

Principles and Application of TGA & SDT

Gyeong Ae Lee

UNIST Central Research Facilities (UCRF)

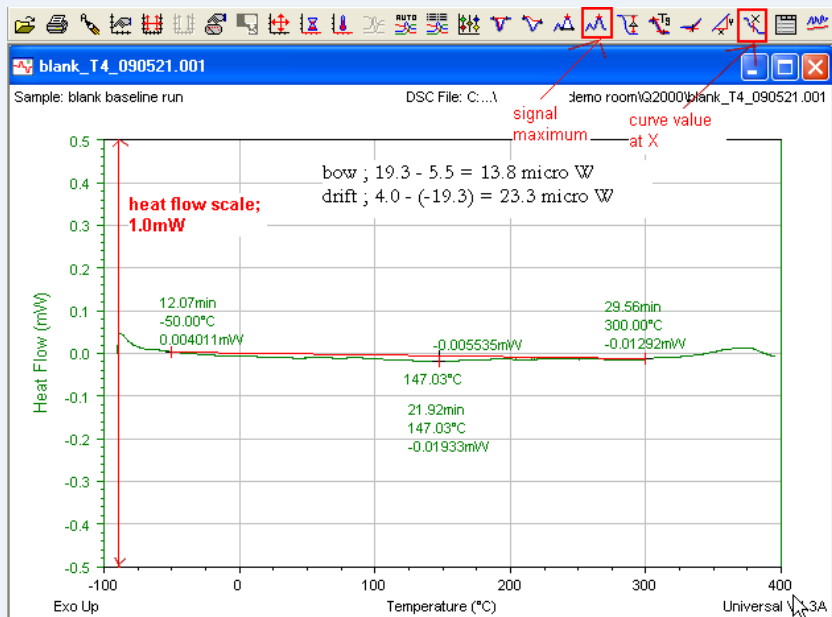


장비 이용 수칙 및 장비 상태 확인

UCRF 홈페이지 장비 예약 캘린더 위 공지 사항 항상 확인!!

Baseline drift: 83.44micron (2013.10.28 기준)

1. 장비 이용의 집중을 막기 위해 self user 한 분 당 하루 4시간 이하로 예약하실 수 있습니다.
(부득이 4시간 이상 측정을 해야하면 같은 lab분의 id를 연속으로 예약하되 장비사용일지에 기록해주세요.)
2. Self user 교육을 받으신 분은 충분히 연습 후(self user 권한 있는 분과 동행) test를 위해 장비 담당자에게 연락주세요.
3. 매달 세번째 수, 목요일(all night)은 장비 Calibration(약 2일 소요)으로 예약하실 수 없습니다.
(홈페이지에 예약해도 사용불가_calib 도중에 측정을 하면 calib가 더 길어질 수 있습니다.)
4. Self user가 아닌 분들의 장비 사용을 금지합니다.(잘은 고장의 원인이 됩니다.)
5. 장비에 이상이 있는 것으로 의심되면 꼭 장비담당자에게 연락부탁드립니다. ^^ (4163)



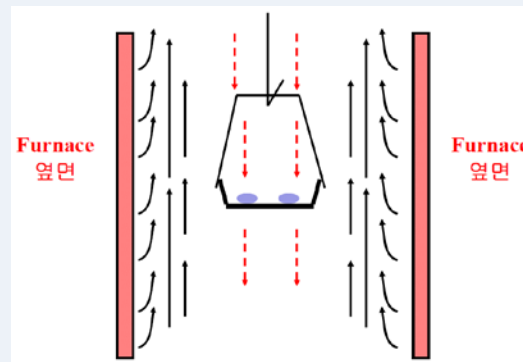
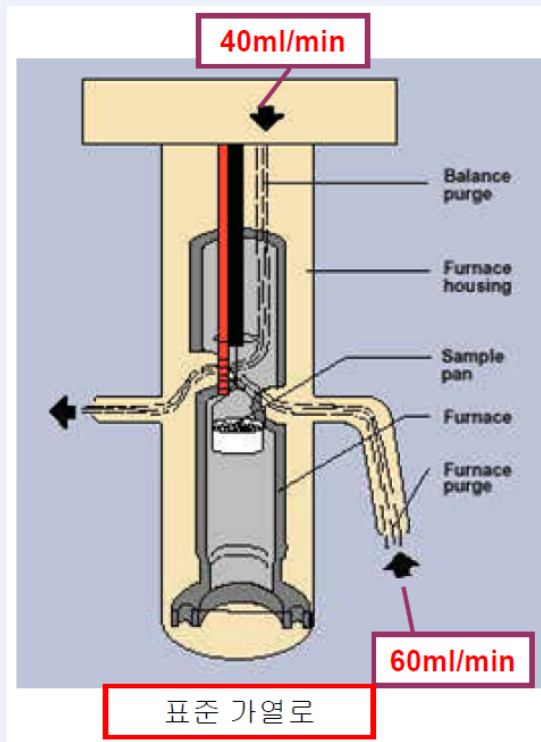
Drift; 해당 온도 범위에서 최고 수치와 최저 수치의 차이

TGA의 furnace 구조

TGA

- **Thermogravimetric Analyzer**

- TGA measures **weight change** in material as a function of temperature a time in a controlled atmosphere



