(技)(術)(論)(叢)

示差熱 重量分析(TG-DTA)의 原理 및 利用

박 세 감
<亞細亞丹陽工場 品質管理課>

序

物質을 加熱 혹은 冷却해 나가면 物質內部에서는 化學的 또는 物理的인 여러가지 變化가 일어나게 된다. 이러한 變化를 測定·檢討하는 것을 熱分析이라고 하며 이러한 熱分析에는 여러가지 方法에 의한 機構가 개발되어 있다.

現在 當實驗室에서 가동중인 TG-DTA도 이것들 중에 한가지로 熱重量分析과 示差熱分析을 同時에 測定하는 裝置이다. 이것은 기계 자체의 조작이나 기타의 原理는 매우 간단한 것이나 그 內部의 電氣的인 回路는 매우 복잡한 상태이므로 우리는 이에 대한 理解를 넓혀 用途에 맞도록 잘 利用함으로써 良質의 製品을 量産하는데 밑거름이 될 수 있도록 해야 하겠다.

여기에서는 TG-DTA의 原理 및 用途에 대해 약술함으로써 모든 종업원들의 이해와 아울러 광산 및 생산현장에서 우리가 이 機器를 보다 넓게 사용할 수 있도록 하고 싶다. 또 이것을 利用하거나 理解하는데 쉽도록 DTA(differential thermal analysis)와 TGA(thermogravimetric analysis)를 나누어 설명하려 한다.

1. TG-DTA의 原理

TG-DTA는 TGA와 DTA의 복합장치 또는 그 측정방법을 말하는 것으로 이것들은 동시측정이 행하여지고 있으나 실제 원리는 다른 것이다.

1) TGA(熱重量分析 : thermogravimetric anlysis)

이것은 物質을 일정한 速度로 加熱하여 加熱中에 物質의 重量變化를 測定하는 것이다. 이렇게 얻어진 重量 溫度曲線은 試料의 中間生成物, 殘存物質 등의 熱的安定性 및 組成에 관한 情報를 提供하게 된다.

① TGA의 原理

TGA는 試料를 一定速度로 加熱하면서 加熱間의 重量變化를 測定하는 것이므로 그 測定値는 溫度와 重量의 連續的인 記錄形으로 나타난다. <그림-2>에서 보는 것과 같이 가상시료를 加熱하면 100°C 근처에서 중량감소가 일어나고 다시 25°C 근처에서 중량감소가 생겨 300°C에서 안정된 무게를 나타낸다고 볼 수 있다. 이것은 우리가 가상한 시료이므로 그 해석은 무의미 할 수 있으나 우리는 이 시료가 100°C 근처에서 乾燥되어 free water(自由水分)을 방출하고 250°C 근처에서 分解하거나 또는 結晶水 등을 방출하거나 어떤 變化를 하여 重量의 變化를 가져왔다는 사실을 알게된다. 이때 試料의 평량을 정확히 하였다면 이 曲線으로부터 이때 방출된 量을 측정하여 그 함량 등을 결정할 수 있게 된다.

이것은 單一成分物質의 경우이고 二成分以上의 混合物의 경우는 더욱 복잡한 曲線이 되게 되는데 이때 各各의 成分物質의 특정 TGA 曲線을 알고 있다면 定量的인 分析에도 利用할 수 있다. 예를 들면 아래 <그림-3>에서 보는것과 같이 어떤 가상물질 X.Y의 TGA 曲線과 그 混合物의 TGA 曲線을 얻었다면 우리는 간단한 수식에 의해 各性分의 含有量을 계산할 수 있게 된다.

현재 이러한 중량변화曲線을 일차 미분한 형인 시차열 중량곡선도 얻어지는 장치가 개발되어 있으며 이것은 曲線이 peak 形으로 나타나게 되며 peak의 面積이 全重量變化를 표시하는 것으

로 重量變化를 보다 銳敏하게 나타내고 있으나 우리로서는 별다른 必要를 갖지 않는다 하겠다.

