

實驗中心熱重分析檢測技術研究

內政部建築研究所自行研究報告

中華民國 110 年 12 月

(本報告內容及建議，純屬研究小組意見，不代表本機關意見)

PR11006-0042

實驗中心熱重分析檢測技術研究

研究主持人：王天志

研究期程：中華民國 110 年 2 月至 110 年 12 月

內政部建築研究所自行研究報告

中華民國 110 年 12 月

（本報告內容及建議，純屬研究小組意見，不代表本機關意見）

目次

表次	III
圖次	V
摘要	VII
第一章 緒論	1
第一節 研究緣起與目的	1
第二節 研究方法	4
第三節 預期成果	5
第二章 文獻回顧	7
第一節 建築新技術、新工法、新設備及新材料相關法令	7
第二節 審核認可與追蹤查核	8
第三節 性能追蹤查核方式	13
第四節 熱重分析法	18
第三章 建置熱重量分析儀設備	21
第一節 熱重分析儀主要規格	21
第二節 熱重分析儀性能測試	24
第四章 研究與結果討論	27
第一節 建立熱重分析相關設備與操作技術	27
第二節 收集與研析熱重分析試驗標準	27
第三節 初步建立防火材料熱分析基本數據	34
第五章 結論與建議	55

參考書目	57
附錄 1 審查會議紀錄與回應	59
附錄 2 熱重分析儀操作手冊	63
附錄 3 參考標準	81

表次

表 1-1 建築技術規總則編第四條修訂歷程.....	3
表 2-1 建築材料評定項目	10
表 2-2 內政部建築主管機關指定之專業評定機構辦理追蹤查核時間 點及作業方式.....	11
表 2-3 各項檢測方法及應用範圍.....	14
表 2-4 各項防火建材及其查核方法之彙整表	16
表 3-1 兩種標準品測試結果.....	24
表 4-1 建立有熱重分析試驗，符合TAF之實驗室資訊	28
表 4-2 取樣樣品資料	34
表 4-3 貫穿部填縫材試驗結果數據整理	41
表 4-4 cable試驗結果數據整理	45
表 4-5 膨脹型防火泥及一般油漆試驗結果數據整理	50

圖次

圖 2-1 建築新技術、新工法、新設備及新材料認可制度示意圖 ...	8
圖 2-2 評定與追蹤查核流程圖	12
圖 2-3 熱重分析儀.....	19
圖 2-4 熱重分析的代表性量測曲線	20
圖 3-1 TGA主要設備內部架構示意圖	23
圖 3-2 懸掛式天平	23
圖 3-3 防震型天平桌(內灌混凝土加重，檯面下襯防震墊避震)....	24
圖 3-4 兩種標準品測試結果曲線圖	25
圖 4-1 樣品受熱膨脹反應預測試.....	36
圖 4-2 試驗樣品安裝	37
圖 4-3 遮煙條熱重分析預測試	37
圖 4-4 試體承盤	38
圖 4-5 seal 1 試驗結果曲線.....	38
圖 4-6 seal 2 試驗結果曲線.....	39
圖 4-7 seal 3 試驗結果曲線.....	39
圖 4-8 seal 4 試驗結果曲線.....	40
圖 4-9 seal 5 試驗結果曲線.....	40
圖 4-10 seal試驗結果曲線綜合比較.....	41

圖 4-11 貫穿部填縫材試驗後情形	42
圖 4-12 cable1 試驗結果曲線	43
圖 4-13 cable2 試驗結果曲線	43
圖 4-14 cable3 試驗結果曲線	44
圖 4-15 cable試驗結果曲線綜合比較	44
圖 4-16 電線電纜耐火塗料試驗後情形	45
圖 4-17 fire1 試驗結果曲線	46
圖 4-18 fire2 試驗結果曲線	47
圖 4-19 fire3 試驗結果曲線	47
圖 4-20 paint0 試驗結果曲線	48
圖 4-21 paint2 試驗結果曲線	48
圖 4-22 膨脹型防火泥及一般油漆試驗結果曲線綜合比較	49
圖 4-23 參考文獻 (鄭紹材, 2007)防火塗料TGA曲線(原報告圖 5-11)	49
圖 4-24 膨脹型防火泥試驗後情形	50
圖 4-25 一般油漆試驗後情形	51
圖 4-26 遮煙條樣品層狀斷面	52
圖 4-27 遮煙條試驗結果曲線	52
圖 4-28 遮煙條試驗後樣品膨脹情形	53

摘要

關鍵詞：熱重分析、檢測技術

防火材料之品質攸關保障人民之安全，熱重分析法為可行有效的檢測方式之一，為進一步建置熱重分析設備，完善本所防火實驗中心熱分析檢測項目，以供檢測服務及跨足材料研發的領域。

本案依據研究預期成果目標，各項研究成果結論如下：

（一）完成建立熱重分析相關設備與操作技術

本項設備已完成建置，設備性能經以標準件查驗符合要求，設備操作手冊(如附錄 2)，可供後續人員訓練及操作參考使用。

（二）收集與研析熱重分析試驗標準要求

我國 CNS 國家標準尚無相關熱重分析標準，而目前國內有 TGA 的 TAF 實驗室，主要試驗依據標準為 ASTM E1131 及 ASTM D6370(橡膠類)，本研究主要參考 ASTM E1131、ISO 11358 及 GOST R 53293，供後續參考使用。

（三）初步建立防火材料熱分析基本數據

以本研究所取試樣試驗，其結果顯示較為均質的材料，其各次試驗結果再現性佳；但在組成為非均質且熱膨脹率高的試樣，其在加熱試驗過程試樣膨脹碰觸秤重裝置，無法反應其熱重性質，後續須針對此類試樣再加以探討。

Abstract

keywords : thermogravimetric analysis 、 detection technology

The quality of fireproof materials is critical to the safety of the people. Thermogravimetric analysis is one of the feasible and effective detection methods. In order to further build thermogravimetric analysis equipment, improve the thermal analysis and testing projects of our fire experiment center to provide testing services and stepping into the field of material research and development.

The conclusions of the research results are as follows:

- (1) Complete the establishment of thermogravimetric analysis related equipment and operating technology.
- (2) There is no relevant thermogravimetric analysis standard for CNS standard. This research mainly refers to ASTM E1131, ISO 11358 and GOST R 53293 for subsequent reference.
- (3) The test results of samples taken from this research show that for relatively homogeneous materials, the reproducibility of the results of each test is good; but for the samples with non-homogeneous composition and high thermal expansion rate, the samples expand and touch during the heating test. The weighing device cannot reflect its thermogravimetric properties, and it must be discussed later for this type of sample.

第一章 緒論

第一節 研究緣起與目的

自古以來，不管天然或人為，當火形成失控時所造成的災害，即稱為火災，對人民生命及財產造成莫大的威脅；而提供國人居住安全，為政府一貫力行不變的政策，因此政府不斷在防火材料性能標準及法規要求上，配合社會發展需求，持續努力予以更新完善。這些法規在早期，為便利民眾參考引用，多採條列、規格式法規，民眾只要依據法規要求式樣施作，即可符合基本要求，但換句話說，即是非法規所列的材料、形式，就不得使用，此種方式會造成建築材料及科技的發展受限，而要法規納入修訂，又曠日廢時，也無法隨時與時俱進，因此，在民國 63 年建築技術規則總則編第四條第 2 項「尚無國家標準之特殊材料或國外進口材料，應經試驗證明其規格，並經中央主管機關審核認可備案為準。」（內政部，建築技術規則，63），讓材料選用及設計更多元、更符合居住需求。