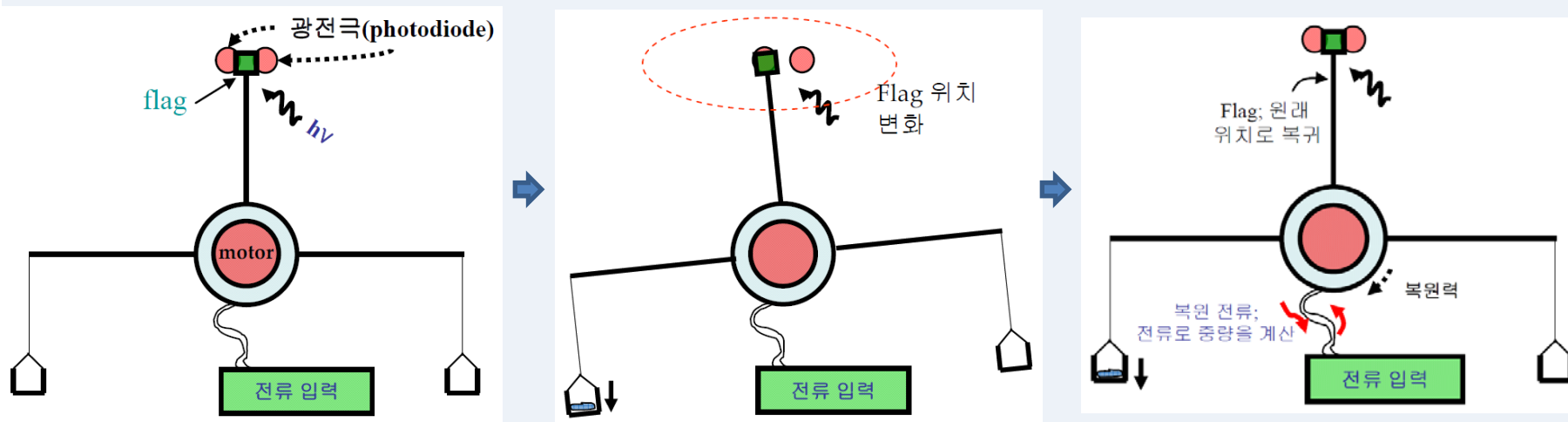
• Furnace 내에서 일어나는 현상

- 굴뚝효과 (Chimney effect)
- 부력 효과(Buoyancy effect)
- 대류 효과
- > 초기 무게 증가



TGA의 중량 측정 과정

• Overshoot 현상



- 중량 변화 -> flag 위치 변화 -> photodiode에 도달하는 빛의 강도 변화 -> meter movement(moter)에 전류를 흘려 flag 위치를 원래대로 되돌림

; Sample 중량이 매우 빨리 변하는 경우 다소의 overshoot이 일어날 수 있음

- Heater temp와 sample temp의 편차



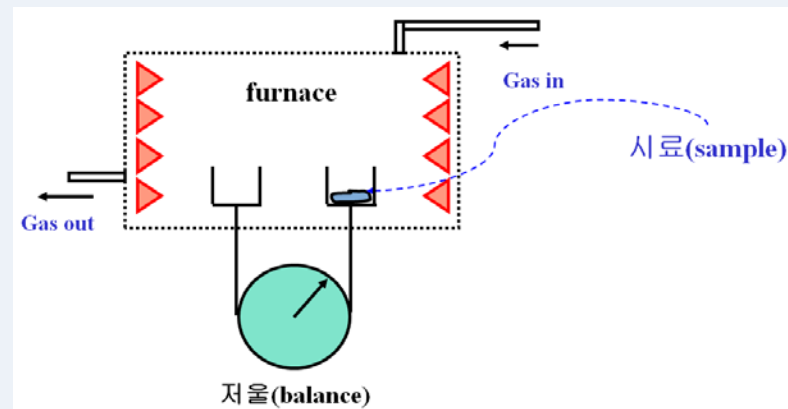
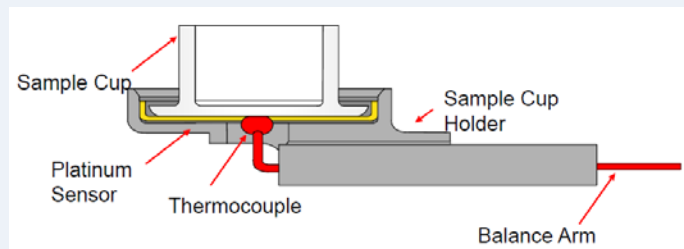
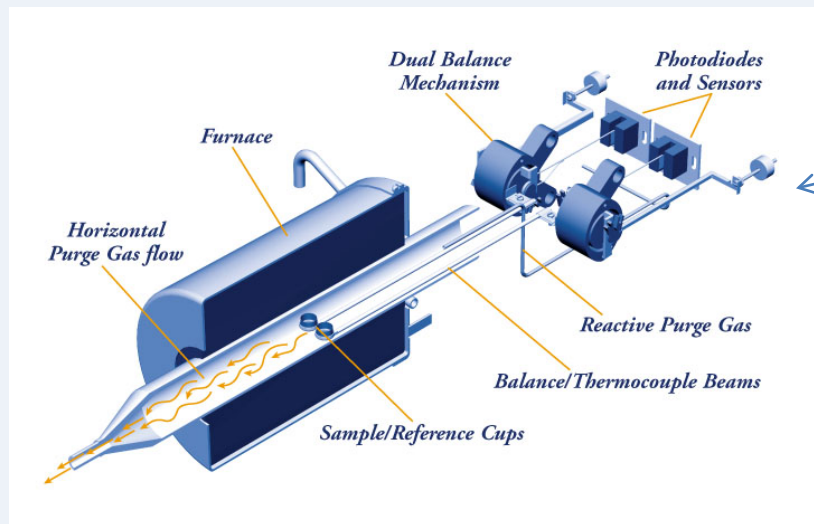
SDT의 구조와 온도 측정

Simultaneous DSC-TGA

DSC; Differential Scanning Calorimetry

TGA; Thermogravimetric Analysis

- SDT measures both **heat flow** and **weight change** in a material as a function of temperature or time in a controlled atmosphere.





TGA & SDT Performance & Applications

TGA & SDT Applications

- Thermal Stability
- Oxidative Stability
- Composition
- Estimated Lifetime
- Decomposition Kinetics

TGA Performance

- Temperature range; Ambient to 1000°C
- Sample capacity; 1000mg
- Controlled Heating Rate: 0.01 to 100°C/min

SDT Performance

- Temperature range; Ambient to 1500°C
- Sample capacity; 200mg

Sample preparation

Sampling

- Powder , film
- **팬 위에 올린 시료의 표면적을 극대화**
'큰 덩어리'는 시료 분해 속도를 저하시켜 분해능(resolution)과 온도에 따른 재현성(temperature reproducibility)도 떨어뜨림.



- Thermal history문제로 시료의 변형을 최소화하며 잘라야 함

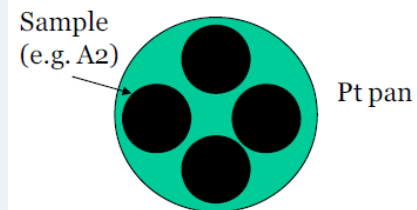
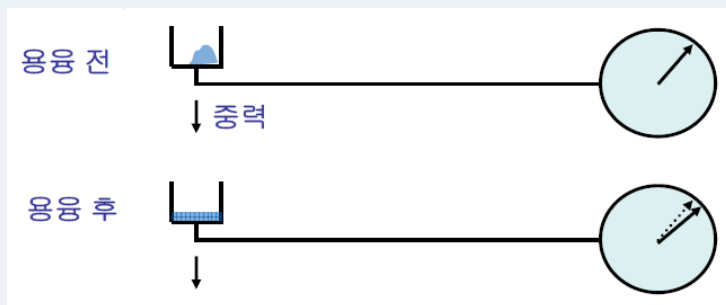


- 시료 중량; 측정 도중에 중량이 0.5~3mg 변하도록 양을 조절
10mg ~ 20mg(대부분), 50mg (휘발성분 함량 측정)
- 황동 핀셋 사용; 정전기 방지