② **裝置**

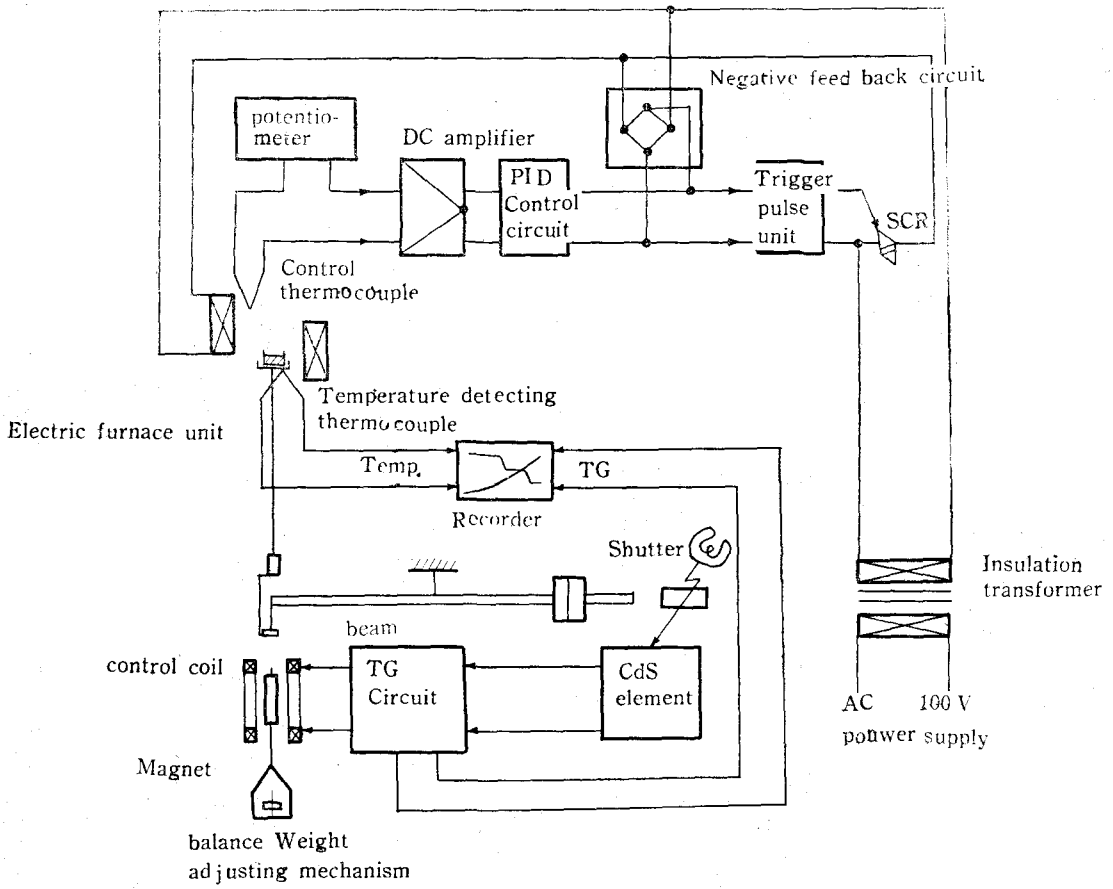
試料를 加熱하며 그 溫度變化를 測定하면 되므로 熱天秤(thermal balance)이 사용되며 그 重要部分은 試料加熱用 電氣爐와 溫度를 一定한 速度로 上昇시키기 위한 溫度昇溫裝置와 電氣爐와 試料의 溫度測定裝置, 重量變化를 連續的으로 測定하기 위한 天秤裝置, 試料容器, 自動記錄을 위한 制御 및 記錄裝置 등이며 그외에 特殊 雰圍氣 造成을 위한 附帶裝置가 있다. 이것들의 各各의 작용에 대해서는 앞의 <그림-1>을 보면 알 수 있다.