依據上開建築技術規則規定，我國於民國 63 年即已有實施新建築材料透過審核認可之制度，嗣後並於民國 91 年 7 月正式實施建築新技術新工法新設備及新材料認可制度，確立試驗、評定及認可三階段之審核認可制度，而近來考量此建材認可制度從民國 63 年施行迄今，已超過四十餘年，整體制度相當成熟，為簡化建築技術、新工法或建築設備查核程序，縮短行政時效，並參考國外先進國家的認證機制，同步與國外制度接軌，因此於 109 年 10 月 19 日修正建築技術規則總則編第四條第三項「中央主管建築機關得指定機關（構）、學校或團體辦理前項之試驗報告書及性能規格評定書，並得委託經指定之性能規格評定機關（構）、學校或團體辦理前項認可。」（內政部，建築技術規則總則編，109），新增民間機構認證，由政府擔任監督。同時配合建築技術規則總則編第四條的修正，於 110 年 4 月 13 日修正「建築新技術新工法新設備及新材料認可申請要點」第十條「中央主管建築機關或委託之評定專業機構受理申請案件，經認可者，得發給證明文件，證明文件應載明認可內容，適用範圍及有效期限。」（內政部，建築新技術新工法新設備及新材料認可申請要點，110），以使相關規定一致，明定認可工作除中央主管建築機關外，亦得委託經指定的性能規格評定機關（構）、學校或團體辦理。

目前建築新技術新工法新設備及新材料之審核認可制度已施行多年，除了試驗、評定及認可三階段，也新增了委由指定評定機構分攤認可工作，惟本審核認可制度的實施，其目的有二，其一當然為激發產業對於新技術、新工法、新設備及新材料的研發，但另一則為達到建築管理之目的，以除了帶動建築產業的進步，提升競爭力之外，也能落實確保各項性能，保障國人安全。

在近期(109 及 110 年)的修法，目的除了縮短認可核發時間，提升行政效率，主管機關也提及將持續透過修法，落實後市場管理監督機制，以確保整體建築物品質。同時鑒於近幾年來仍偶有經審核認可之廠商，在現場施作時卻未依審核認可內容施作，甚或魚目混珠，改採或添加未經認可的材料，造成誤用場所安全性堪慮。因此審核認可後在施工現場的後市場管理的制度與追蹤查核技術，值得進一步研討，以確保民眾之安全。

表 1-1 建築技術規總則編第四條修訂歷程

發布	有異動的條文內容	修正要點
63.02.15 台內營字第 573693 號令	(建築材料)建築物應用之各種材料規格，均應符合中國國家標準。但因當地情形，難以應用符合國家標準材料，經省或直轄市主管建築機關同意修改設計規定者，不在此限。 尚無國家標準之特殊材料或國外進口材料，應經試驗證明其規格，並經中央主管機關審核認可備案為準。	-
64.08.05 台內營字第 642788 號令	(建築材料與設備)建築物應用之各種材料與設備規格，均應符合國家標準。但因當地情形難以應用符合國家標準材料與設備，經省或直轄市主管建築機關同意修改設計規定者，不在此限。 尚無國家標準之特殊建築材料與設備或國外進口材料與設備，應經試驗證明其規格，並經中央主管建築機關審核認可備案為準。	增加設備乙項
86.04.09 台內營字第 8672507 號令	建築物應用之各種材料及設備規格，除中國國家標準有規定者從其規定外，應依本規則規定。但因當地情形，難以應用符合本規則與中國國家標準材料及設備，經省或直轄市主管建築機關同意修改設計規定者，不在此限。 尚無本規則及中國國家標準適用之特殊或國外進口材料及設備，應經試驗證明其規格，並報請中央主管建築機關備查。 前項之試驗，由中央主管建築機關認可之機關(構)、學校或團體辦理。	1. 簡化審核認可程序，將「審查認可備案為準」，修訂為「備查」。 2. 明定試驗工作，由中央主管建築機關認可之機關(構)、學校或團體辦理。
88.06.29 台內營字第 8873712 號令	建築物應用之各種材料及設備規格，除中國國家標準有規定者從其規定外，應依本規則規定。但因當地情形，難以應用符合本規則與中國國家標準材料及設備，經直轄市、縣(市)主管建築機關同意修改設計規定者，不在此限。	配合精省作業修正條文
90.09.25 台內營字第 9085494 號令	建築材料、設備與工程之查驗及試驗結果，應達本規則要求；如引用新穎之建築技術、新工法或建築設備，適用本規則確有困難者，或尚無本規則及中國國家標準適用之特殊或國外進口材料及設備者，應檢具申請書、試驗報告書及性能規格評定書，向中央主管建築機關申請認可後，使得運用於建築物。	1. 試驗報告須經評定證明其規格性能。 2. 評定工作由中央主管建築機關指定之機關(構)、學校或團體辦理。

	前項之試驗報告書及性能規格評定書，應由中央主管建築機關指定之機關（構）、學校或團體辦理。 第二項申請認可之申請書、試驗報告書及性能規格評定書之格式、認可程序及其他應遵行事項，由中央主管建築機關另定之。 第三項之機關（構）、學校或團體，應具備之條件、指定程序及其應遵行事項，由中央主管建築機關另定之。	3. 授權中央主管建築機關另訂建築新技術、新工法、新設備及新材料認可之相關細節。
100.06.21 台內營字第 1000804507 號令	建築物應用之各種材料及設備規格，除中華民國國家標準有規定者從其規定外，應依本規則規定。但因當地情形，難以應用符合本規則與中華民國國家標準材料及設備，經直轄市、縣（市）主管建築機關同意修改設計規定者，不在此限。 建築材料、設備與工程之查驗及試驗結果，應達本規則要求；如引用新穎之建築技術、新工法或建築設備，適用本規則確有困難者，或尚無本規則及中華民國國家標準適用之特殊或國外進口材料及設備者，應檢具申請書、試驗報告書及性能規格評定書，向中央主管建築機關申請認可後，使得運用於建築物。	將「中國國家標準」修正為「中華民國國家標準」
109.10.19 台內營字第 1090817477 號令	中央主管建築機關得指定機關（構）、學校或團體辦理前項之試驗報告書及性能規格評定書，並得委託經指定之性能規格評定機關（構）、學校或團體辦理前項認可。	增訂得委託經指定之專業評定機關（構）、學校或團體辦理認可工作。

（資料來源：本研究整理）

第二節 研究方法

近來本部積極推動各項防火建材追蹤查核技術，以利配合後市場監督，確保防火材料之品質及保障人民之安全。經由文獻資料（蔡綽芳、蔡匡忠等, 106），發現熱重分析法為可行有效的檢測方式之一。

另外，實驗中心與成大能策中心已規畫共同建置防火材料熱性能與化學分析實驗室，本研究技術可充實完善該實驗室的檢測項目，有助實驗中心跨足研發的領域。

據此，擬定本研究流程主要為：資料收集、試驗設備採購、建立設備標準操

作手冊、設備操作訓練及實物取樣實驗。執行上，首先進行蒐集和彙整有關後市場管理追蹤查核技術相關資料，瞭解熱重分析技術原理及要求，搜尋是否有相關試驗標準，供後續執行作為依據參考。最後，配合本實驗中心委託檢測案件，蒐集合適的試驗樣本進行初步熱重分析實驗驗證。

第三節 預期成果

本研究期望藉由建立熱重分析設備與操作技術，人員訓練，資料收集及進行實驗驗證，其預期成果如下：

- 建立熱重分析相關設備與操作技術。
- 收集與研析熱重分析試驗標準要求。
- 初步建立防火材料熱分析基本數據。

第二章 文獻回顧

第一節 建築新技術、新工法、新設備及新材料相關法令

建築法規有其穩定性及受限於法律制修訂的流程限制，時間冗長，無法經常修改，且當產業有新開發的新技術、新工法、新設備及新材料出現時，政府又負有性能驗證，為人民安全把關的責任，常無法立即的許可使用，為解決此問題，因此在民國 63 年 2 月 15 日發布實施的建築技術規則即導入審核認可制度，而中央主管建築機關內政部營建署則具有審核認可的權利及義務，內政部於民國 72 年 9 月 22 日以七十二台內營字第 177052 號函發布「建築新技術、新工法、新設備及新材料審核認可申請要點」，此為現行認可申請要點的前身，審核認可作業均由營建署辦理。