TGA & SDT Sample preparation

Panning

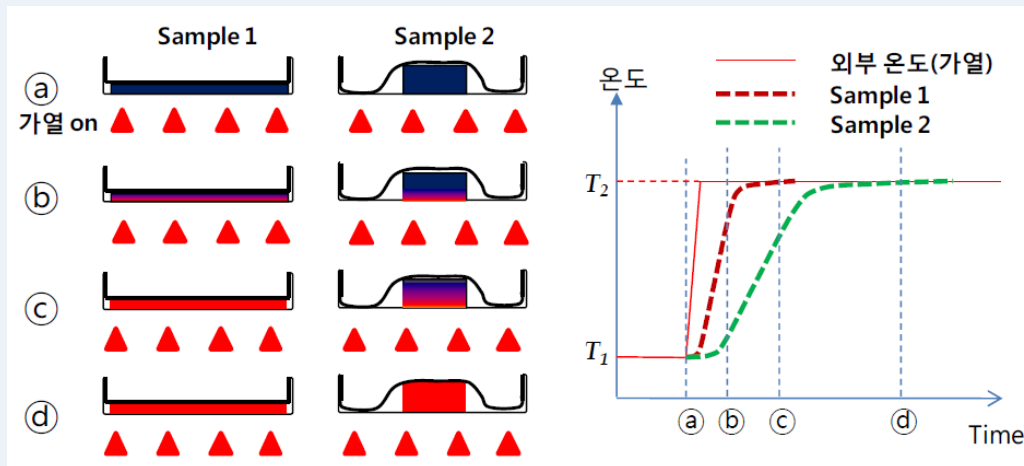
- Platinum pan; 금속 재료는 곤란(거의 모든 금속과 합금 형성)
- Alumina pan; 부식성 재료/무기물 주의
다공성(용융 sample은 아래로 침투하므로 곤란)



TGA Sample Pans



- SDT Sample pans

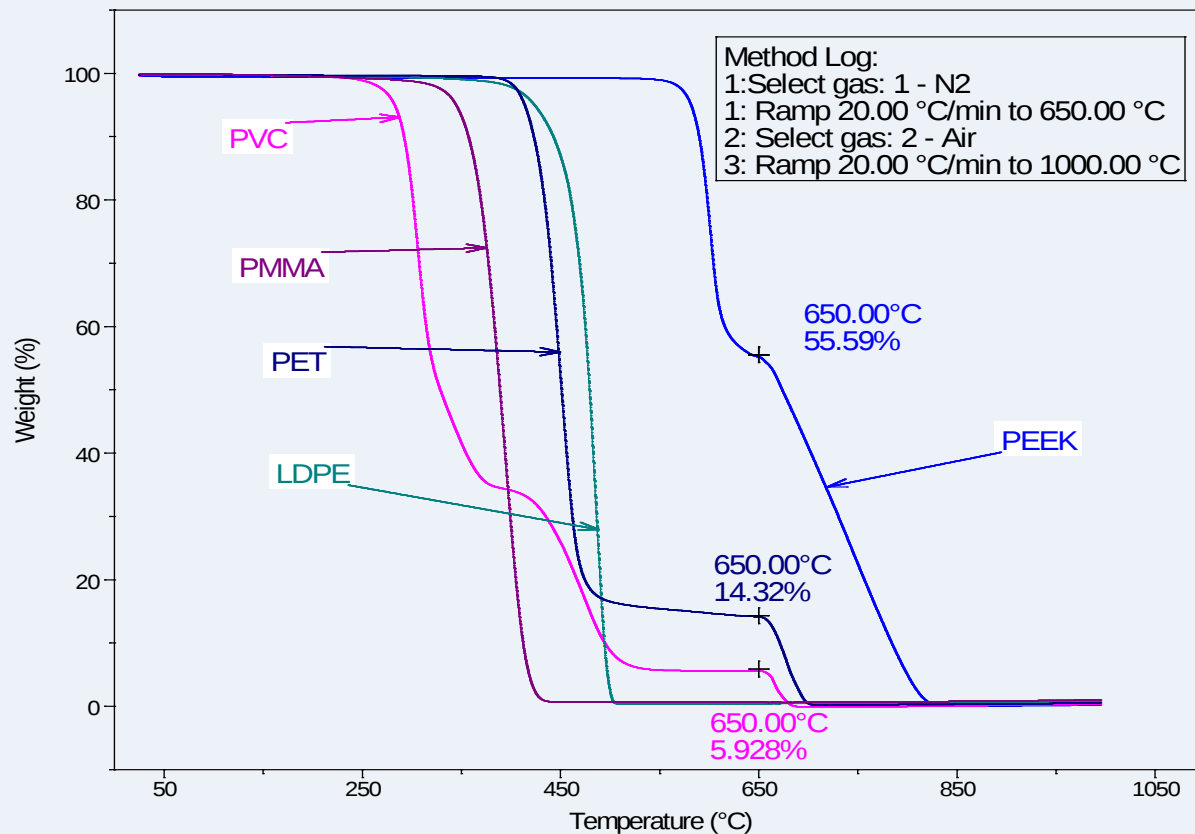


TGA & SDT Method

Segment	설명
 Abort next segment on limit	• 특정 지정 조건이 되면 다음 step으로 넘어감
 Data storage	• 실험 중 signal을 raw data file에 저장하느냐 마느냐 결정
 Equilibrate	• Furnace를 입력한 특정 온도까지 가열하거나 냉각 (데이터 저장을 개시하지 않음)
 Flow Rate	• 실험 중 gas의 유량을 바꿈
 Gas selection	• 실험 중 gas의 종류를 바꿈
 Increment temperature	• 지정된 온도로 올리고 equilibrate가 됨
 Initial temperature	• Furnace를 지정한 온도까지 바꾸고, 이 온도에서 안정시킨 다음에 실험이 Resume key(toolbar나 menu의)를 눌러 다시 진행될 때까지 온도를 그대로 유지 (데이터 저장을 개시하지 않음)
 Isothermal	• 앞 segment에서 지정한 온도를 일정 시간 유지
 Jump	• 온도를 지정 수치로 바꿔줌(빠르게) (데이터 저장을 개시하지 않음)
 Mark end of cycle	• Universal Analysis 2000에서 특정 segment별로 결과를 분리해서 보여줌
 Ramp	• 지정한 온도까지 시간에 따라 직선으로 온도를 올려줌 $T=Rt+C$ 에서 R값
 Repeat	• 지정한 번호의 segment부터 이 명령이 있는 하나 전의 segment까지 지정한 수만큼 반복
 Repeat until	• 하나나 그 이상의 segment를 지정해 준 마지막 온도에 도달하거나 지나갈 때까지 반복
 Sampling interval	• Sampling rate를 지정, 단 단위가 'sec/point'기 때문에 sampling rate의 역수
 Step	• 지정한 시간 안에 지정한 숫자만큼 온도를 'jump'시켜 최종온도까지 도달 (자동적으로 data 저장)

