  $< 50\mu\text{g}$  , DTGA 55/550 ;  $< 25\mu\text{g}$   
- old Discovery TGA(Q5000IR), DTGA 5500 ;  $< 10\mu\text{g}$   
- Q600 ;  $\sim 70\mu\text{g}$

TGA; 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

61



## TGA/SDT; 시료 준비 (cont.)

- 정전기 방지를 위해 황동 핀셋으로 시료를 다룰 것
- 측정 때마다 깨끗한 팬을 **tare**하여 사용
- 시료를 팬 바닥에 균일하게 배치
- 액체 시료 - **hermetic pan**에 핀을 뚫은 뚜껑을 사용
- 팽창성 시료 - 양 및 높이를 조절(특히 Q50/Q500에 중요)

TGA; 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

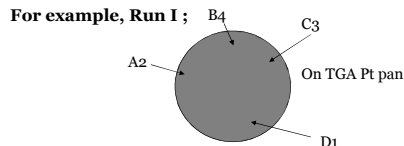
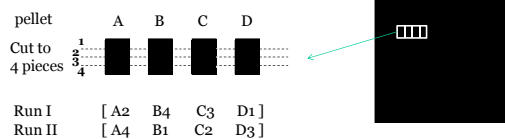
<http://www.tainstruments.co.kr>

62



## Sample 준비; TGA, pellet form

\* Pellet sample ; pellet간 불균일도 있을 수 있음



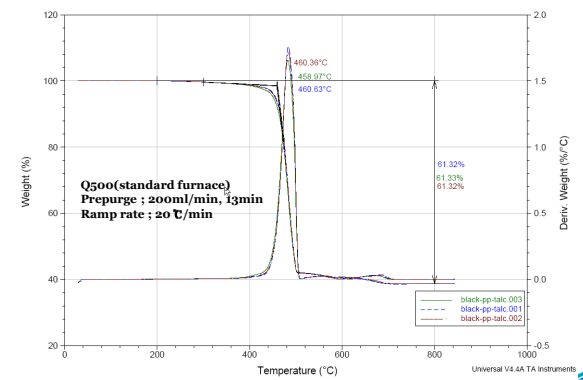
TGA; 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

63



## N2 prepurge ; onset, 잔량 재현성



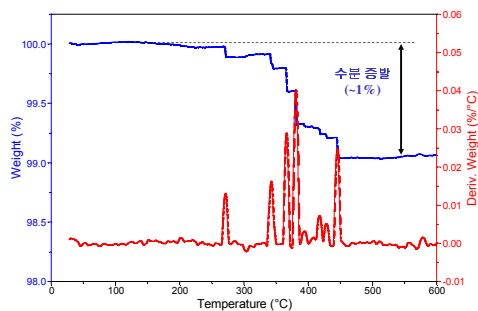
TGA; 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

64



## TGA ; 입자 크기 문제 - NaCl '균기'(decrepitation)



TGA; 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

65



## TGA/SDT: 시료 팬 선택

- 백금(거의 모든 재료에 사용가능)
  - 청소가 쉬움
  - 다공성이 아님
  - 거의 모든 금속과 합금 형성(금속 재료는 곤란)
- Alumina (Ceramic)
  - 부식성 재료/무기물
  - 큰 시료
- Aluminum (TGA) (1회용)
  - 저렴
  - 사용 온도 범위가 좁음 ( $\leq 600^\circ\text{C}$ )

TGA; 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

66



## TGA/SDT: 시료 팬 - 유형과 크기

### DTGA 550/50 & Q500/50(2950/2050)

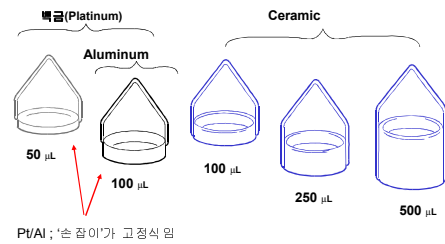
- 50 $\mu$ L Platinum
- 100 $\mu$ L Platinum
- 100 $\mu$ L Alumina
- 250 $\mu$ L Alumina
- 500 $\mu$ L Alumina
- 100 $\mu$ L Aluminum

### SDT Q600 (2960)

- 40 $\mu$ L Platinum
- 110 $\mu$ L Platinum
- 40 $\mu$ L Alumina
- 90 $\mu$ L Alumina

**Note: 90 $\mu$ L 알루미늄이 DSC data에 가장 좋음**

## TGA; 시료 팬 - 형태/크기

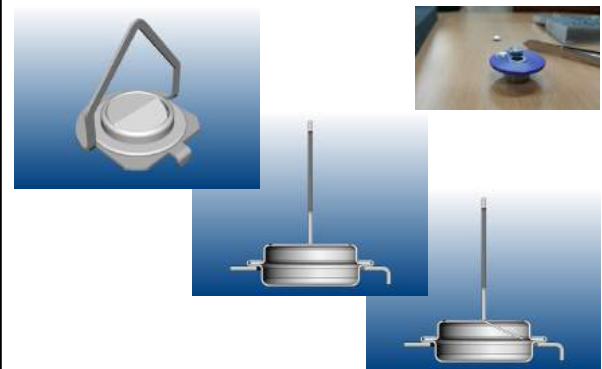


Cf. Discovery TGA(Q5000IR); 약간 다름

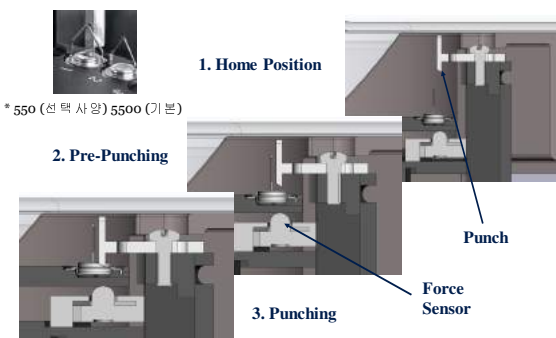
## Discovery Pan Types

- Platinum (50 & 100  $\mu$ L)
  - Ceramic (250  $\mu$ L)
  - Ceramic (100  $\mu$ L)
  - Aluminum (80  $\mu$ L)
- Sealed, Open, Punched
- Stainless steel ball
- 25 position tray for platinum and/or aluminum pans - Standard