<그림-1>에서 먼저 熱間에서 重量에 變化가 생기면 balance의 평형이 깨져 beam은 기울게 된다. 이런 beam의 경사는 곧 CaS photo element(감광물질)에 의해 검출되고 검출된 값에 의해 TG control circuit에 의해 전기적으로 증폭되어 beam의 경사를 바로 잡아 평형으로 돌아오도록 control coil에 전류가 흐르게 한다. 이렇게 함으로써 balance beam은 정상위치로 돌아오고 이때 발생한 전류는 다시 recorder에 기록되는 것이다.

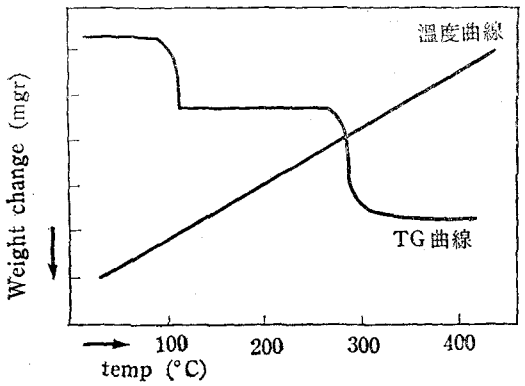
또 電氣爐의 溫度 control은 PID-SCR control로서 이루어지며 이것들에 의하여 爐內에서의 溫度 control 熱電帶(thermocouple)에 의해서 생겨나는 기절력(electromotive force)과 정압(set voltage)와의 差를 조절토록 하게 된다.

시료부분(sample area)의 溫度는 sample pan holder에 부착된 熱電帶에 감지되어 recorder에 기록되게 된다.

各部分에 대한 설명을 약술하면 아래와 같은 특징을 가진다. 물론 여기에 기술하는 것은 현재 실험실에서 가동중인 장치에 대한 것으로 他



<그림-1> **TGA의 SChematic diagram**



<그림-2> 가상시료의 온도곡선

장치에 대한 것과는 여러가지 장단점이 있으므로 여기서는 간단한 특성만을 기술하겠다.

ㄱ) 爐

i) 보통 電氣爐에는 發熱體로서 Nichrome 線(1000°C), Conthal 線(1100°C), 白金線(1600°C) 등이 使用되며 우리 것은 高溫型이므로 白金線을 쓰고 있다.

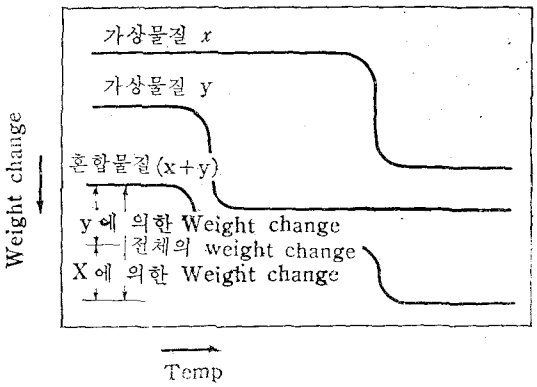
ii) 爐體는 發生하는 熱에 대해 충분한 耐火度를 가져야 하며 加熱, 冷却에 따르는 機械的 強度와 變形 또는 spalling 등이 일어나지 않아야하므로 Alumina 質, Magnesia 質 등이 사용되는 것이 보통이나 우리의 것은 Berulia 質 特殊磁器로서 위에 적은 모든 特性을 갖추고 있으나 Berium 이 人體에 有毒하므로 취급시 손으로 직접 만지지 않도록 해야하며 가능하면 高溫에서 충격을 주어서는 안된다.

iii) 溫度制御에는 所定溫度의 thermostate 의 溫度差에 比例하는 熱을 爐에 供給하는 比例制御方式에 의한다. 이것은 현재까지의 가장 良好한 加熱方法이다.