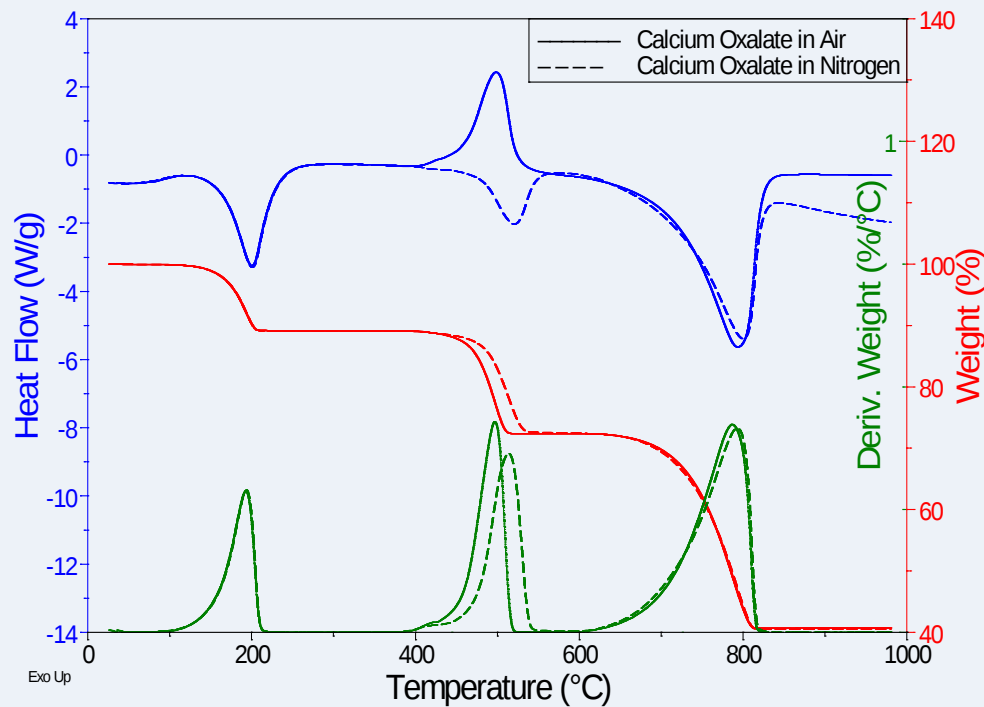
Applications; Thermal Stability

Predict thermal stability

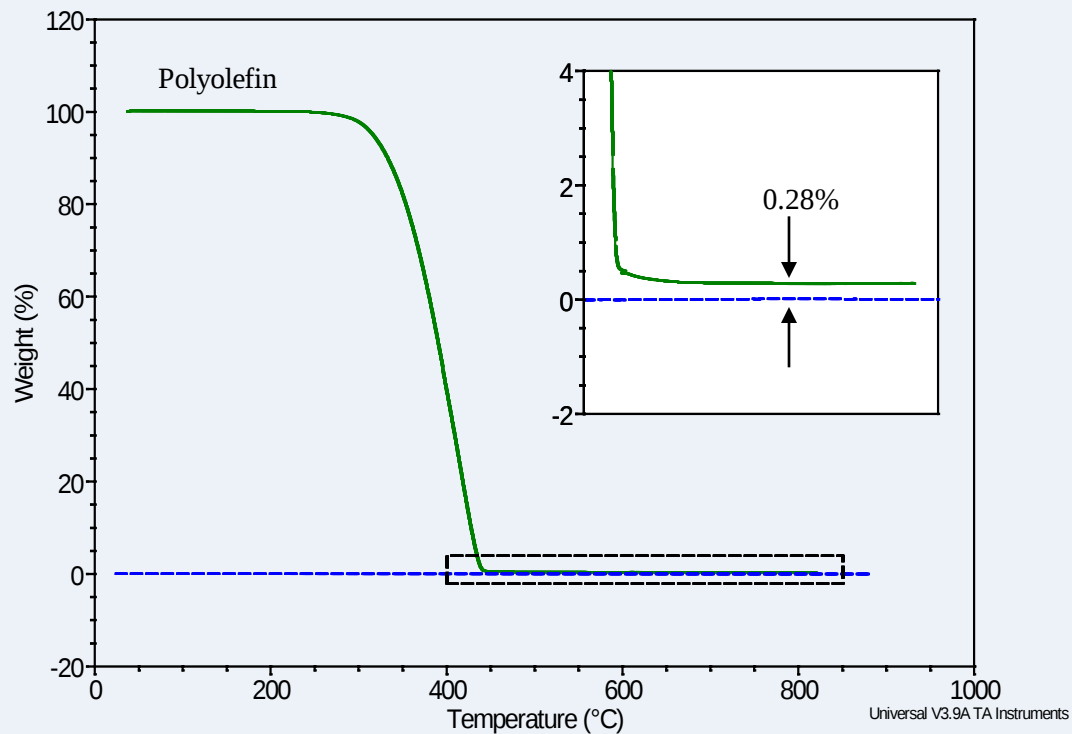


Effect of Reactive atmospheres

- N_2 ; 가장 일반적, 저렴.
- Air ; 산화 안정성/열 안정성 사이의 차이 때문에, 가끔 baseline이 좋아질 수 있음
- H_2 , SO_2 ; 폭발성, 부식성 gas 사용 금지
- CO가 CO_2 로 산화; oxalate의 열분해 반응을 촉진