本要點執行多年後，在累積執行經驗、參考先進國家建築品質驗證方式及為提升行政效率，期間陸續推行檢測須由中央主管機關認可試驗機構辦理試驗、委託專業機構辦理技術審查作業等措施，並為落實行政與技術分立，於民國 91 年 4 月 29 日分別以台內營字第 0910083431 號令廢止「建築新技術、新工法、新設備及新材料審核認可申請要點」，自該年 7 月 1 日起廢止，同時以台內營字第 0910083424 號令發布「建築新技術、新工法、新設備及新材料認可申請要點」，自該年 7 月 1 日起實施。同時制定其相關配套規定「建築新技術新工法新設備及新材料性能試驗機構指定申請要點」、「建築新技術新工法新設備及新材料性能規格評定專業機構指定申請要點」（內政部，建築新技術新工法新設備及新材料性能規格評定專業機構指定申請要點, 91)。自此建築新材料應用於建築物上的認可作業，確立為試驗、評定及認可三階段。以自由申請方式接受符合資格的專業機構，申請辦理建築新技術新工法新設備及新材料的評定業務，已指定由評定機構負責評定的項目，本部則不再辦理「審核」業務，而改僅辦理「認可」經指定專業機構審核通過的申請案，而未指定由評定機構負責的項目，則仍屬本部辦理，

依據建築技術規則總則編第六條規定，組設建築技術審議委員會進行審議認可。

直至民國 109 年，政府考量建築材料之認可制度，整體制度已然成熟，為簡化建築技術、新工法或建築設備查核程序，縮短行政時效，並參考國外認證機制，同步與國外制度接軌，其行政查核工作得委託經指定之性能規格評定機關(構)、學校或團體辦理，遂於 109 年 10 月 19 日修正建築技術規則總則編，增加可由民間機構認證，政府擔任監督者。

引進建築新技術、新工法、新設備及新材料的用意是為了讓工程品質提升、節省成本，獲得更優勢的競爭力，良好的審核認可及後市場管理，也能讓消費者對新產品安心，導入建築工程產業之中，促進應用通路的開拓，增進廠商研發之企圖心，提升產業競爭力。

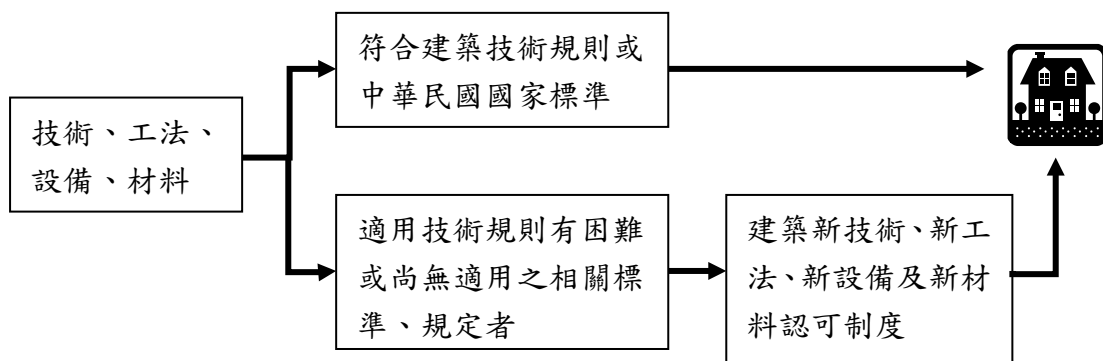


圖 2-1 建築新技術、新工法、新設備及新材料認可制度示意圖

(資料來源：本研究繪製)

第二節 審核認可與追蹤查核

審核認可制度的實施，其目的有二，其一當然為激發產業對於新技術、新工法、新設備及新材料的研發，但另一則為達到建築管理之目的，以除了帶動建築產業的進步，提升競爭力之外，也能落實確保建築各項性能的品質，保障國人安全。

依據前述「建築技術規則」及「建築新技術新工法新設備及新材料認可申請要點」的規定，為協助中央建築主管機關辦理評定及認可業務，於民國91年4月24日台內營字第0910082837號令訂定「建築新技術新工法新設備及新材料性能規格評定專業機構指定申請要點」，評定專業機構的主要任務除了針對申請案件的性能規格及適用範圍予以評定及認可外，對於認可案件於現地使用時的性能是否與評定資料相符，或實際運用於實務界時有無可能誤用或不適用，導致無法發揮其預先的功能，因此辦理追蹤查驗工作實為認可制度中使用品質的重要控制環節。

在「建築新技術新工法新設備及新材料認可申請要點」第3點規定「...。原認可期限屆滿重新申請認可延續者，應加具歷年追蹤查核文件辦理性能規格評定書。」，另外在第12點規定「各類建築新技術新工法新設備及新材料性能規格評定要點及追蹤查核要點由各性能評定專業機構擬定並報中央主管建築機關核定。」，而在「建築新技術新工法新設備及新材料性能規格評定專業機構指定申請要點」第2點裡亦有規定評定專業機構應具備辦理追蹤查核作業之條件。前開條文規定為目前受內政部指定之專業評定機構辦理追蹤查核作業之執行依據。

目前受內政部主管建築機關指定之專業評定機構辦理之建築材料評定項目，如表2-1所示；另依據參考文獻（許世杰、林杰宏、陳盈月等, 107)所彙整的評定機構辦理追蹤查核時間點及作業方式如表2-2所示，而查核流程則如圖2-2。從該文獻資料可知追蹤查核方式除文件檢核外，主要包括現場查核及產品抽驗兩項，說明如下：

1. 現場查核：核可產品之使用狀況、施作工法及程序或取樣查核。
2. 產品抽驗：工廠、倉儲產品或市場販售產品取樣查核。

表 2-1 建築材料評定項目

分組	項目
第一分組	裝修耐燃材料
第二分組	室內防火牆
	防火外牆
	防火門
	防火窗
	防火捲門
	防火區劃貫穿部耐火材料
	防火維修門
	建築物用防火電梯門
	建築用門遮煙性能
第三分組	建築物鋼骨被覆材
	防火屋頂板
	防火樓板
	防火木質膠合梁柱
第四分組	防火閘門
	建築物避雷設備
	隔音建材

(資料來源：本研究整理)

表 2-2 內政部建築主管機關指定之專業評定機構辦理追蹤查核時間點及作業方式

專業評定機構	查核時間點	查核作業方式
財團法人台灣建築中心	現場查核：施作現場查核	核可產品之使用狀況，施作工法、程序之執行查核或取樣查驗等。
	產品抽驗：工廠、倉儲產品，或市場販售產品	取樣查驗
財團法人成大研究發展基金會	現場：使用或施工場所	針對第二、三分組產品來進行，包括核可產品之使用狀況、施作工法及施作程序之查核及取樣查驗等。
	產品抽驗：自工廠、倉儲產品或市場	針對第一分組產品進行取樣
國立台灣科技大學（建築性能規格評定中心）	技術工法稽核： 直接到已領有性能規格評定書，且正在施工或是已施工完成之現場，進行後續追蹤檢查作業	核可產品之使用狀況，施作工法、程序之執行查核或取樣查驗等。
	設備材料稽核： 直接到已領有性能規格評定書，其所屬產品(包含：成品、半成品或素材)之生產工廠、儲存倉庫或銷售通路等據點，進行後續追蹤檢查	取樣查驗

(資料來源：參考文獻 (許世杰、林杰宏、陳盈月等, 107))