## Sealed Aluminum Pans



## Sealed Aluminum Pans and Punching



동영상

## TGA/SDT: 시료 팬 청소

- 모든 팬은 재사용 가능(Aluminum은 불가)
- 토치로 팬 앞뒤를 붉게 가열(AI 팬은 녹아 버림)
- 재를 긁어냄 (DSC fiberglass brush; 붉은 '연필')
- SDT cup; 바닥도 청소해야 하는데, beam에 붙으면 곤란하기 때문



## 전형적인 시험 방법(method)

➤ cf. N<sub>2</sub> 퍼지; N<sub>2</sub> 환경에서 분석할 경우 노 안에 잡힌 공기를 제거해야 하므로 높은 유량으로 10~15분 가량 대기

- Ramp (heating) experiment:

ex.: Ramp 20°C/min. to 800°C  
(Thermal Stability)

- Ramp (heating) and Isothermal Hold

ex.: Ramp 20°C/min. to 800°C  
Iso 10 min.

## 전형적인 시험 방법(cont.)

- Ramp and switch gas

ex.: Ramp 20°C/min. to 650°C  
Select gas: 2  
Ramp 20°C/min. to 1000°C  
(carbon black content)

## TGA/SDT: scan 사이의 냉각 과정

### § TGA Standard/EGA 가열로

- 'air cool'을 method end condition으로 선택
- EGA: 500°C까지 냉각이 된 후(이렇게 안 되면 석영이 깨질 수 있음), air cool은 가열로가 닫히거나 열린 위치에서 모두 가능하다.
- Standard: Air cool은 바로 되지만, 가열로는 열린 상태여야 함

### § SDT Q600 (2960)

- 'air cool'을 method end condition으로 선택
- Fan은 바로 움직임; 600°C까지 내려간 후는 air cool 작동 가능하며 열리거나 닫힌 위치 어디서나 가능

## TGA/SDT; 설치 장소의 환경

- heater, 에어컨 덕트, 강제배기 장치(국소배기 장치) 주변을 피한다.
- 서랍을 자주 여닫는 실험대, 문 옆을 피한다.
- DSC RCS 옆은 피한다.
- 가장 좋은 결과를 얻기 위해서는 대리석 table이 좋음

## II부 - 응용(Applications)



## 주제 - II부

- TGA ; 전형적 응용
- 분해능 개선 방법
  - 통상적인 방법(Conventional)

## 일반적 고려 사항 (실험 효과)



## TGA ; IR식 '지문(Fingerprint)'이 아님

기본적으로 TGA data는 '(반응) 속도' 측면이 큼  
 ∴ 실험 요소가 curve에 미치는 영향이 매우 크기 때문

- 팬 크기, 모양...
- Ramp rate ; 1, 5, 10, 20 °C/min....
- Purge gas ; N<sub>2</sub>, Air, He....
- 시료 중량, 부피, 모양, 시료의 구조...

그러니까 대부분의 경우에는 TGA graph로 물질을  
 알아내겠다는 생각은 하지 말아 주십시오.

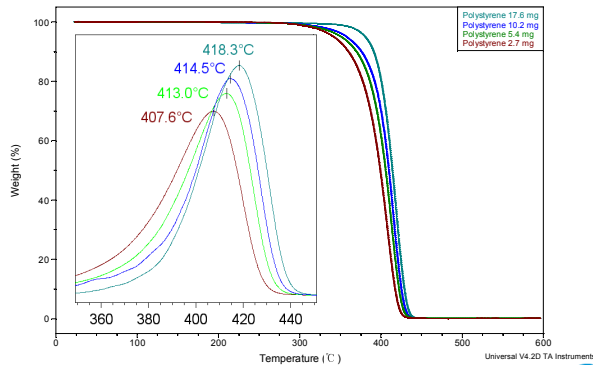
TGA ; 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

80



## 시료 크기의 영향



TGA ; 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

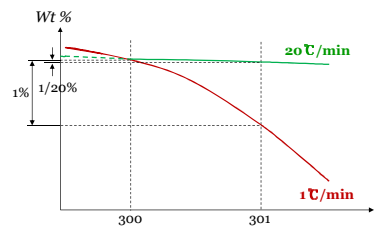
81



## 가열 속도; 효과의 분석

At 300 °C; weight % detection limit 1%, 그리고 중량 변화 속도 1%/min 이하 가정

	300 → 301 °C	감량(%)	comment
1 °C/min	1 min	1	Detection limit
20 °C/min	1/20 min (3 sec)	1/20(0.05)	not detectable



가열 속도가 빠른수록  
 반응이 시작은 더 높은  
 온도 쪽으로 이동한다.  
 20 °C/min에서는 반응  
 시작이 얼마나 지나야  
 나타났겠는가?