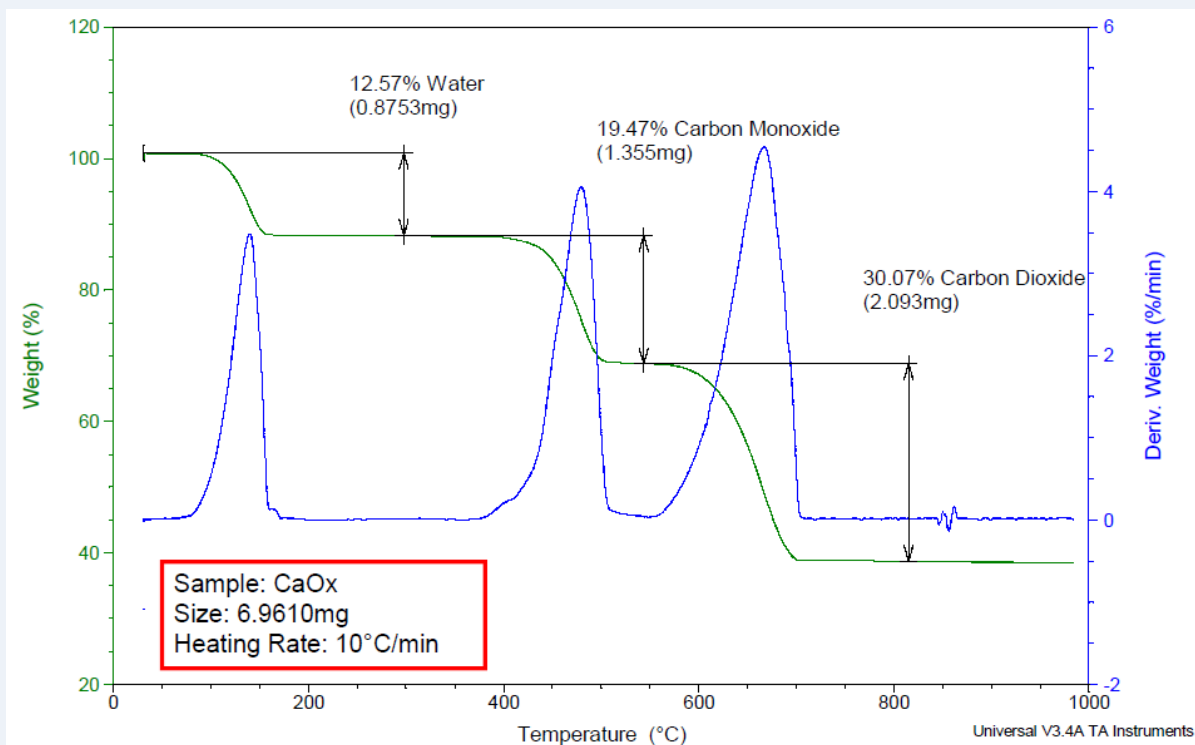


불연성 물질 함유량 측정



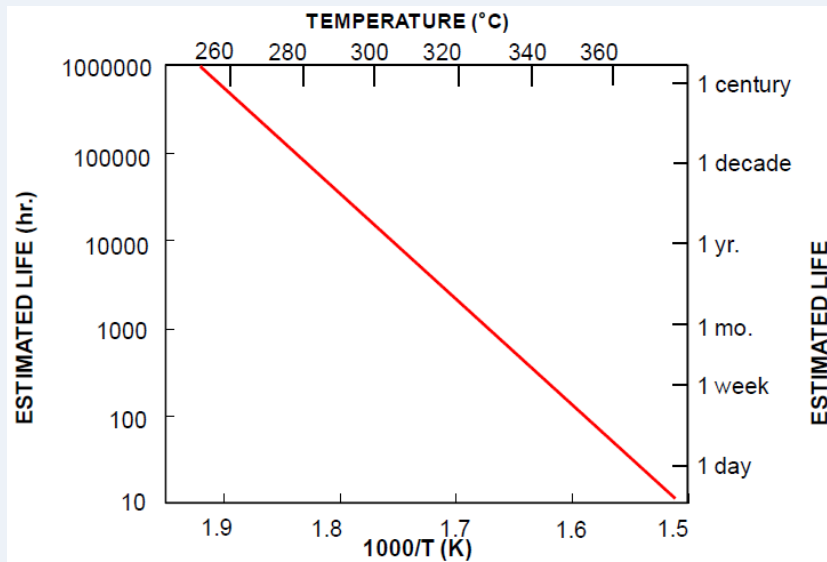
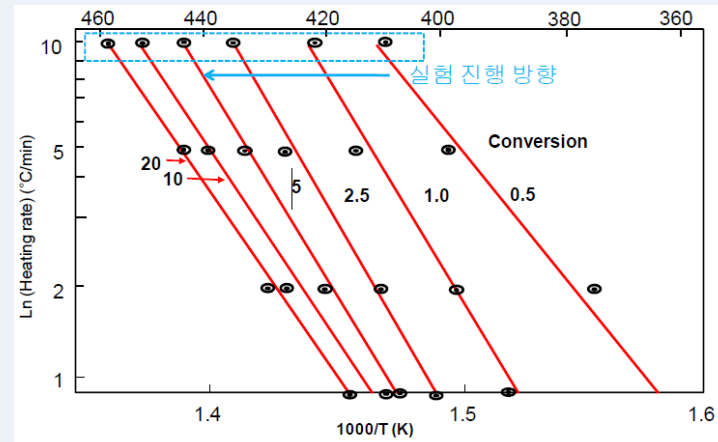
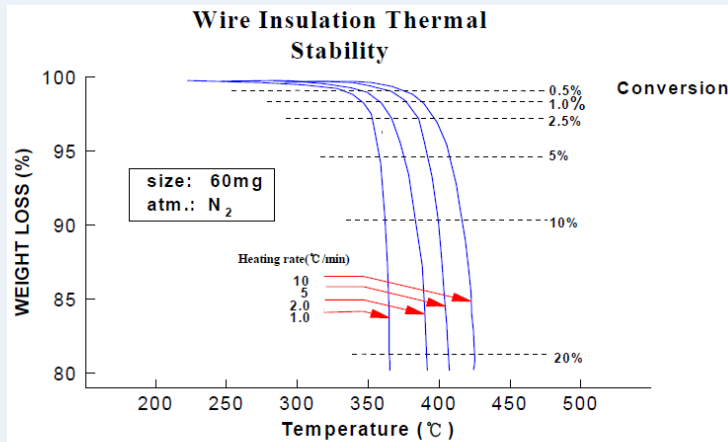
Applications; Composition of Multi-component

- 1st 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*
- 2nd Step $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO} (\text{g})$
Calcium Oxalate *Calcium Carbonate*
- 3rd Step $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
Calcium Carbonate *Calcium Oxide*