ㄴ) balance(熱天秤)

熱天秤에는 石英製의 spring 을 利用하는 spring balance 와 化學天秤을 利用하는 下吊型 및 上皿型 balance 또는 石英製 wire 를 이용하는 Torsion balance 등이 있으나 우리는 化學天秤을 利用한 上皿型 balance 로서 이것은 試料보다 balance 가 下部에 위치함으로써

i) sample 에서 發生하는 gas 의 응집이나 부착을 피할 수 있다.



<그림-3> 2성분 혼합물의 TGA 曲線

ii) 溫度上昇에 따른 氣體對流의 영향을 비교적 적게 받는다.

iii) sample 의 setting 이 比較的 容易하다.

iv) sample 에서 發生하는 gas 를 제거하기 쉽다.

위와 같은 長點을 가지고 있으며 短點으로서는

i) 많은 시료와 변화는 不安定하기 쉽다.

ii) sample holder 에서 쏟아진 試料가 天秤에 떨어져 오차 발생요인이 되는 등의 特性을 가지며 대체로 良好하며 오차가 적은 것이다.

ㄷ) 試料容器(sample holder)

여기에는 보통 crusible 이 사용되며 현재 우리는 백금 crusible(高溫用)과 aluminum crusible 이 있으며 우리의 장치는 macro type 과 같이 熱電帶가 直接 試料에 투입되지 않고 사용되는 micro type 이므로 熱 및 電氣의 傳導度가 良好해야 하므로 磁製나 他材料의 것은 使用이 不可能하다.

ㄹ) 記錄裝置

記錄裝置는 i) 신뢰성이 있고 精度가 커야하며 ii) 再現性이 良好하고 iii) 使用이 간편하고 iv) 故障이 적어야 하며 速度變更이 可能해야 한다.

우리가 현재 사용하고 있는 것은 위의 특성이 대체로 잘 갖추어져 있다고 생각되나 이에 대한 것은 좀더 관찰해야 명확한 결론이 얻어질 것으로 보인다.

③ 熱重量分析의 實驗法

熱重量分析을 行하는 데에는 우선 實驗目的에

따라 溫度上昇 및 유지의 계획을 수립 시험하게 되는데 시험전에 장치를 보정하는 예비실험과 본 실험으로 나누어 생각해 보기로 한다.

ㄱ) 예비실험

i) 熱天秤의 補正……爐內에서 溫度上昇과 recorder의 測定値는 sample holder balance furnace에 따라 特殊한 것이 되므로 여러가지 값을 나타내며 爐內에서 空氣에 의한 浮力이나 空氣對流, 열복사 發熱體에 흐르는 電流의 作用, sample holder의 型 및 sample의 量 등에 의한 曲線의 變化를 가져오므로 blank test를 通하여 이를 보정해야 한다. 현재 우리가 보유하고 있는 장치는 이에 대한 보상이 충분히 되어지도록 되어 있어 blank test는 不必要하다.

ii) 溫度上昇試驗……현재 우리의 것과 같은 自動昇溫裝置에 있어서도 爐內의 溫度分布는 差가 存在하므로 sample holder의 位置는 항상 일정한 위치에 오도록 조절해야 한다. 그러기 위해 여러차례의 溫度上昇시험은 꼭 必要하다.

iii) 試料의 前處理……이것은 주로 乾燥에 의한 문제이다. 試料의 吸着水分은 實驗室의 空氣中의 水分과 平衡狀態에 있으므로 저온에서는 큰 문제가 된다. 따라서 시료는 우리가 측정하고자 하는 상태로 준비하는 것이 좋다.

ㄴ) 本實驗

위의 예비실험을 마친후 다음 순서에 의해 實驗한다.

i) 灼熱恒量이 되게한 crusible에 試料(무게를 정확히 측정한)를 取한다.

ii) crusible을 所定位置(holder unit의 pan 上)에 靜置시키고 裝置를 安定시킨다.

iii) 계획된 temp schedule에 의해 加熱한다. 이때 schedule은 試料 目的 등에 의해 定한다.

iv) 實驗을 마치면 試料名, 狀態, 무게, 實驗條件(溫度上昇速度, 記錄紙速度, 무게變化 range), 實驗室內의 條件(溫度. 濕度), 日時 實驗者 등을 기록한다.