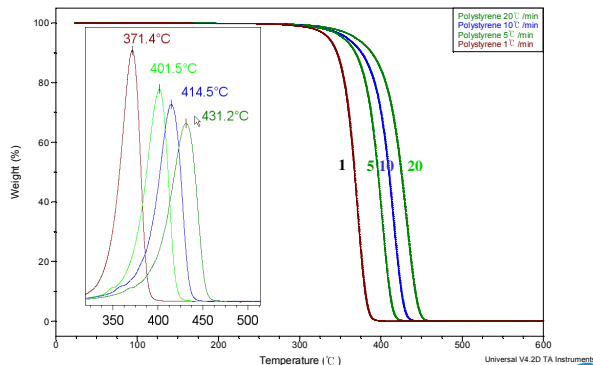
TGA ; 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

82



## 가열 속도의 영향



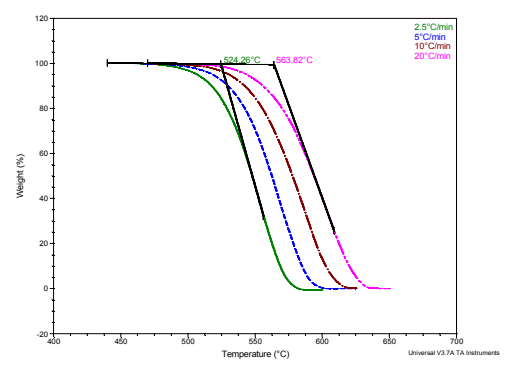
TGA ; 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

83



## 가열 속도; Onset온도 이동



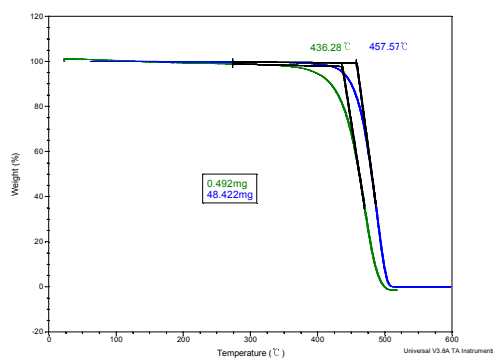
TGA ; 기초 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

84



### 질량 효과 – 반결정(semi-crystalline) PE

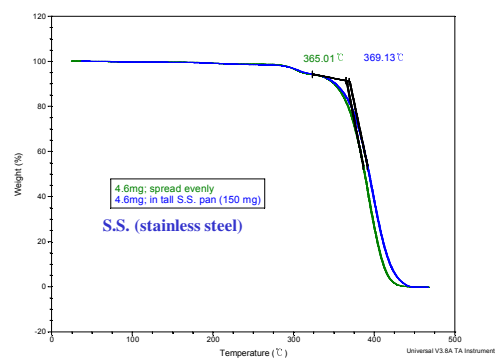


TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

85

### 팬 모양의 효과 – 비정질(amorphous) PMMA

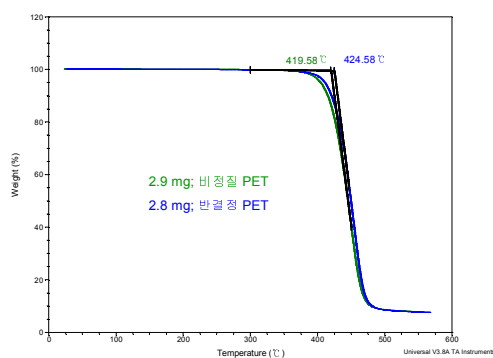


TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

86

### 시료의 내부 구조 효과 – PET

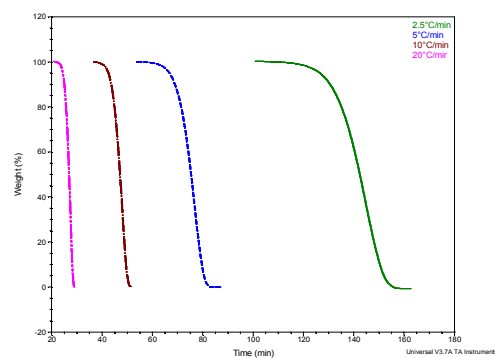


TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

87

### 열분해 종료까지 걸리는 시간

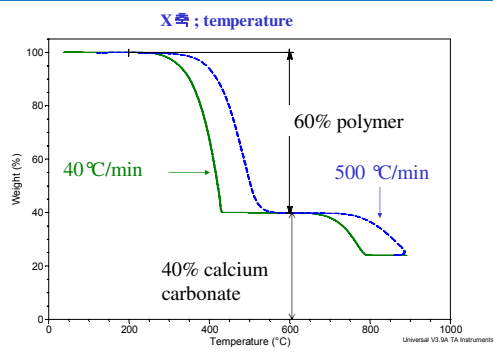


TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

88

### Discovery (old & 5500) /Q5000 IR – 고속 가열 TGA

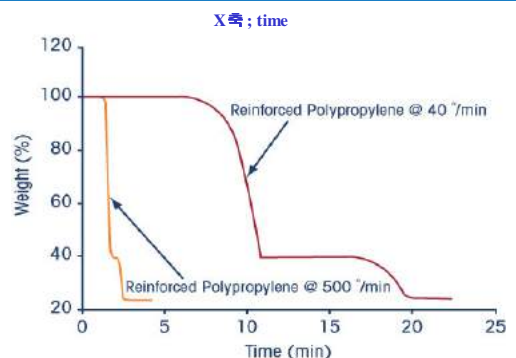


TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

89

### Discovery (old & 5500) /Q5000 IR – 고속 가열 TGA



TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

90

## 기본적 응용 분야



## 대표적인 응용

- 열안정성(Thermal Stability)
- 성분 분석(Compositional Analysis)
- 산화 안정성(Oxidative Stability)