Estimation of polymer lifetime

Estimation of polymer lifetime



Flynn and Wall's equation

$$E_a = -\frac{R}{b} \frac{d \log \beta}{d(1/T)}$$

고분자 전선 절연체

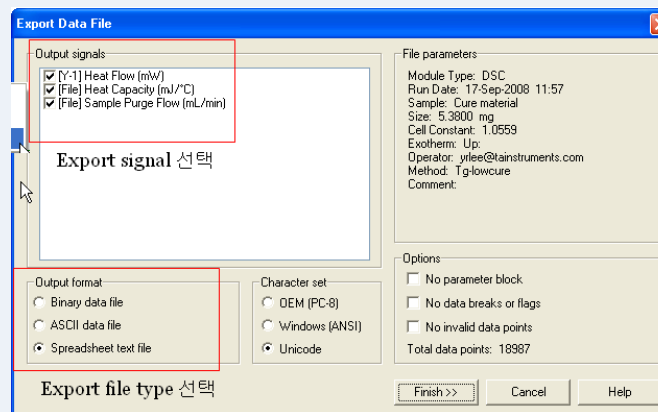
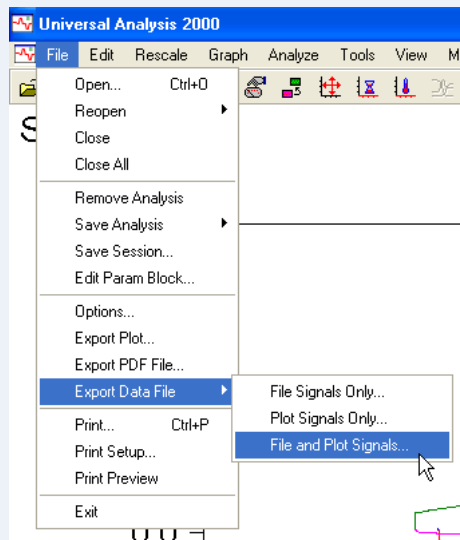
Toop's equation

$$\ln t_f = \frac{E_a}{RT_f} + \left[\frac{E_a}{\beta R} \cdot P(X_f) \right]$$

$$T_f = \frac{E_a / R}{\ln t_f - \ln \left[\frac{E_a}{\beta R} \cdot P(X_f) \right]}$$

Software_ Universal analysis 2000 tips

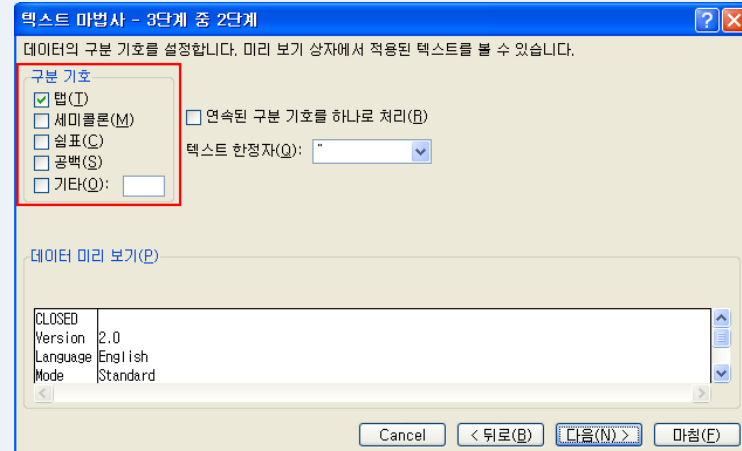
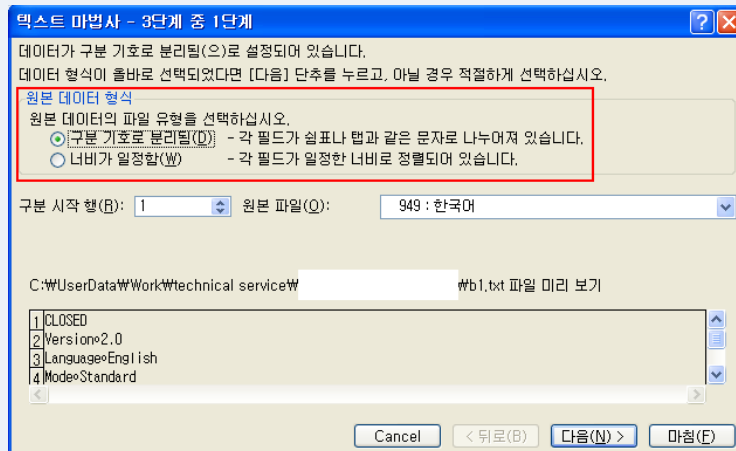
Text export