④ **熱重量分析 曲線에 영향을 주는 因子**

ㄱ) **裝置因子**

i) 加熱速度의 영향……加熱速度가 變化함으로써 物質의 分解速度는 크게 變化할 수 있다. 이것은 速度가 減少함으로써 物質은 特定溫度에서 장시간 유지시키는 soaking의 效果를 얻을 수 있기 때문이다. 따라서 變化의 시작점은 같으나 종말점이나 그 速度는 다른 결과를 얻게 되는데 이것은 目的에 따라 定해진 速度를 유지함으로써 一定한 data를 얻게 되며, 一般的으로 低溫上昇쪽이 좀더 자세한 data를 얻는 것으로 알려지고 있다.

ii) 記錄速度 또는 chart速度의 영향

曲線의 形狀은 記錄方式에 의해서도 크게 변화되며 重量減少曲線의 slope를 변화하게 만든다. 이런것에 의해 分解能(resolution factor)이 결정되며 대체로 分解能(R)=1에서 조정하는 것이 좋다.

iii) 爐內의 雰圍氣의 영향

sample이 gas狀物質을 發生하거나 gas狀物質과 反應하는 경우 보통 方法으로 얻어진 曲線과 self-generated atomosphere에서 얻어지는 曲線은 현저한 差가 있게 된다. 이것은 要求되는 結果에 따라 爐內의 雰圍氣를 조절해야 한다.

iv) 其他 sample holder의 幾何學的 因子 및 組成爐의 形態와 크기 記錄裝置의 感度 등도 영향을 미치나 이것들에 의한 영향은 거의 무시할 수 있다.

⑤ **熱重量法에 의한 反應解析과 應用**

熱重量分析은 경우에 따라 kinetic parameter의 決定에 利用될 수 있다. 固相——固相間의 反應은 매우 復雜하며 때로는 數種의 固相 또는 液相을 수반하여 생성하거나 分解하는 中間反應을 거쳐 단계적으로 이루어진다.

熱重量法은 하나의 物質에 관해 관찰하는 것이므로 다음 反應에서 重量變化를 나타내는 경우 應用可能하다.

a) 分解反應 : $A(s) \longrightarrow B(s) + C(g)$

b) 두개의 固相間의 反應 : $A(s) + B(s) \longrightarrow C(s) + D(g)$

c) 氣體와 固體의 特定雰圍氣에서의 反應 :

$A(s)+B(g)\longrightarrow C(s)$

그 外의 反應은 다른 熱分析과 併用함으로써 可能하다.

一般的으로 熱重量分析法에 의한 速度論的 硏究에는 두가지 方法이 있다. 이때의 測定에는 充分한 注意가 必要하다.

a) 等溫的 方法(定溫法)

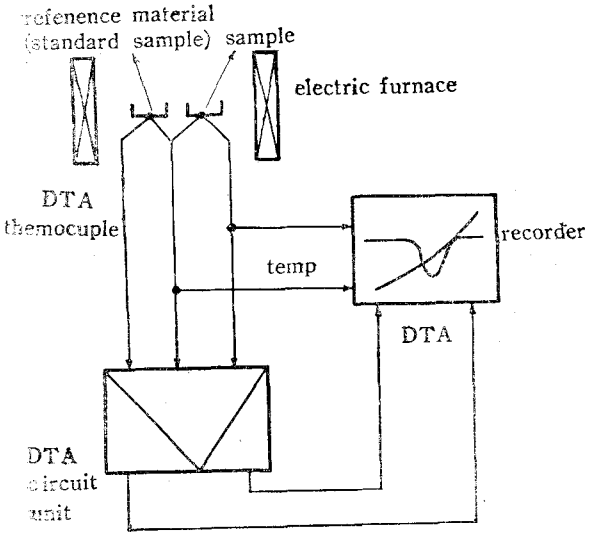
一定溫度에서 重量變化와 時間의 關係를 測定한다.

b) 非等溫的 方法(非定溫法)

溫度를 一定速度로 上昇시키며 重量變化와 溫度를 측정하여 反應의 進行을 관찰한다.