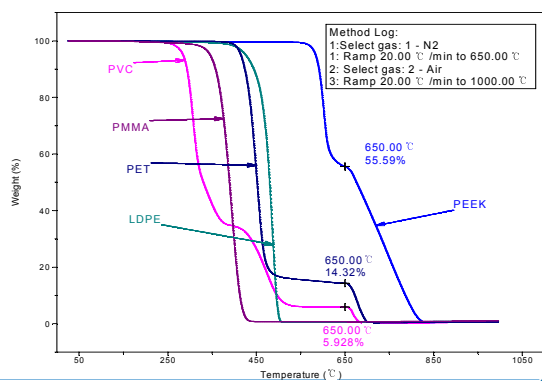
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

92



## 열안정성; 고분자



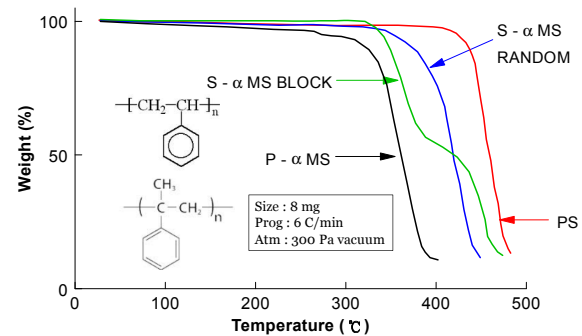
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>



93

## 공중합체; Block / comonomer



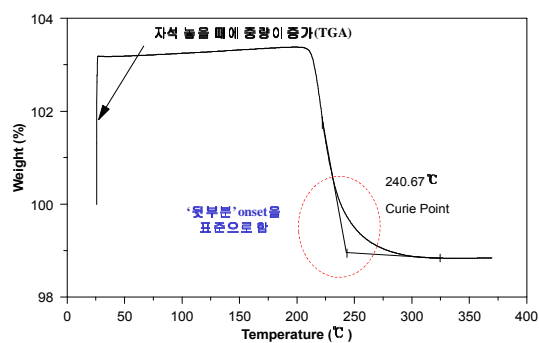
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

94



## 시료의 큐리점 결정



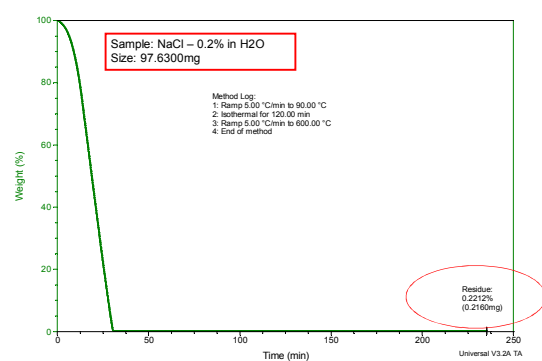
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>



95

## 불연성 잔량 측정 - 0.2% 염 수용액



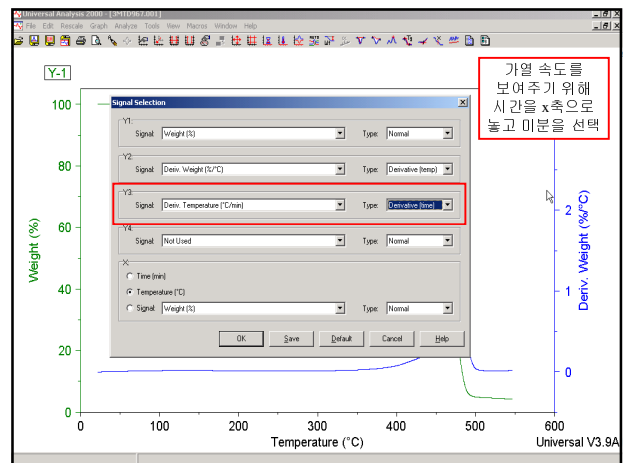
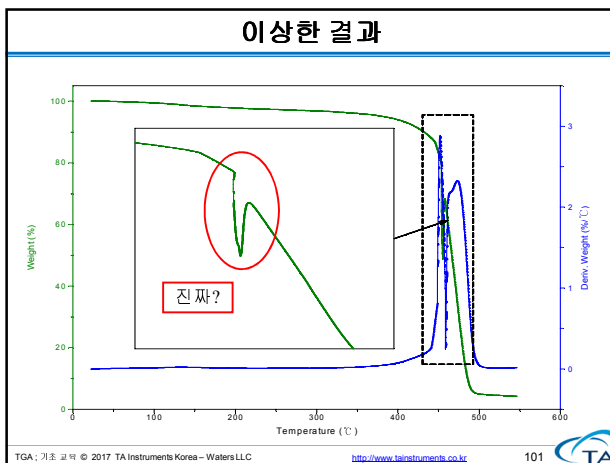
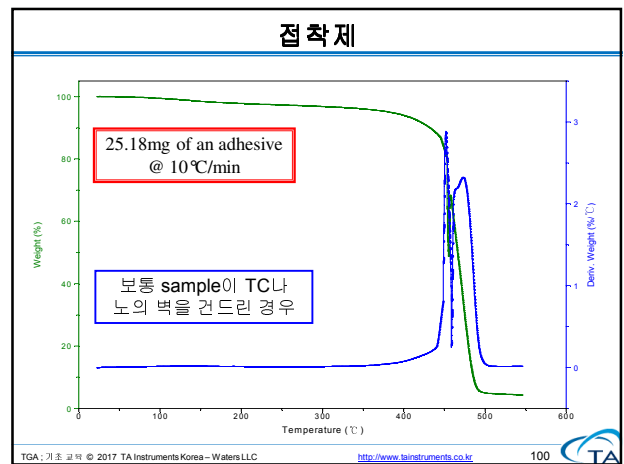
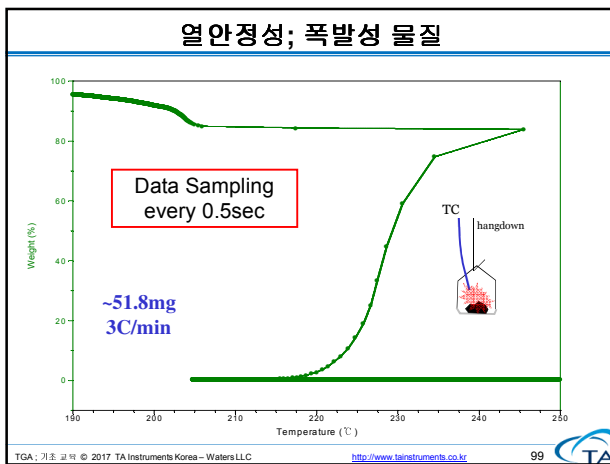
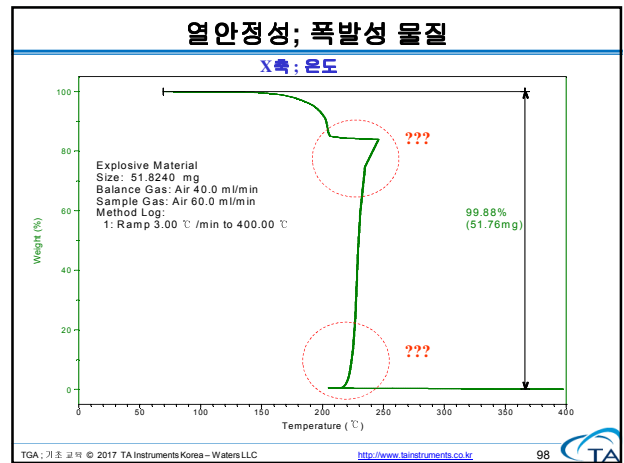
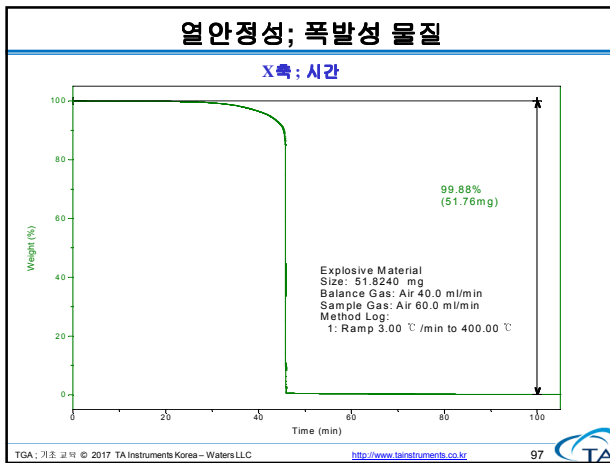
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