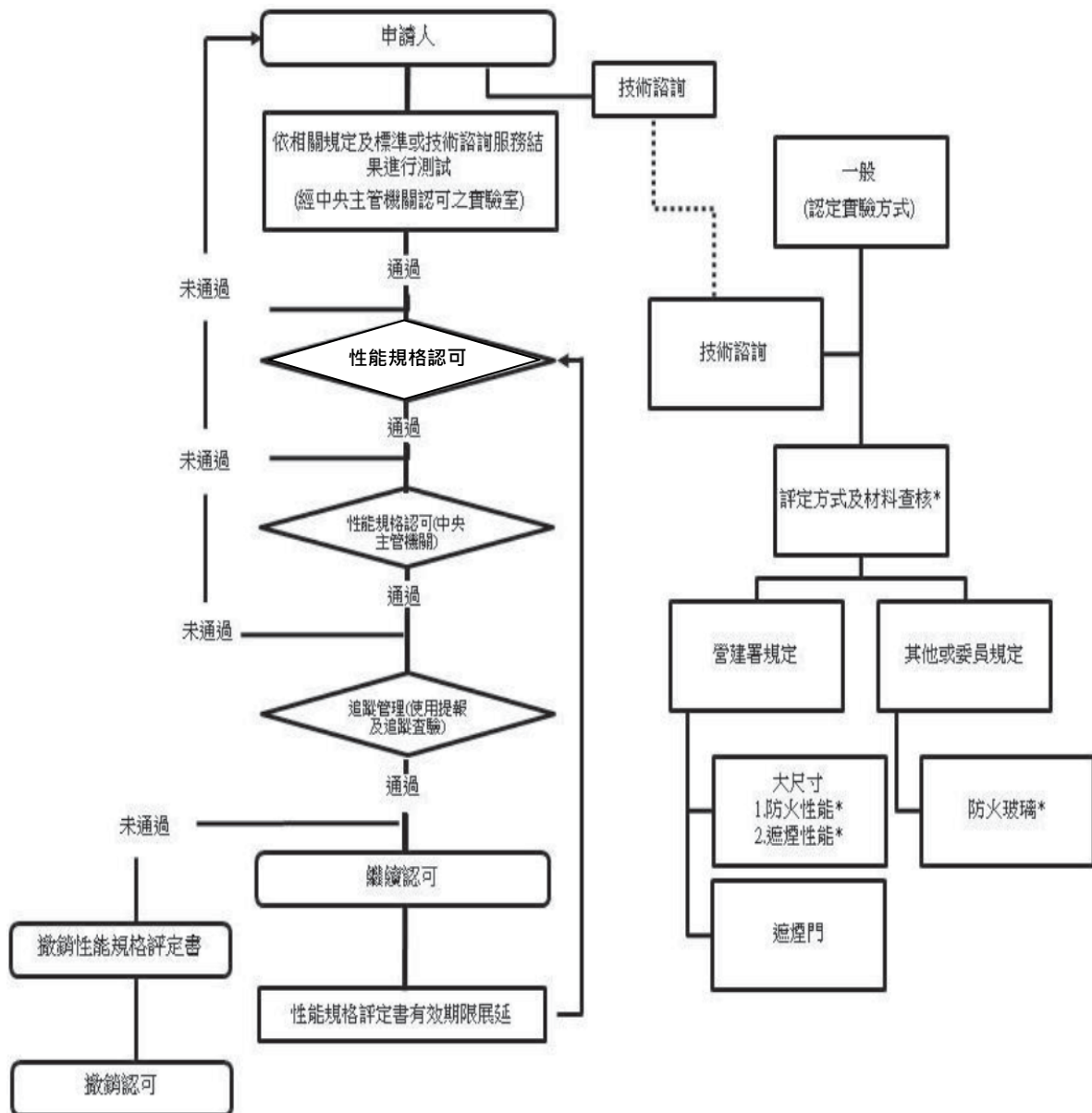


圖 2-2 評定與追蹤查核流程圖

(資料來源：參考文獻 (許世杰、林杰宏、陳盈月等, 107))

文獻 (許世杰、林杰宏、陳盈月等, 107)也提到追蹤查核時常受限產品現場環境及作業時程，常僅限於目視的外觀、尺度及文件之查核，對於使用於現場的認可對象，如何在不破壞的情形下，查核其材料組成或產品性能，是主管機關關切的議題之一，尤其在近期以來常有防火門安裝於現場不符規定情事及防火塗料混用未經驗證的成分，此類現場使用材料與認可材料的非一致性，讓此後市場查核更受到各界的重視。

第三節 性能追蹤查核方式

為了精進受認可防火建材後市場管理制度與查核作業，政府近幾年陸續進行相關研究，如本所 105 年協同研究案「中央主管建築機關認可防火建材追蹤查核機制之研究」(陳瑞鈴、蔡匡忠等, 105)、106 年協同研究案「我國各類建築防火材料認可及後市場管理查核之研究」及內政部營建署委託研究案「建築技術規則有關新技術、新工法、新材料或新設備現行認可制度之檢討：防火材料之試驗方法、判斷基準及其他性能要求事項之研究」(建築技術規則有關新技術、新工法、新材料或新設備現行認可制度之檢討：防火材料之試驗方法、判斷基準及其他性能要求事項之研究, 106)及 107 年「建築技術規則有關新技術、新工法、新材料或新設備現行認可制度之檢討：建材後市場之查核機制之研究」等，研究成果對認可制度在法規面及執行面，均提出不少參考建議事項。

其中參考文獻 (蔡緯芳、蔡匡忠等, 106)「我國各類建築防火材料認可及後市場管理查核之研究」，研擬提出各項防火建築材料查核項目及性能檢測方法，包含耐燃裝修材料、防火被覆、防火門、遮煙門、防火窗、防火閘門、防火捲門、撒水幕、防火電梯門、主要元件、貫穿部防火填塞材料等 11 材料，檢測方法包括振動量測法、X 射線螢光光譜儀、超音波波速檢測法、熱重分析試驗法等 4 項查核檢測方法可供參考使用。各項檢測方法及應用範圍如表 2-3 所示。

表 2-3 各項檢測方法及應用範圍

查核方法	應用範圍	本案適用材料
振動量測法	1. 確認結構構件狀態，量測剛性高之結構構件，如：鋼材、板材等。 2. 無法量測剛性較弱之材料，如：棉質材等。	1. 防火門（鋼製門、木製門），但無法量測剛性低之材料（棉質填充材）。
X 射線螢光光譜儀材質分析法	1. 金屬合金分析，可分析金屬材料之各元素含量。 2. 分析範圍包含原子序 12 之鎂 (Mg) 元素至原子序 92 之鈾 (U) 元素，且皆能定量顯示。	1. 防火門之鋼製表面。 2. 防火窗之窗框。 3. 防火閘門之外框、內框、葉片及檔板。 4. 防火捲門之捲軸、捲箱、葉片、導軌及底座。 5. 電梯門之乘場門吊箱、門扇、上門框及左右立框。
超音波量測法	1. 檢測材料內部有否損傷，明確顯示內部缺陷的位置和大小。 2. 測量材料厚度。	1. 防火玻璃之材料性質。 2. 防火被覆之防火板性質。 3. 主要元件之水泥板（磚）、木材類及板材類等材料性質。 4. 防火門之鋼製表面厚度。 5. 防火窗之窗框厚度。 6. 防火閘門之外框、內框、葉片及檔板厚度。 7. 防火捲門之捲軸、捲箱、葉片、導軌及底座厚度。 8. 電梯門之乘場門吊箱、門扇、上門框及左右立框厚度。
熱重分析法	1. 藉由材料於特定溫度將產生重量變化之原理，量測防火材料熱重分析變化情形，以此查核防火材料一致性。	1. 防火被覆之蛭石類及防火漆類。 2. 貫穿部之防火泥、填縫劑、防火帶等。 3. 遮煙門之遮煙條、膨脹條等。
感熱釋放裝置	1. 檢測防火閘門感熱釋放裝置作動溫度是否符合 CNS	1. 防火閘門之感熱釋放裝置。

試驗法	15816 規定。 (依據 CNS 15816-4 空調系統防火 閘門耐火試驗法-第 4 部:感熱釋 放裝置試驗。)	
防火被覆厚度 及密度量測法	1. 檢測防火被覆蛭石類材料噴 塗後之厚度及密度。 (依據 CNS 13963 鋼骨構造用噴 附式防火被覆材料厚度及密度 試驗法。ASTM E605 結構噴塗式 防火被覆之厚度和密度量測 法。美國牆壁及天花板工業協會 (ACWI)訂定技術手冊 12-A 施工 現場噴塗式防火被覆之材料檢 驗標準。)	1. 防火被覆蛭石類之厚度及 密度。
膜厚度量測法	1. 檢測防火被覆防火漆類材料 塗層厚度。	1. 防火被覆防火漆之厚度。
棉質材料厚度 及密度量測法	1. 檢測各式棉質材料厚度及密 度,如:岩棉板、玻璃棉板、 陶瓷棉氈等。 (依據 CNS 3065 玻璃棉保溫材 料。CNS 3657 岩綿保溫材料。)	1. 各式棉質材料。