위의 두가지 경우 모두 정확한 측정이 필요하며 b)의 경우는 試料溫度의 正確한 測定이 절대적으로 必要하다. 이에 따른 解析의 數式的인 考察은 아주 복잡한 것으로 다음 기회에 소개하기로 한다.

cf. 溫度의 測定 및 制御에 必要한 熱電帶의 材質은 여러가지 합금이 사용되나 현재 우리가 사용하는 것은 백금-백금+로디움 선을 사용한다. 이에 대한 것은 여기에서 생략하였으나 다만 현재 우리의 장치가 高溫型이므로 앞서의 것을 사용한다는 것만을 강조하는 것이다.



<그림-4> **Schematic diagram of DTA measurements**

2) DTA의 原理(Differential thermal analysis)

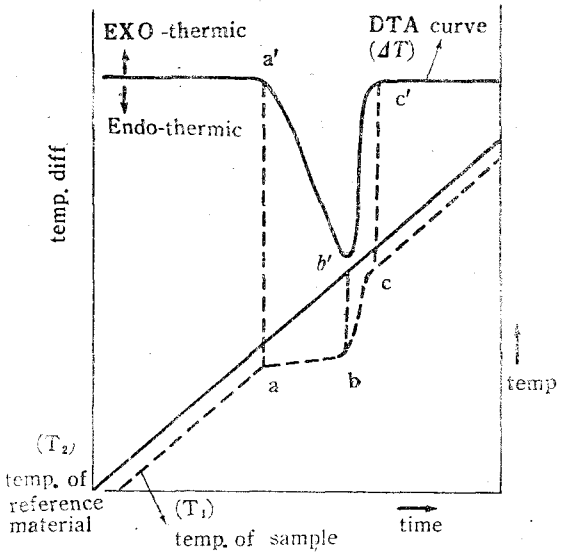
DTA는 物質을 加熱하며 物質에서 일어나는 energy 變化를 測定하는 것이다. 이것은 sample을 測定하려는 溫度範圍에서 熱的으로 안정한 物質(標準物質 또는 reference material)과 同時에 加熱하며 그때 sample에서 일어나는 化學的 物理的 變化를 兩者間의 溫度差로서 檢出하여 分析하는 것이다.

이것으로서 알 수 있는 것은 轉移, 脫水, 融解, 分解, 重合 등의 狀態變化와 反應을 알 수 있으며 이것을 이용하여 phase diagram의 作成, 熱量測定, 反應速度, 活性化 energy 測定 등 넓은 범위에 應用되고 있다.

① 原理

sample을 標準物質과 爐內의 中心部의 均熱帶에 놓고 同時에 一定速度로 加熱할 때 시료의 온도 T_1과 표준물질의 온도 T_2를 측정하면 이때 sample의 熱間變化에 따른 溫度差가 發生한다. 이것을 연속적으로 측정하는 것이 曲線으로 나타나게 된다. (<그림-4>, <그림-5> 참조)

이때 두개의 시료의 온도 측정에는 두가지의 熱電帶가 들어가며 各各의 接點에서 생겨지는 電流의 電壓差가 DTA circuit unit에서 증폭되고 recorder에서 換算되어 記錄紙에 記錄되는 것이다. 이 溫度差는 sample이 加熱될때 sample의



<그림-5> **Temp. curve와 DTA cuvre의 관계**

物理化學的 變化에 의해 熱量은 外部로부터 吸收하는 量의 差에 의할 수 있으며 이것은 變化가 수반하는 發熱 혹은 吸熱에 의하여 發生하는 것이다.