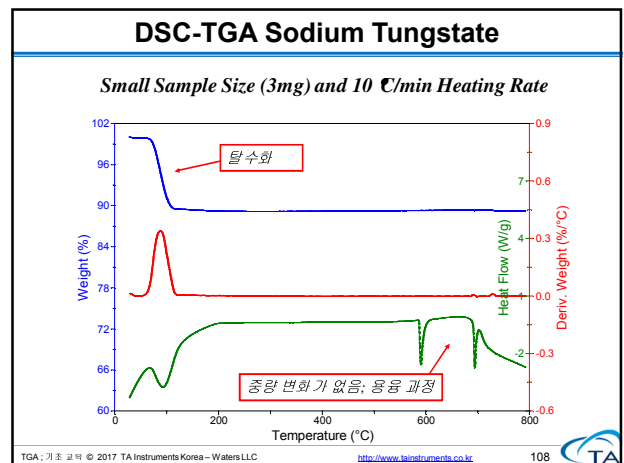
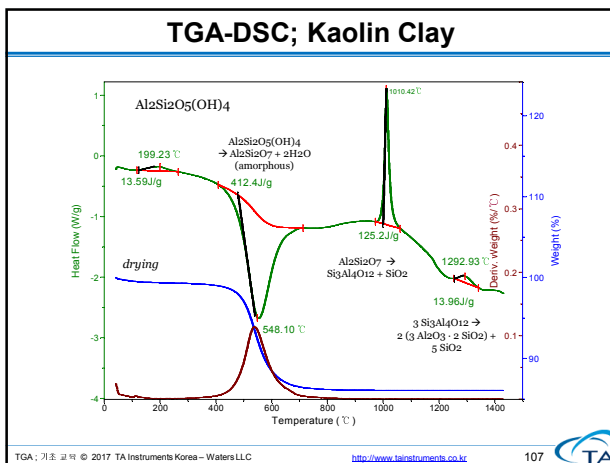
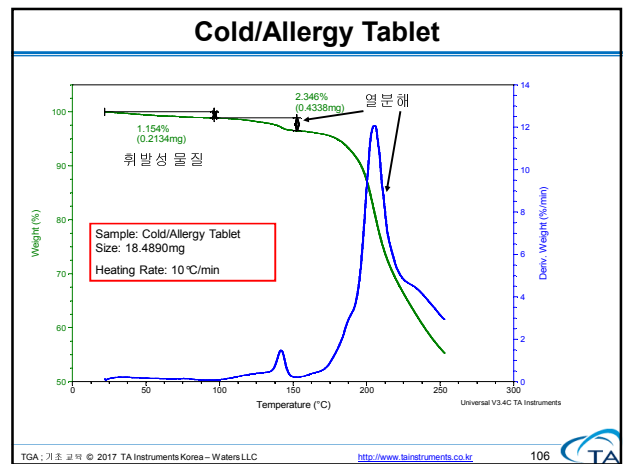
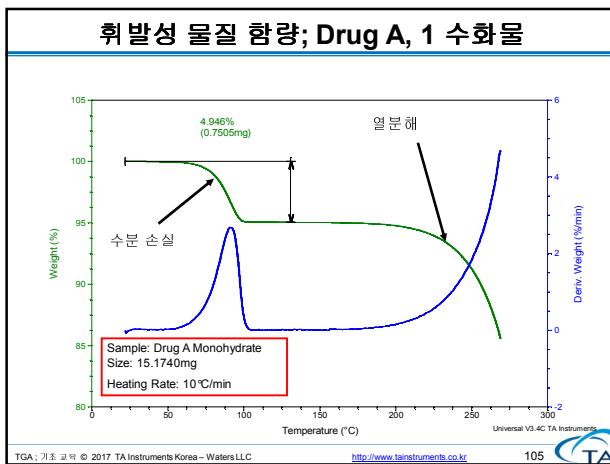
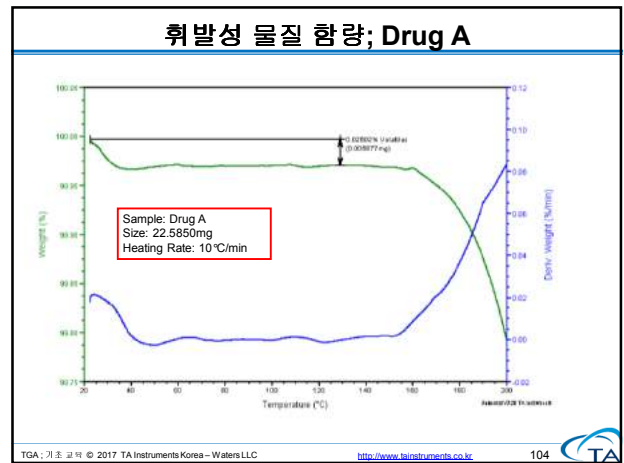
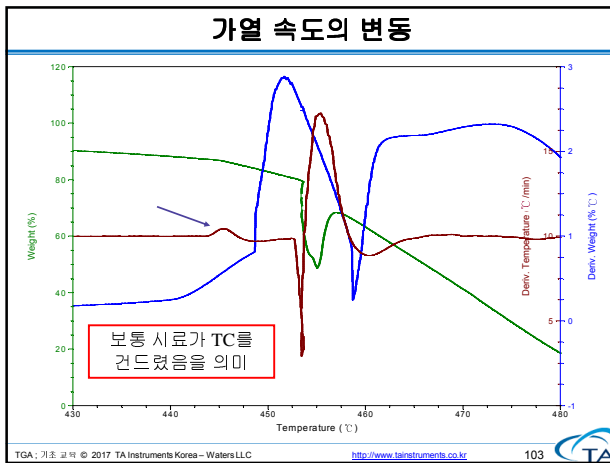
<http://www.tainstruments.co.kr>