(資料來源：參考文獻 (蔡綽芳、蔡匡忠等, 106))

表 2-4 各項防火建材及其查核方法之彙整表

		抽樣試驗 (試驗機構)	現場 試驗	試驗方法
1	耐燃裝修材料 (含複合材料)	V	V	單一材料： 1. 超音波材質檢測法 複合材料： 1. CNS 14705-1 建築材料燃燒熱釋放率試驗法-第 1 部：圓錐量熱儀法 2. CNS 15694 材料耐燃性測試－不燃性試驗 3. CNS 6532 建築物室內裝修材料之耐燃性試驗法
2	防火被覆		V	1. CNS 13962 建築物鋼骨構造用噴附式防火被覆材料總則 2. CNS 13963 鋼骨構造用噴附式防火被覆材料厚度及密度試驗法
	防火漆類	V	V	1. 膜厚量測法 2. 熱重分析法
	防火板材類		V	1. 超音波材質檢測法
3	防火門	V	V	2. 量測各部件尺寸 3. 振動量測法 4. 超音波測厚法 5. 超音波材質檢測法 6. X 射線螢光光譜儀(XRF)材質分析法 7. 熱重分析法
4	建築用遮煙門	V	V	1. 量測各部件尺寸 2. 熱重分析法 3. 遮煙門試驗法
5	防火窗		V	1. 量測各部件尺寸 2. 超音波測厚法 3. 超音波材質檢測法 4. X 射線螢光光譜儀(XRF)材質分析法
6	防火閘門	V	V	1. 量測各部件尺寸

				2. 超音波測厚法 3. X 射線螢光光譜儀(XRF)材質分析法 4. CNS 15816-4 感熱釋放裝置試驗法(抽樣試驗)
7	防火捲門		V	1. 量測各部件尺寸 2. 超音波測厚法 3. X 射線螢光光譜儀(XRF)材質分析法
8	撒水幕(Route C)		V	1. 量測各部件尺寸 2. 超音波測厚法 3. X 射線螢光光譜儀(XRF)材質分析法
9	防火電梯門		V	1. 量測各部件尺寸 2. 超音波測厚技術 3. X 射線螢光光譜儀(XRF)材質分析法
10	主要元件		V	1. 量測各部件尺寸 2. 超音波材質檢測法(板材、水泥板(磚)、木頭) 3. 厚度及密度檢驗法(棉質) 4. 灌漿前查核(中空樓板)
11	貫穿部	V	V	1. 防火密封材料進口文件 2. 熱重分析法

(資料來源：參考文獻 (蔡綽芳、蔡匡忠等, 106))

另外，在本所 96 年委託研究「建築鋼結構防火被覆耐火性能評估與驗證機制之研究」(鄭紹材, 2007)的成果報告中，也針對耐火塗料之熱分析進行探討，該研究主要利用熱重分析儀，進行相同材料、不同厚度;及不同材料、相同厚度之耐火塗料之熱分析試驗，該研究試驗結果顯示 TGA 在辨識材料間的差異，有足夠的鑑別力及再現性。

另外依據參考文獻 (許世杰、林杰宏、陳盈月等, 107)，其研究成果針對後段現場查核辦理對象，建議以 (1)「建築用門遮煙性能」建築設備、(2)「防火時效性能」防火被覆材料、(3)防火區劃貫穿部耐火材料及 (4)「耐燃性能」裝修材料，為優先辦理追蹤查核之對象產品。前述優先辦理項目 (2)、(3) 查核的可行試驗方法，於參考文獻〔4〕列出熱重分析法為建議的試驗方法之一，故本研究以規劃建立熱重分析法試驗相關內容為研究主題。

第四節 熱重分析法

目前適合驗證防火材料的防火性能品質之方法之一為熱分析法。熱分析是一門研究材料特性隨著溫度或時間而產生變化的科學。熱分析技術是在程序溫度(指等速升溫、等速降溫、恆溫或步階升溫等)控制下測量材料的物理性質隨溫度變化，用於研究材料在某一特定溫度時所發生的熱學、力學、光學等物理參數的變化。

根據國際熱分析協會(ICTA)的歸納和分類，目前的熱分析方法共分為九類十七種，常用的熱分析方法包括熱重分析法(TGA)、差示掃描量熱法(DSC)、靜態熱機械分析法(TMA)、動態熱機械分析(DMTA)、動態介電分析(DETA)等，它們分別是測量物質重量、熱量、尺寸、模量和介電常數等參數對溫度的函數。材料的熱性能、物理性能、機械性能以及熱穩定性等性質對於材料的研究開發和生產中的品質控制都具有很重要的實際意義。

熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)是將樣品置於特定環境之下改變其溫度環境或維持在一固定溫度之中去觀察樣品其重量變化的一種儀器(如圖2-3所示)。其常見應用如下：

- ▶ 水份含量
- ▶ 溶劑含量
- ▶ 塑化劑含量
- ▶ 高分子添加物含量
- ▶ 裂解溫度
- ▶ 灰份含量
- ▶ 無機添加物含量
- ▶ 氧化導引時間測量

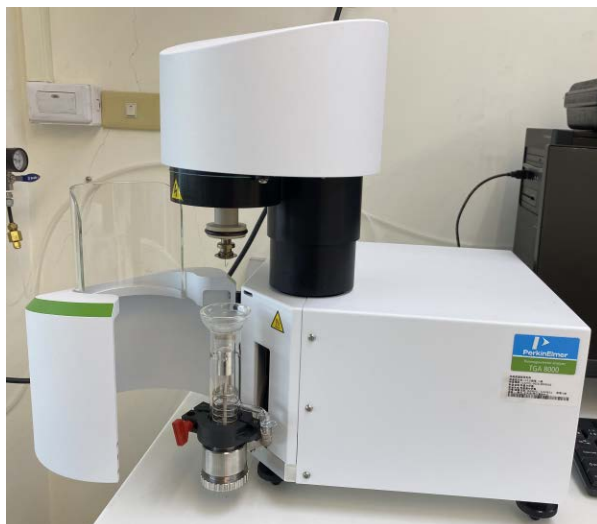


圖 2-3 熱重分析儀

(資料來源：本研究拍攝)

熱重量分析量測原理係將樣品置於一可控制升溫、降溫或恆溫的加熱艙中，通入固定的環境氣體下（例如：無氧環境需惰性的氮氣或需氧化反應的氧氣），當溫度上升至樣品中某一材料成分的蒸發溫度、昇華溫度、裂解溫度、氧化溫度時，樣品會因為蒸發、昇華、裂解、氧化而造成重量的損失，記錄樣品隨溫度或時間的重量的變化，即可判定材料的水份含量、裂解溫度、成分比例、樣品純度、熱穩定性、還原溫度及材料的抗氧化性等特性。由於材料的不同，在升溫過程中反應的時間以及重量損失的百分比會有所不同，可使不同材料有明顯的鑑別力，相同材料的成分相同，在進行試驗時，反應的溫度及重量損失的百分比應相同，可使相同材料具再現性之能力。

熱重分析的代表性量測曲線如圖 2-4 所示，圖中紅色曲線為樣品從常溫(縱軸，重量 100 %)受到等速升溫過程(橫軸，溫度 $^{\circ}\text{C}$)，殘留重量失重%的過程，而在不同溫度點或區間的重重量失重，代表特定成分對溫度的反應；藍色曲線則為樣品在各溫度點的變化速率，圖例中樣品約在 345 $^{\circ}\text{C}$ 時有最大速率的重量失重。