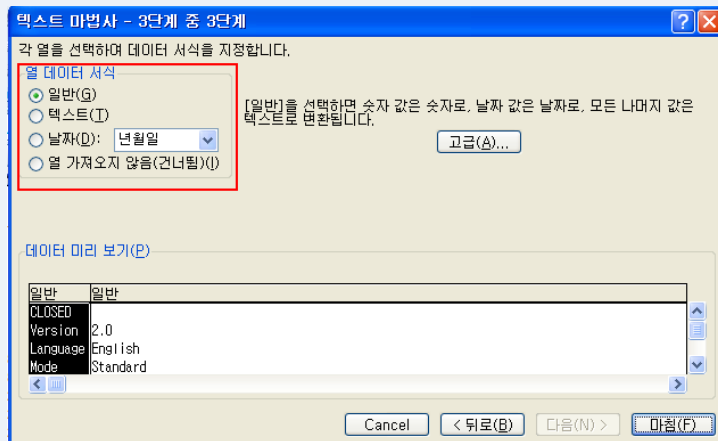
Finish -> Storage

- 저장 경로에 한글 사용 금지

Text import at spreadsheet program

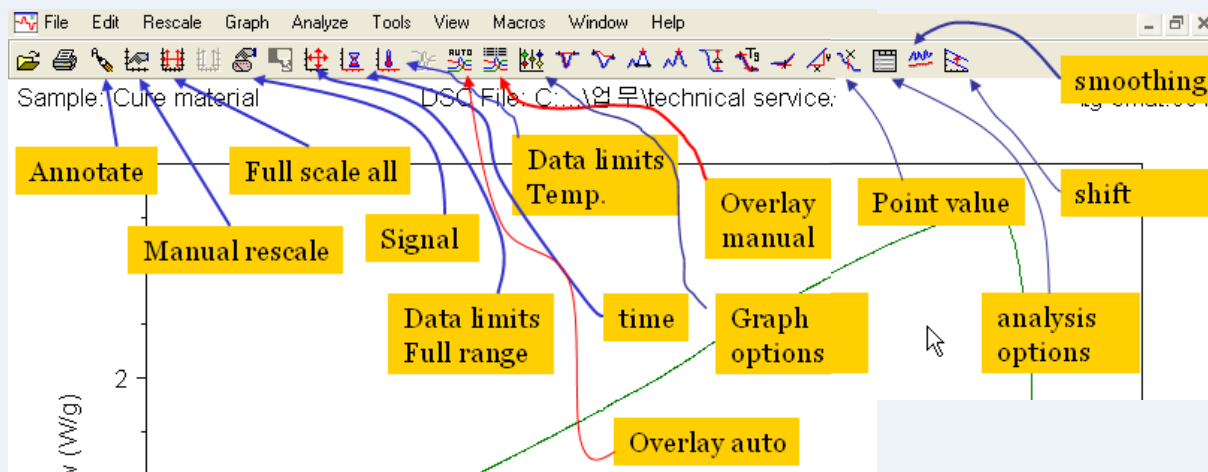


Software_ Universal analysis 2000 tips



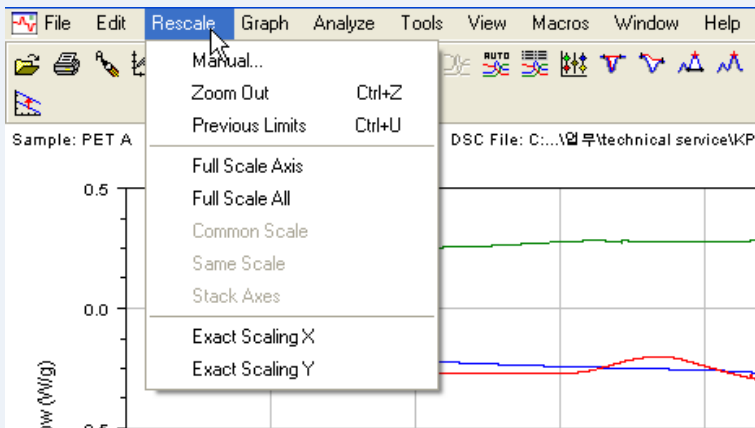
A1	B	C	D	E	F	G	H
40	AutoAnaly Off						
41	MacroFile						
42	Nslg	5	저장된 signal 종류				
43	Sig1	Time (min)					
44	Sig2	Temperature (°C)					
45	Sig3	Heat Flow (mW)					
46	Sig4	Heat Capacity (mJ/°C)					
47	Sig5	Sample Purge Flow (mL/min)					
48	Date	*****					
49	Time	9:45:17					
50	OrgMethc1:	Equilibrate at -50.00 °C					
51	OrgMethc2:	Isothermal for 5.00 min					
52	OrgMethc3:	Mark end of cycle 0					
53	OrgMethc4:	Ramp 2.00 °C/min to 200.00 °C					
54	OrgMethc5:	Isothermal for 3.00 min					
55	OrgMethc6:	Mark end of cycle 0					
56	OrgMethc7:	Equilibrate at -55.00 °C					
57	OrgMethc8:	Isothermal for 5.00 min					
58	OrgMethc9:	Mark end of cycle 0					
59	OrgMethc10:	Ramp 2.00 °C/min to 200.00 °C					
60	OrgFile	C:\UserData\Work\Technical service\#					
61	StartOfData						
62	3.33E-04	-50.1495	0.070734	0	50.00789		
63	0.010333	-50.1477	0.070678	0	49.99142		
64	0.025333	-50.1443	0.070613	0	50.00567		
65	0.040333	-50.1409	0.070579	0	50.00546		
66	0.055333	-50.1376	0.070571	0	50.001		
67	0.068667	-50.1363	0.070577	0	49.9964		
68	0.083667	-50.1339	0.070597	0	49.99846		
69	0.098667	-50.1313	0.070631	0	50.00698		
70	0.112	-50.1289	0.070675	0	49.9901		

Tool bar & pop up메뉴



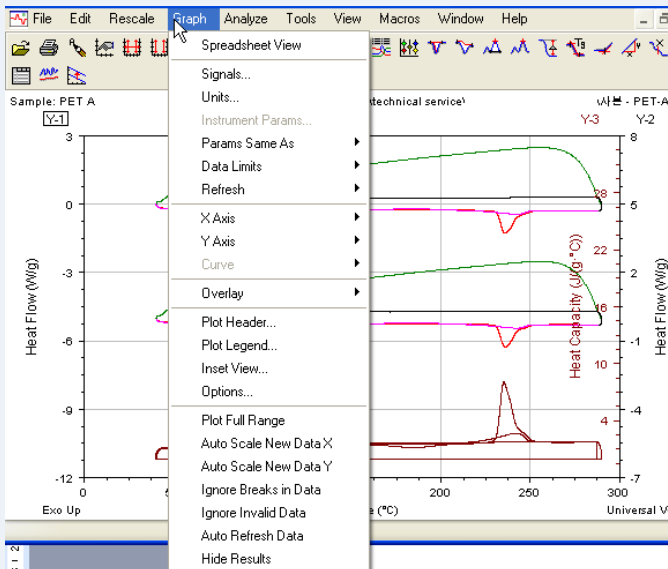
Software_ Universal analysis 2000 tips

Rescale

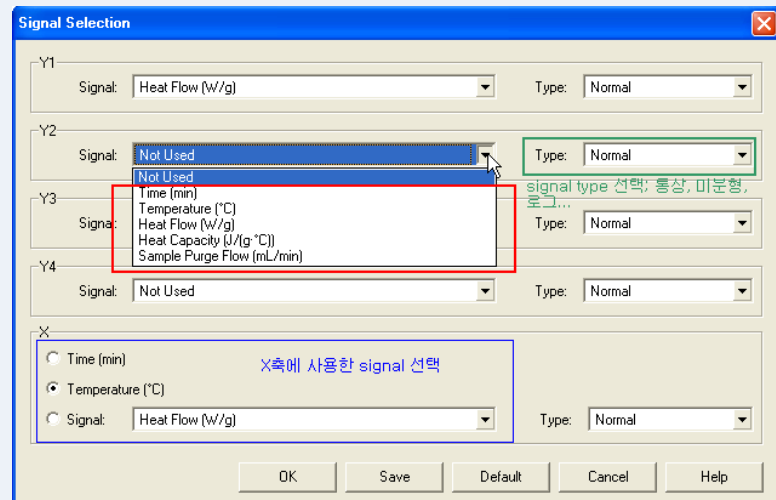


- **Manual;** 손으로 입력하여 스케일 조정
- **Full scale axis;** 적절한 범위를 자동으로 맞춘다.
- **Full scale all;** 모든 축에 대해 한 번에 Full scale axis 수행
- **Common scale;** Y축 여러 개를 동일한 scale로 조정
- **Stack axis;** 다른 그래프들이 차지하는 공간을 겹치지 않게 표시