96

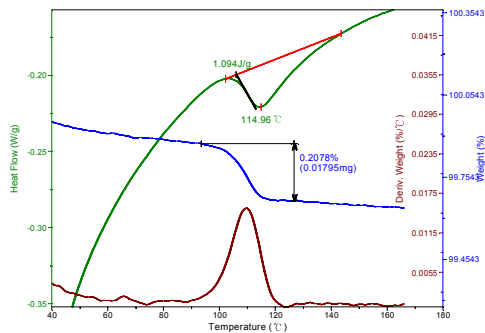








## 탈수화(Dehydration)의 감도



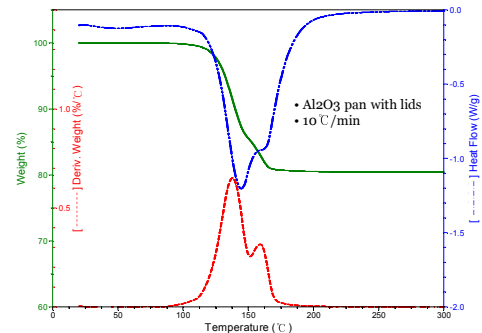
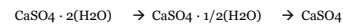
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

109



## DSC-TGA ; 석고(Gypsum)



TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

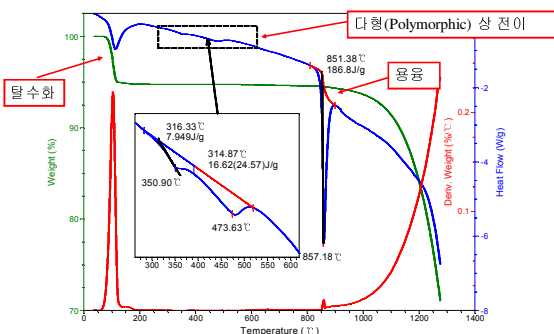
<http://www.tainstruments.co.kr>

110



## TGA-DSC Soda Ash

Cf. 열량 변화는 peak의 시작 지점에서 자동적으로 중량으로 나눠 표준화



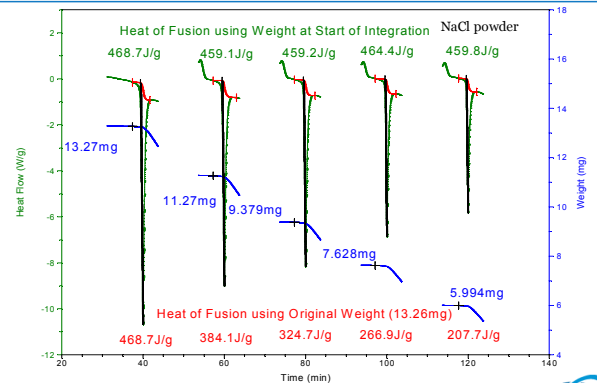
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

111



## 다른 중량으로 표준화한 용융열



TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

112



## 대표적인 응용

- 열안정성 (Thermal Stability)
- 성분 분석 (Compositional Analysis)
- 산화 안정성 (Oxidative Stability)