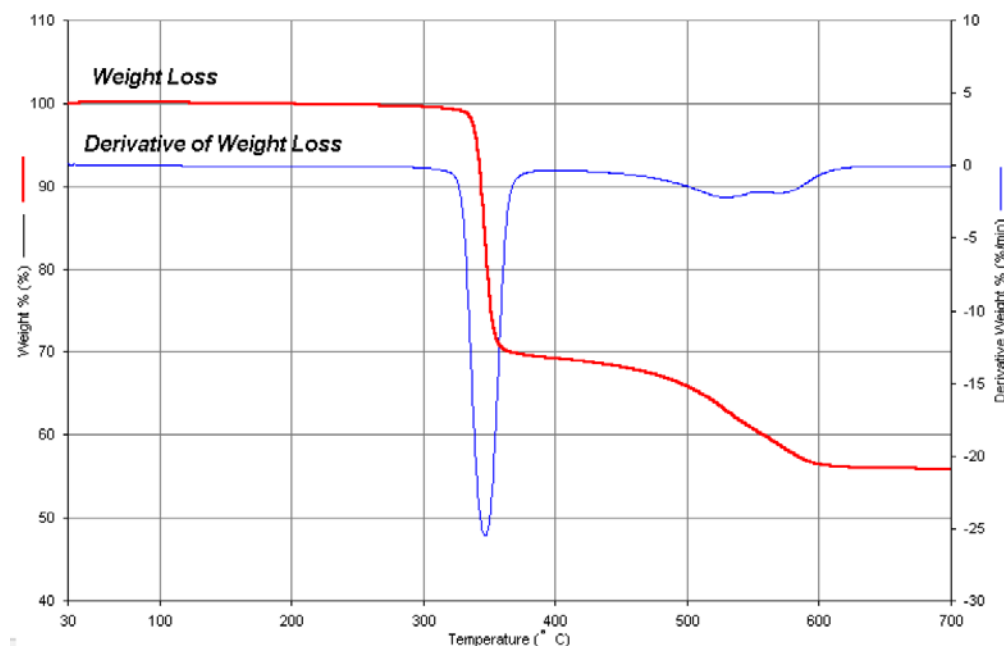


圖 2-4 熱重分析的代表性量測曲線

(資料來源：珀金埃爾默儀器商教育訓練資料)

第三章 建置熱重量分析儀設備

綜合前述資料收集分析結果，熱重分析法為執行經審核認可防火建築材料部分項目，後市場追蹤查核性能檢測方法之一；另外配合本所實驗中心實驗產能創生計畫，以及與國立成功大學能源科技與策略研究中心共同規畫建置「建材研發檢測實驗中心」所需，編列資本門預算於民國 110 年採購建置「熱重分析儀」以為執行業務所需。本章茲就該設備採購，分述說明如下：

第一節 熱重分析儀主要規格

熱重分析主要係在特定溫度條件下對應溫度的重量變化情形的儀器，因此本儀器對於溫度控制及重量量測的精密度為主要的性能要求，本設備各主要招標規格如下：

1. 天平規格：

(1)靈敏度：至少可達 0.1 μ g

(2)天平荷重：最大可達 1300 mg 或更高

(3)天平weight baseline drift: 30~1000°C ≤ 10

(4)主機須採垂直懸吊式天平

2. 氣體控制:需有 4 個氣體通道

(1) 氣體控制:具備質量流量控制(Mass-flow controlled, MFC),並可由軟體切換氣體及控制氣體流量.

(2) 氣體流量控制範圍：10 ~ 100 $\pm$ 5 mL/min

3. 溫控規格

- (1)溫度範圍參數設定：室溫 ~ 1150 °C或更高
- (2)加熱速率參數設定： 0.1~500 °C/分鐘或更高
- (3)溫度精確度: $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 或更優
- (4)冷卻時間： 1100 °C至 50 °C可小於 15 分鐘

4. 控制軟體

軟體功能:Temperature scan(溫度掃描), Isothermal(等溫), Auto Stepwise TGA(自動分步 TGA)、Variable Rate TGA(可變速率 TGA) ，最少可記錄及輸出質量、溫度和時間。

5. 防震型天平桌

- (1) 尺寸：長寬(W*D) 900mm* 700mm 或以上、高(H) 750~850mm
- (2) 檯面：採用天然或人造石材，密度為 2.4 g/cm^3 或以上，洛氏硬度 (HRM)120 或以上，厚度至少為 15 mm，外緣導角修飾，檯面下襯防震墊避震。
- (3) 櫃體結構採用加重型桌身。

儀器設備規格如上所述，主要設備內部架構如圖 3-1 示意圖。其中有關溫度控制及重量量測兩項重要控制參數，再予以補充說明，為能應對多數目標材料的反應溫度範圍，本次交貨設備加熱溫度實際可達 1200 °C升溫速率小從 0.1 °C/分鐘到高達 500 °C/分鐘，且其冷卻時間可在 15 分鐘內降至 50 °C，可加速執行多個樣品的檢測，提升效率。另外，考量對於重量的敏感性（靈敏度 0.1µg），

本設備採用懸掛式天平，實際構造如圖 3-2，提升靈敏度，搭配防震型天平桌，如圖 3-3，可隔除來自地面的微震影響，提升整個量測的精準度。

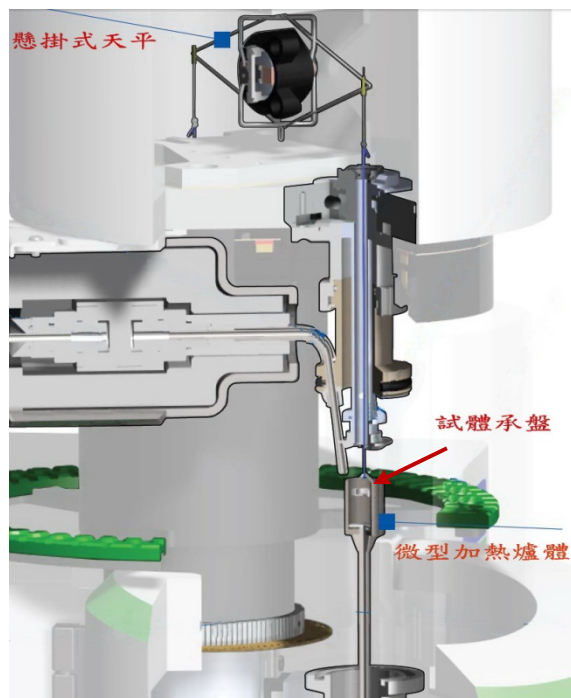


圖 3-1 TGA主要設備內部架構示意圖

（資料來源：本研究文字加註，原圖珀金埃爾默儀器商目錄）

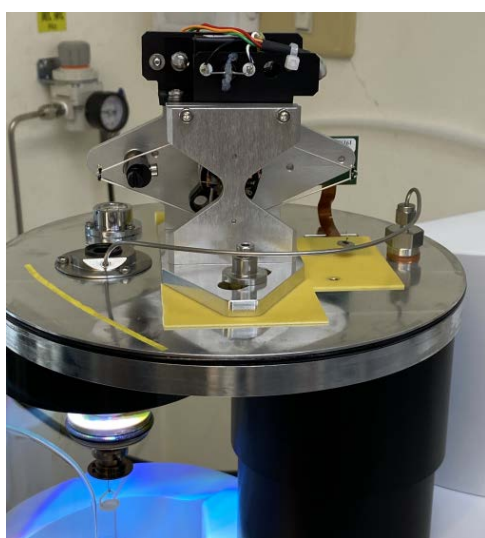


圖 3-2 懸掛式天平

（資料來源：本研究拍攝）



圖 3-3 防震型天平桌(內灌混凝土加重，檯面下襯防震墊避震)

(資料來源：本研究拍攝)

第二節 熱重分析儀性能測試

本次採購熱重分析儀建置後，採用兩種標準品（Nickel 及 Perkalloy）進行功能實測驗證，測試結果在該標準品規定值以內，性能符合要求。測試結果數據如表 3-1，曲線如圖 3-4 所示。

表 3-1 兩種標準品測試結果

測試項目	規定值	實際結果
Nickel 磁性轉移溫度測試	$355.3 \pm 1^{\circ}\text{C}$	355.19°C
Perkalloy 磁性轉移溫度測試	$596.0 \pm 1^{\circ}\text{C}$	595.09°C

(資料來源：本研究整理)