<그림-4>에서 보는 것과 같이 일정한 속도로 加熱할 때 온도차 ΔT는 일정한 현상을 보여 주고 있으나 sample의 吸熱에 의해 溫度差가 커지면 DTA curve에는 밑으로 돌출하는 peak를 나타낸다. 반대로 sample에서 일부물질의 산화나 전이 등에 의하여 發熱이 일어나면 sample의 溫度는 標準試料보다 上昇되고 온도차가 발생하여 DTA peak는 위로 돌출하게 된다. 이러한 peak의 形態 및 數, 位置를 검토하면 試料物質의 여러가지 特性을 確認하게 된다.

여기에서 graph의 解析에 중요한 몇가지에 대해 약술해 보기로 하자.

② 얻어진 data의 解析

얻어진 DTA curve를 보면 特定溫度에서의 物質의 性質 뿐아니라 여러가지 정보를 얻게 되는데 보통 이때는 他熱分析法을 同時에 수반하여 측정함으로써 좀더 정확한 파악을 하게 되지만 여기서는 DTA curve를 분석하는데 필요한 지식과 방법에 대해 검토하겠다.

ㄱ) 基線(base line)

試料에 反應이 일어나지 않고 加熱되기만 할 때 溫度差 ΔT는 一定하게 되며 이것을 時間 또는 溫度의 함수로써 표시하면 直線으로 나타난다. 이것을 基線(base line)이라고 한다. <그림-5>에서 물질이 吸熱反應을 할 경우 a점에서 變化를 시작 b에서 溫度差가 最高로 되고 反應이 끝나 溫度差가 적어져 c점에 이르러 일정한 상태로 다시 회복되면 일정한 溫度差를 나타내게 된다. 이 결과 ΔT의 graph는 아래로 돌출되어 a′에서 돌출이 시작되고 b′에서 정점에 이르러 c′에서 다시 基線으로 回復되게 되는 것이다.

ㄴ) peak의 面積

peak의 面積은 物質의 熱量變化와 밀접한 관계를 가진다.

우리가 試料에 같은 速度로 熱 energy를 供給할 경우 試料의 溫度와 標準物質의 溫度差인 示差溫度는 그 時初에 있어서 試料의 溫度를 標準物質溫度까지 가져가는 熱量과 관계가 있다는 가정에서 연구된 여러가지 理論이 발표되고 있다. 다음식은 Kerr 및 Kule에 의해 展開된 것이다.

$$\Delta H=\frac{g\cdot k}{M}\int_a^c \Delta T dt$$

ΔH=單位質量當 含有熱量

M=sample 量

g=sample의 幾何學的 크기에 의한 constant

k=sample의 熱傳導度

ΔT=示差溫度

t=反應에 所要되는 時間

$\int_a^c \Delta T at$=peak 面積

그러나 實際에 있어서 thermocouple線에 의한 熱傳導 등도 peak 面積에 영향을 미치기도 하며 基線이 peak의 前後로 變化하기도 하고 peak의 始點과 終點의 決定面積測定 등도 쉽지 않고 각기의 sample에 대한 再現性 등도 문제가 있어 윗식에 대한 정확성에 대해서도 異論이 많다.

ㄷ) peak 溫度

DTA 曲線은 一定比率로 加熱했을 때의 反應速度(dx/dt)에 비례적인 變化를 나타낸다고 볼 수 있으므로 反應次數와의 관계를 도입하면 활성화 energy와 反應速度 등과의 관계를 검출하거나 해석할 수 있다.