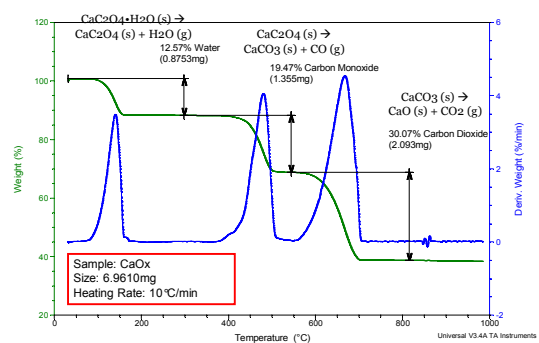
TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

113



## Calcium Oxalate



TGA : 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea – Waters LLC

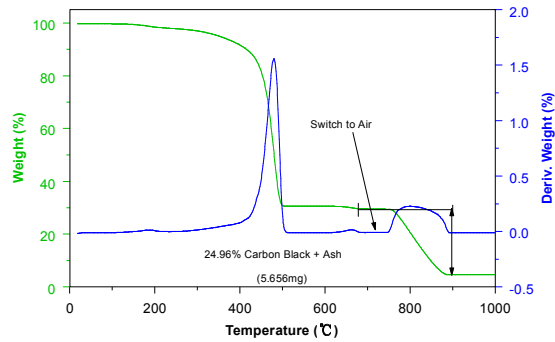
<http://www.tainstruments.co.kr>

114





## EPDM 고무 분석



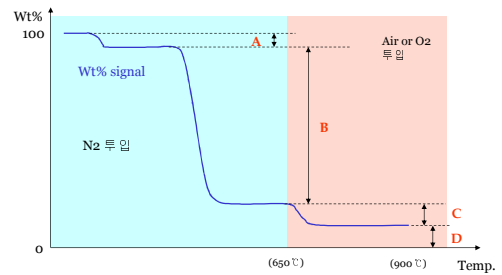
TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

121



## 충진재 함유 고분자; 일반적 chart 해석 방법



- A ; volatiles(water, solvents...)
- B ; mainbody thermal degradation (mostly polymer)
- C ; degraded or additive carbon(or Carbon black)
- D ; inorganics

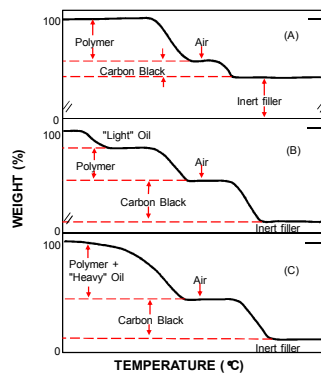
TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

122



## 충진재 함유 고분자; 일반적 chart 해석 방법 (2)



### Volatiles & fillers in polymer

- [ at Q50/500 ]
- Flow rate 200ml/min (N2)
  - Isothermal 15min
  - Flow rate 60ml/min
1. Ramp 20 °C/min to 650 °C
  2. Select gas 2(air)
  3. Ramp 20 °C/min to 900 °C

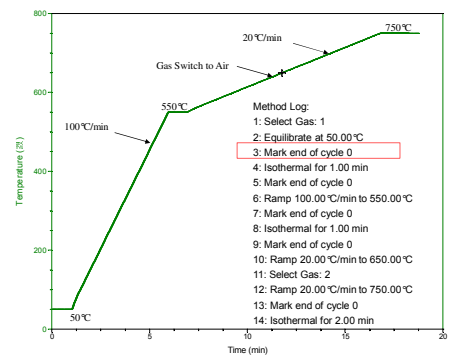
TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

123



## Diesel Oil ; 실험 조건



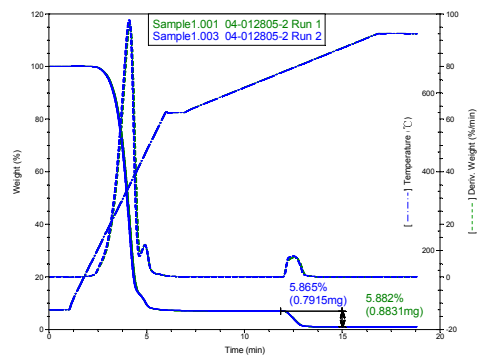
TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

124



## IR furnace; 실험 재현성



TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

125



## 대표적인 응용

- 열안정성(Thermal Stability)
- 성분 분석(Compositional Analysis)
- 산화 안정성(Oxidative Stability)

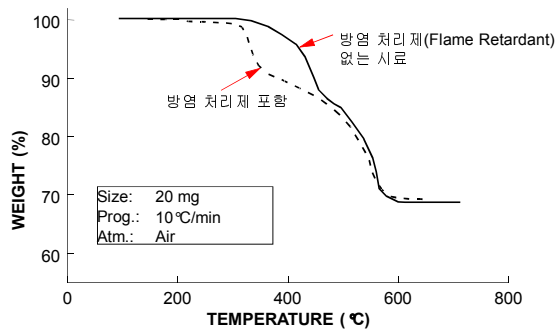
TGA : 기호 교육 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

126



### 산화 안정성; Epoxy



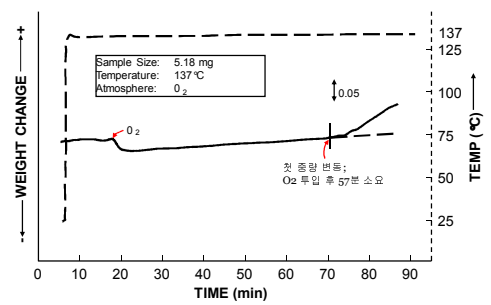
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