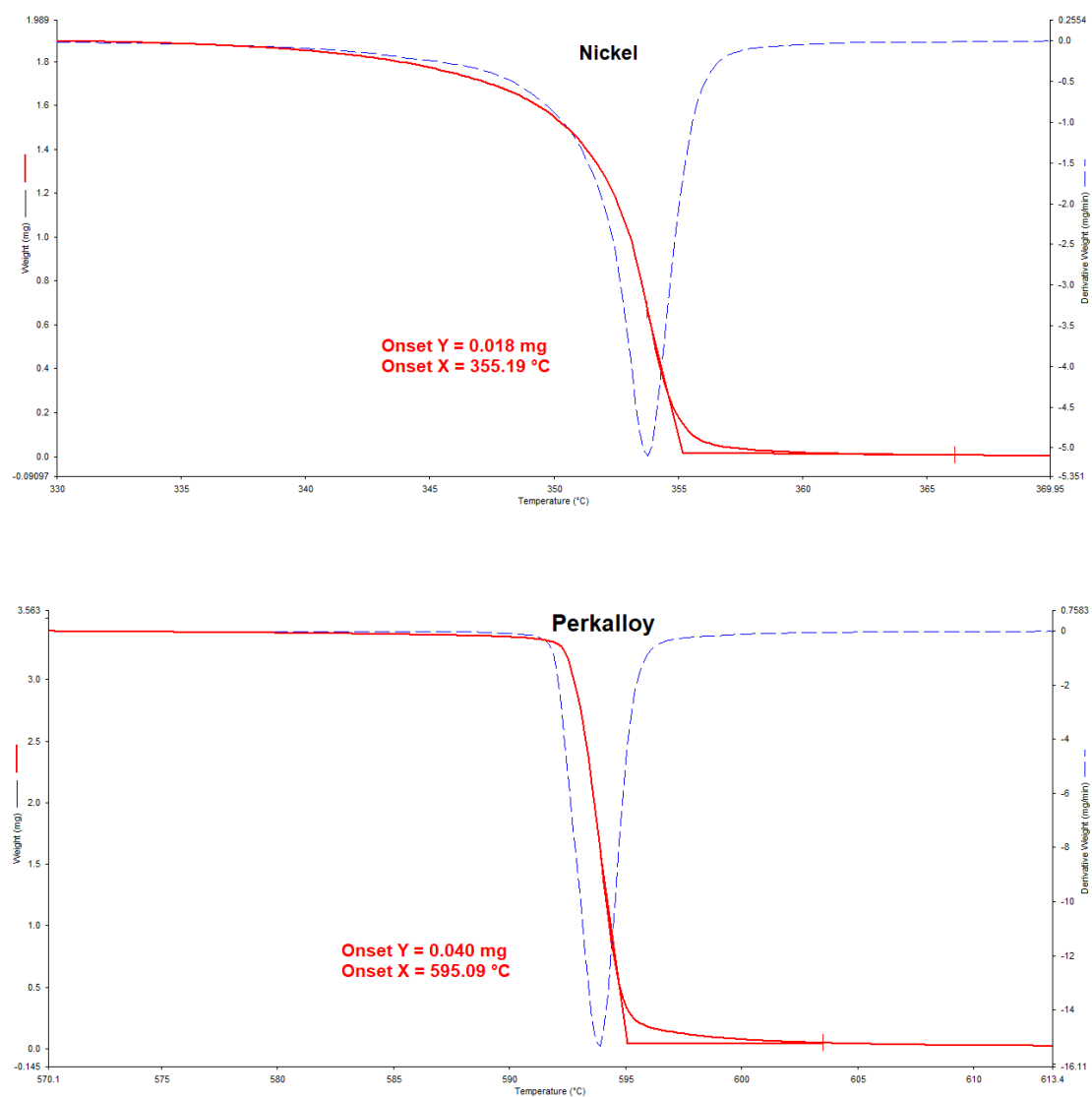


圖 3-4 兩種標準品測試結果曲線圖

(資料來源：本研究整理)

第四章 研究與結果討論

熱重分析法為防火材料熱性質可行有效的檢測方式之一，可做為防火材料品質追蹤管理；另外，實驗中心與成大能策中心已規畫共同建置防火材料熱性能與化學分析實驗室，本研究技術可充實完善該實驗室的檢測項目，有助實驗中心跨足研發的領域。

本研究主要配合本所資本門採購，預期成果為建立熱重分析相關設備與操作技術、收集與研析熱重分析試驗標準要求及初步建立防火材料熱分析基本數據。各項預期成果的研究結果與討論，如以下各節說明。

第一節 建立熱重分析相關設備與操作技術

本項設備建置為本年（110）度資本門預算採購項目，設備於 109 年 12 月決標，110 年 5 月完成安裝，6 月完成驗收付款，儀具設備規格及以標準件查驗設備性能結果如第三章所述。設備驗收後經儀具設備操作訓練及本研究試驗進行過程執行經驗，建立完成本設備操作手冊（如附錄 2），將操作及試驗過程所應注意事項及問題發生如何處理說明納入手冊，可供後續人員訓練及操作參考使用。

第二節 收集與研析熱重分析試驗標準

經以熱分析或熱重分析關鍵字搜尋 CNS 中華民國國家標準網頁，目前並未搜尋到有相關的中華民國國家標準。而在國外標準部份有關熱重分析的試驗標準，本研究主要參考「ASTM E1131 - Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry」(ASTM, 2014)利用熱重分析儀做成份分析測試的標準方法，「ISO 11358 Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1: General principles」(ISO, 1997)高分子的 TG 熱重分析標準方法等。

ASTM E1131 測試方法係提供了一種結合熱重分析法的通用技術，以確定高揮發性物質、中等揮發性物質、可燃物質和化合物的灰分含量，該測試方法在有

適當資訊下，進行成分分析時很有用。該方法適用於固體和液體，測試環境則可使用惰性和反應性氣體環境。該標準也說明旨在用於質量控制，材料篩選和相關問題解決，需要進行成分分析或可以與相同類型的已知材料進行比較。

ISO 11358 則規定了使用熱重技術分析聚合物的一般條件，熱重分析法可用於確定聚合物分解的溫度和速率，以及同時測量它們所含的揮發性物質、添加劑和/或填料的量。熱重測量可以以動態模式（在程序條件下質量隨溫度或時間變化）或等溫模式（在恆溫下質量隨時間變化）進行。

本研究採購熱重分析儀時，則同時參考 ASTM E1131 7. Apparatus 及參考 ISO 11358 5.Apparatus 的規定開列採購規格，因此設備規格能力符合國際標準要求。

另外搜尋國內相關實驗室是否有熱重分析試驗項目，經由財團法人全國認證基金會認證名錄查詢符合性評鑑機構，相關試驗單位名稱、適用材料對象及試驗依據標準彙整如表 4-1 所示。

表 4-1 建立有熱重分析試驗，符合TAF之實驗室資訊

實驗室名稱	適用材料對象	試驗依據標準
財團法人塑膠工業技術發展中心	高分子及複合材料	ASTM E1131
財團法人工業技術研究院	水泥、粘土、陶瓷及相關材料 -玻璃、陶瓷 高分子及複合材料-塑膠	ASTM E1131
貫理工業股份有限公司	高分子及複合材料-塑膠	ASTM E1131
三杰科技顧問股份有限公司	高分子及複合材料-高分子材料	ASTM E1131
佳世達科技股份有限公司	高分子及複合材料-塑膠	自訂
麥豐密封科技股份有限公司	高分子及複合材料-橡膠	ASTM D6370

台灣精測股份有限公司	高分子及複合材料-塑膠、 複合材料	ASTM E1131
台灣檢驗科技股份有限公司	高分子及複合材料-塑膠、 橡膠	ASTM D6370
利陽興有限公司	高分子及複合材料-塑膠、 複合材料	ASTM E1131
全國公證檢驗股份有限公司	高分子及複合材料-塑膠	ASTM E1131
唯新工業股份有限公司	高分子及複合材料-橡膠	ASTM D6370
仲輪顧問股份有限公司	高分子及複合材料-塑膠	ASTM E1131
儀鴻科技實業股份有限公司	高分子材料 高分子及複合材料-橡膠	ASTM E1131 ASTM D6370

(資料來源：本研究整理)