ㄹ) peak의 모양

peak의 모양은 反應速度의 變化를 나타내고 있으므로 peak의 始點은 反應이 시작되는 점, peak의 기선으로 돌아오는 점은 反應이 끝나는 점을 나타낸다고 생각할 수 있으므로 반응의 速度에 대해 추정할 수 있다.

peak의 모양은 活性化 enegrgy 反應次數 등에 따라 달라지며 또한 加熱速度와 爐內의 狀態 등에 의해서도 달라질 수 있다.

peak의 形態도 뾰족한 것, 넓적한 것, 對稱인 것, 非對稱인 것 등 여러가지가 있으며 이것들에 대한 대칭성에 대한 硏究도 활발히 진행되고 있다.

이 외에 熱反應에 대한 理論도 여기서 말해야 겠으나 복잡한 熱力學的인 고찰은 여기서 제외

하여야겠기에 생략하고 다음 기회로 미루기로 한다.

3) TG-DTA의 同時測定裝置

TGA나 DTA에 서로 복합되는 장치를 제외하면 동시측정이 가능하게 된다. 현재 當實驗室에 설치된 熱分析機도 바로 이것이다. 이것은 두개의 실험을 동시에 행함으로써 우리가 얻는 data의 해석을 용이하게 할뿐아니라 그 정확성 등을 높이게 되는 것이다.

以上에서 TGA와 DTA에 대한 것을 약술하였으므로 우리가 가지는 현재의 TG-DTA에 대한 개략적인 理論은 理解하였으리라 믿는다. 現在까지 이러한 장치가 개발된 2차대전 이후 그 용도와 정확도를 넓혀오고 있는만큼 차후로도 많은 연구가 진행되리라 믿는다. 이것은 우리 모두가 함께 노력하고 상호 정보제공을 행함으로써 얻을수 있으리라 생각되며 이것을 현재 우리 실험실에서는 어떻게 이용할 것인가도 현재로서는 충분하지 못하다고 생각된다. 그러므로 여러분이 흥미를 가지고 조언해 줄것을 바라며 참고사항으로 우리가 利用하려는 대략적인 방법과 취급상의 주의점을 여기에 소개한다.

2. TG-DTA의 利用

앞서 소개한 理論的 根據에서 原料 및 製品의 熱的 特性을 밝혀 工程管理에 利用을 하려 하고 있다. 우리 시멘트製品은 原料까지 모두가 無機物이기 때문에 이것의 物理·化學的인 變化에 대해 검출한다는 것은 매우 어렵다. 그것은 原料나 제품이 모두 순수한 물질이 아닌 混合物質로서 복잡한 鑛物相을 형성하므로 그 結晶學的인 差에 의해 심한 差를 나타내고 있기 때문이다.

따라서 이것들을 통계적인 data로 처리함으로써 문제를 해결해야 하겠다. 다만 TG-DTA가 高溫에까지 物質을 加熱하여 처리해야하므로 많은 애로점이 있게 된다. 그것은 많은 시간을 所要하고 세심한 注意를 기울여야 하기 때문이다. 더구나 사용하는 原料는 그 成分이 單一物質이 아닌 復合物質이므로 이에 의한 曲線은 매우 복잡한 상태가 되므로 解析을 하는 것도 용이하지 않다. 그러나 이러한 문제는 조작자가 세심한 주의를 기울여 control할 수 있는 것이다. 이렇게 얻어진 data에 의해 原料의 熱的 性質을 감안하여 燒成하는데에 좀더 容易한 raw mix를 만들 수 있도록 利用해야하며 만들어진 raw mix는 各 silo의 batch 마다의 熱的 特性을 검출하여 적당히 混合引出하여 良好한 kiln feed를 제조 공급하는데 利用하려 하고 있다.

기타 현재 各原料의 產地 및 位置에 따른 것도 검출함으로써 응용할 수 있는 문제는 매우 크다고 할 수 있겠다.

이상에서 대체적인 原理와 그 應用에 대해서 살펴보았다. 이제 이에 대한 理解를 넓혀 얻을 수 있는 최선의 것을 여기에서 얻을 수 있도록 노력해야 하겠다.

시멘트技術情報

격월간 발행

76年 12月號(Vol. 2 No. 6, 通卷 8號)