127



### 산화 안정성; 식물성 기름



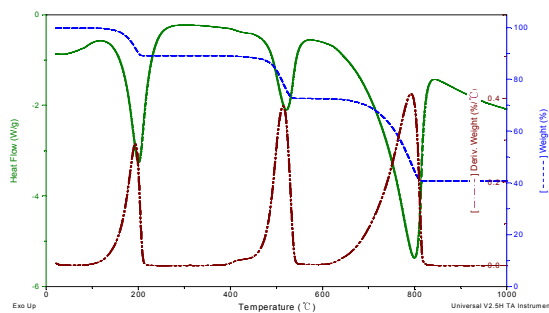
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

128



### SDT: Calcium Oxalate (N<sub>2</sub> Purge)



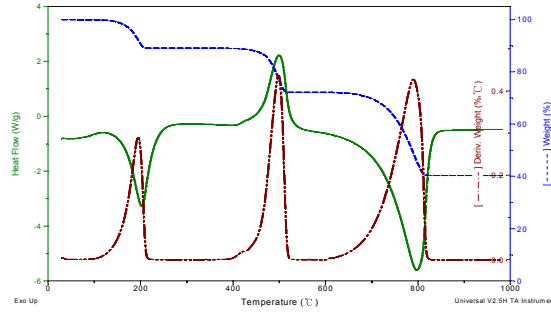
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

129



### SDT: Calcium Oxalate (Air Purge)



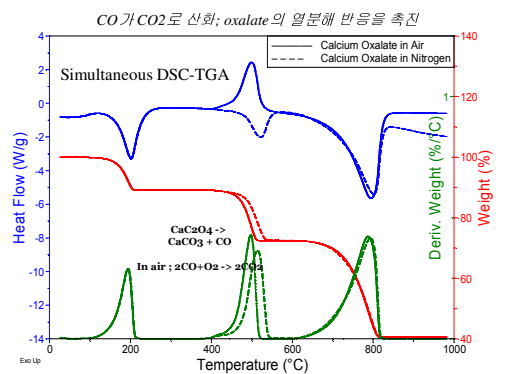
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

130



### 비활성 vs. 산화 Purge Gas



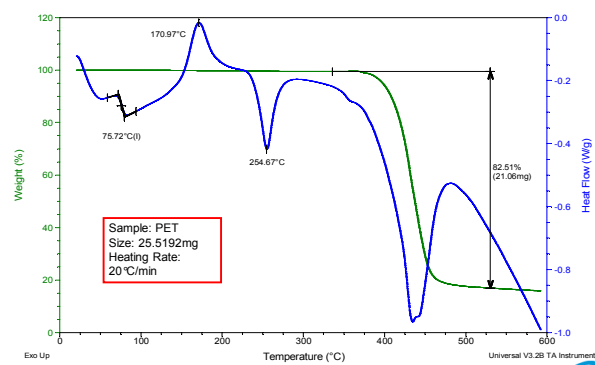
TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

131



### SDT: 비결정(amorphous) PET



TGA; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

132



## TGA ; 분해능



## 일반 TGA

### 분해능 개선 방법

- 가열 속도를 낮춤
  - 문제; cycle time이 길어짐
- 시료 양을 줄임
  - 문제; 작은 중량 변화를 보기 힘들어짐
- 퍼지 기체를 바꿈
  - 문제; 모든 경우 사용 가능하지는 않음
- 핀홀을 뚫은 Hermetic Pan
  - 문제; 모든 경우 사용 가능하지는 않음

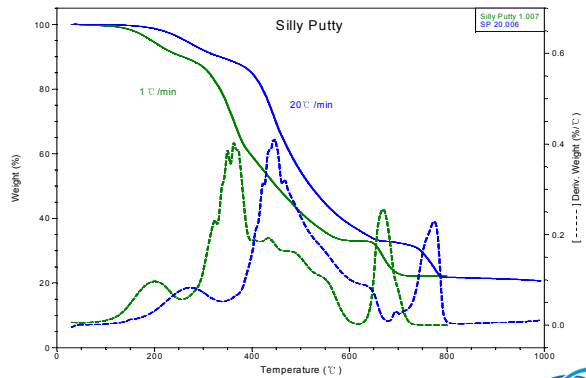
TGA ; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

134



### 1 & 20 °C/min ; curve 비교



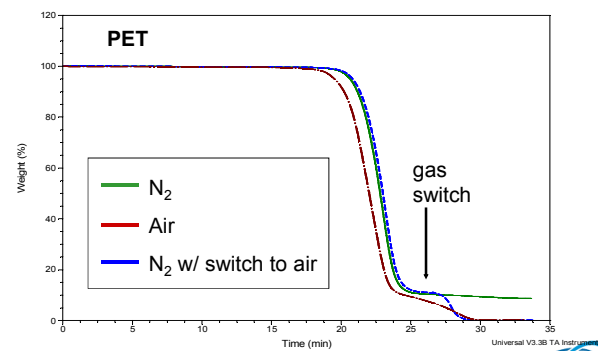
TGA ; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

135



### 퍼지 기체 교환 방법



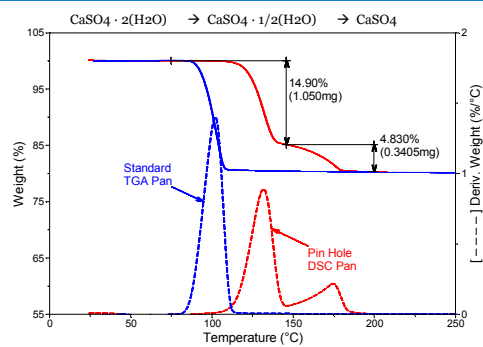
TGA ; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

136



### DSC Pinhole Pans: Gypsum



TGA ; 기호 교역 © 2017 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

137