Graph



Signal



울산과학기술대학교 연구지원본부 운영지침

- 제정 2012.9.26, 지침 제 44호
- 개정 2012.00.00. 지침 제 00호
- 제1장 총칙
- 제1조(목적) 이 지침은 「연구지원본부 운영규정」 제9조에 의하여 울산과학기술대학교 연구지원본부(이하 “연구지원본부”라 한다)의 운영에 필요한 세부 사항을 정함을 목적으로 한다.
- 제2조(적용범위) 이 지침은 본 대학교의 교수, 대학원생, 학부생, 연구원 및 연구지원본부 수시 출입자, 그리고 장비 담당자에게 적용된다.
- 제3조(용어의 정의) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음 각 호와 같다.
- 1. “자율 사용”이라 함은, 본 대학교에 소속된 교직원 또는 학생 중에서 연구지원본부에서 정한 절차를 따라 자율 사용 자격을 얻은 자가, 장비담당자의 도움 없이 독립적으로 장비를 이용하는 것을 말한다.
- 2. “자율 사용자”라 함은, 제1호의 “자율 사용”에 관한 자격을 얻은 자를 말한다.
- 3. “분석 및 공정 의뢰”라 함은, 연구지원본부의 공용장비를 이용하여 시험분석 또는 공정의 결과를 얻기 위하여 장비담당자에게 일련의 분석 및 공정 과정을 의뢰하는 것을 말한다.
- 제2장 운영관리
- 제4조(출입관리) ① 연구지원본부의 각 실 중 출입 제한이 있는 실험실의 출입 권한을 얻기 위해서는 신청서를 작성하여 지도교수와 연구지원본부의 담당자의 승인을 득한 후 등록해야 한다.
- ② 장비 유지관리 및 보수의 목적으로 출입하고자 하는 경우, 담당자의 동행 또는 승인 하에 출입해야 한다.
- ③ 출입자 안전 교육이 필요한 실험실은 실별로 정한 별도의 교육을 선행하여 실시한 후 출입을 허가한다.
- 제5조(분석 및 공정 의뢰) ① 연구지원본부에서 지원 가능한 분석 및 공정에 대한 의뢰는 의뢰자와 장비 담당자간 사전에 직접 협의한다.
- ② 분석 및 공정을 의뢰하는 자는 담당자가 장비 또는 시설의 정상적인 작동과 안전을 유지하는데 필요한 정보 및 연구 내용을 파악할 수 있도록 협조하여야 한다.
- ③ 분석 및 공정 서비스는 선착순 응대하는 것을 기본 방침으로 하며, 장비 점검 및 수리 등 특이사항 발생 시에는 장비 담당자의 판단에 따라 의뢰 내용을 유보 또는 취소할 수 있다.

울산과학기술대학교 연구지원본부 운영지침

- ④ 의뢰자로부터의 특별한 요청이 없을 경우, 각 담당자는 의뢰 결과를 통보한 날로부터 7일을 초과한 시점에 시료를 폐기할 수 있고 3개월을 초과한 시점에 분석 및 공정 서비스 결과물 또는 결과 데이터를 폐기할 수 있다.
- 제6조(자율 사용 자격) ① 자율 사용 자격을 취득할 수 있는 자는 본 대학교에 소속된 대학원생, 연구원, 교수, 그리고 지도 교수의 승인을 얻은 학부생으로 제한한다.
- ② 자율 사용 자격은 각 실험실 별로 정한 조건(안전 교육, 장비 사용 교육, 평가 등)을 만족시키는 자에게 부여한다.
- ③ 자율 사용자 명단은 6개월마다 갱신하여 연구지원본부 홈페이지에 공지된다.
- ④ 장비 사용 최소 횟수(최근 6개월간 10회) 미만일 경우 또는 장비 담당자의 판단에 의하여 자격이 취소될 수 있으며, 자격이 취소되었을 경우 담당자와 협의 후 재교육을 통하여 자격 부여가 가능하다.
- 제7조(자율 사용자의 의무) ① 자율 사용자는 장비 사용시 교육 받은 내용을 준수하고, 특이사항 발생시 담당자와 반드시 협의하며 연구 장비·시설의 작동과 안전 유지에 협조하여야 한다.
- ② 자율 사용자는 해당 장비의 이용기간 동안 본인의 부주의로 발생한 사고, 기기 손상, 고장 및 분실 등에 대해 책임을 지고 보상한다.
- ③ 장비 사용 예약의 취소 기한은 예약한 사용 시간의 시작 시점으로부터 24시간 전 까지이며, 예약 취소를 원할 때는 반드시 장비 담당자에게 메일 또는 전화로 연락을 취해야 한다.
- ④ 장비를 예약하여 사용하던 중에 예약 시간을 초과하여 장비 사용을 계속하기 원할 때는, 예약 시간 종료 전에 담당자에게 반드시 연락을 취하여 가능여부를 확인하고 초과 시간 예약 후 장비를 사용해야 한다.
- ⑤ 야간 또는 장비 담당자의 정규 근무시간(평일 09:00~18:00)이 아닌 때에 장비 사용 후에는 소등·출입문단속·주변 정리 등을 확인하고 퇴실한다.
- 제8조(자율 사용 제한) ① 연구지원본부는 사용자 다수의 편의와 쾌적한 연구환경 유지 및 사용자의 장비 사용 의식 수준 제고를 위하여 사용자에게 제재를 가할 수 있다.
- ② 제1항의 제재 기준은 별표1「공용장비 사용자 벌점 부과 및 조치 기준」에 따른다.
- 제9조(시험분석료 청구) ① 분석 및 공정 의뢰자 또는 자율 사용자에게 분석 및 공정 종료 후 익월에 시험분석료 청구서를 발송하며, 시험분석료는 계좌로만 납입할 수 있다.
- ② 분석 및 공정 의뢰자와 자율 사용자는 「연구지원본부 운영규정」제8조에 정한 시험분석료 기준에 의하여 청구되는 금액을 소정의 절차를 따라 납부할 의무를 가진다.
- ③ 「연구지원본부 운영규정」제8조에 정한 시험분석료 기준은 의뢰 또는 사용 전에 의뢰자 또는 사용자에게 제공될 수 있다.
- ④ 최초 의뢰 또는 사용시에는 사업자 등록증 및 통장 사본을 연구지원본부 행정실에 송부하여야 한다.
- ⑤ 사업자 등록증의 변경이 있을 시 미리 행정 담당자에게 변경 사실을 고지하고 사본을 송부하여야 한다.
- ⑥ 시험분석료 청구서는 연구지원본부 행정실에서 발급하며, 청구서 송부 시점으로부터 1개월 이내에 납부하여야 한다. 납부가 연체되는 경우, 연구지원본부는 해당 사용자 및 연구실에 서비스 지원을 중단할 수 있다.



울산과학기술대학교 연구지원본부 운영지침

- ⑦ 분석 및 공정 의뢰자의 실수로 인해 분석 및 공정 과정에 소요되는 시간이 증가한 경우 시험분석료를 추가로 청구할 수 있다.
- 제10조(기타) 이 지침의 시행에 필요한 기타 세부 사항은 각 실별 규정에 따른다.
- 부칙(2012.9.26)
- 이 지침은 공포일로부터 시행한다.
- 부칙(2012.00.00)
- 이 지침은 공포일로부터 시행한다.

*Thank you for
your attention*