經由表 4-1 查詢資料顯示(查詢日期為 110 年 11 月 2 日)，國內建有熱重分析試驗項目，且獲得 TAF 認證的符合性評鑑機構共計有 13 家，其試驗適用對象除玻璃陶瓷類外，均為高分子複合材料-塑膠、橡膠類，未見有運用於防火材料的檢測分析。其營運模式主要為提供商業檢測，針對送測材料成分做熱重性質分析，部分實驗室另有提供加價急件服務，其報告書相較本所亦較為簡易，令其實驗設備周轉較為快速。其試驗依據標準多為 ASTM E1131，部分實驗室有採用 ASTM D6370 - 99(2014) Standard Test Method for Rubber — Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA) (ASTM, 2014)，但此標準名稱即聲明適用於橡膠材料，故本研究採用參考 ASTM E1131 適用上較為通用；另外，國內標準與國際標準調和時，會優先考慮 ISO 標準，因此將此兩種標準列於附錄三供本研究參考。

樣品準備

在準備試驗樣品標準要求上，ASTM E1131 第 9 節規定樣品準備注意事項如下：

「9. 測試樣品

9.1 樣品通常在收到時進行測量。如果在試驗前對試樣進行了一些熱處理或機械處理，這種處理應在報告中註明。

9.2 由於適用的樣品可能是混合物(mixtures 或 blends)，請注意確保所分析的樣品具有代表性。如果樣品是液體，在取樣前混合足以確保這一點。如果樣品是固體，從樣品的不同區域取出多個樣品，然後組合進行單次測定，或者每個單獨運行，最終分析代表測定的平均值。注意報告中的測定次數。」

ISO 11358 第 6 節規定試樣準備注意事項如下：

「6. 試樣準備

試樣可以是液體或固體。固體可以是粉末、丸粒、顆粒或切片的形式。對於成品，試樣應採用通常在使用中的形式。

6.1 成品試樣

將試樣切割成適合試樣架的尺寸。切片機或剃須刀片適用於此目的。

注：試樣的尺寸和形狀通常取決於樣品架。表面積會影響整體結果。例如，在比較具有相同質量的大表面積試樣和較小表面積試樣時，較小表面積試樣通常以較慢的速率變化。

6.2 試樣調節

除非另有規定，試樣應在測量前按照 ISO 291 在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $(50 \pm 5)\%$ 下進行調節，或通過相關方之間協議規定的任何其他方法進行調節。

6.3 試樣質量

試樣的質量應大於 10 mg，除非只有少量材料可用。」

另外在參考文獻 (GOST R 53293, 2009)第 5 節，有關樣品準備相關條文節錄如下：

「5. 測試準備及其實施

5.2 直接用於測試的物體樣品的稱重製備是考慮到物質（材料）的物理性質：熱導率、熱容量、樣品顆粒的堆積密度、所含顆粒的大小等。

Note:

1. 如果樣品是異種材料的非均質混合物，其組分隨機分佈在整個體積中，則在保持代表性的經驗基礎上製備試樣，在獲得鑑定的過程中特徵，通過幾個平行測試進行統計評估。
2. 製備上述材料的稱量部分樣品時，對樣品進行平均，即通過研磨減小其粒度和體積，然後將總樣品體積分成幾份。
3. 對於由多個部分組成的材料，例如地毯或多層材料，使用分層方法，即將產品分成均質部分，然後根據 GOST R 52361 進行平行測試，然後對每個部分進行測試。

5.4 某些類型物質（材料）的稱重份數推薦特性：

- 均質複合物質（材料）和阻燃劑 - 重量從 1 到 20 毫克，厚度從 0.2 到 2 毫米，形狀 - 板、盤、環；
- 一堆地毯、線、纖維 - 重量從 1 到 20 毫克，同時建議使用特殊的膠囊和其他裝置來防止樣品部分蠕動；
- 膨脹型防火塗料 - 呈圓盤狀（板狀、環狀），厚度為 0.2 至 1 毫米，質量為 3 至 20 毫克，同時需要考慮到體積的增加測試時取樣，防止樣品從坩堝中溢出；
- 用浸漬化合物處理的松木 - 以板狀、圓盤狀、小刨花的形式，從表面起一層，厚度為 0.5 至 1 毫米。

5.11 推薦的平行試驗次數 n 為 3 至 5 次，但不少於 3 次。

注：特殊情況下，允許進行兩次平行試驗。一種特殊情況是考慮對相同或相同類型的樣品進行多次平行測試，根據樣品的結構和其他參數，有條不紊地確定樣品的形狀、重量、誤差。」

從前述三種標準對樣品準備的規定，對於非均質材料均有提出要前處理，以擷取具代表性的樣品部分，但以本研究經驗，在實務執行上均有困難度。另外，在樣品數量上也建議盡量多準備，以避免有局部的變異性，影響判斷。

熱分析特性

參考文獻 (GOST R 53293, 2009)第 4 節，節錄如下（參考文獻原始語言為俄羅斯文，詳細內容請參考原文，下列第 4 節~第 7 節，節錄文句僅供參考）：

「4.5 使用熱分析方法進行識別分兩個階段進行：

- 第一階段 - 作為使用處理和計算平均值和方差的統計方法進行測試的結果，獲得識別熱分析特性；
- 第二階段 - 基於使用統計標準：Fisher (F) 和 t 檢驗，基於熱分析的顯著特徵的方差和平均值的比較，建立具有標識符* 的測試對象的身份（身份）。」

參考文獻 (GOST R 53293, 2009)第 5.13 節，節錄如下：

「5.13 熱分析特性

5.13.1 作為測試結果獲得的 TA 的所有特徵分為顯著性和定性。

5.13.2 TA 的顯著識別特徵：

a) 溫度值， $^{\circ}\text{C}$ ，在固定質量損失（例如，5、10、20、30、50%）下，由標準圖 B.1 所示的 TG 曲線確定，對於物質（材料）和阻燃聚合物基塗料。

- b) 質量損失 Δm , %, 在固定溫度（例如 100、150、200、250、300°C 等）下，由標準圖 B.2 所示的 TG 曲線確定；
- c) 質量損失率最大值處的溫度值，由 DTG 曲線確定（參見標準圖 B.3）；
- d) 質量損失率，%/min，或最大值（DTG 最大值）的幅度，由標準圖 B.3 所示的 DTG 曲線確定；
- e) 焦炭殘渣，%，根據標準圖 B.4 中所示的 TG 曲線在惰性氣氛中或固定溫度下在熱解過程結束時確定；
- f) 灰渣，%，根據標準圖 B.4 所示的 TG 曲線在固定溫度下熱氧化過程結束時確定；
- g) 熔點的值和相應的熱效應，J/g，由 DSC (DTA) - 曲線確定（見標準圖 B.5）。

5.13.3 TA 的定性特徵：

- a) 根據 TG 和 DTG 曲線，破壞過程發生的溫度區間，或根據 DTA (DSC) 曲線的熱效應；
- b) 熱分析效應過程開始和結束溫度的外推值（見標準圖 B.3）；
- c) 熱效應的絕對單位，J/g，根據 DSC 曲線或相對單位，°C·min/mg，根據 DTA 曲線。」

參考文獻 (GOST R 53293, 2009) 第 7.1 及 7.7 節，節錄如下：

「7. 確定樣品的身份

7.1 兩個測試對象（標識符（已知件）和重新輸入測試的對象（待測件））的識別是在比較以下識別標準的基礎上進行的：

- 相應曲線上 DTG 最大值的數量；
- 第 6 條中定義的所有相關特性。

7.7 根據熱分析的結果，基於以下結論的材料對比樣品被認為是相同的：

- 主要（重要）DTG 最大值重合的數量；
- TA 的重要特徵滿足不等式（7）和（10）（見 7.4-7.6）。」

上述所提相關圖表及公式，請參考文獻標準原文。

第三節 初步建立防火材料熱分析基本數據

由於研究經費有限，實驗規劃上，藉由本實驗中心執行委託檢測，收集防火門遮煙條、貫穿部填縫材、防火泥等樣品，規劃進行熱重分析技術相關初步驗證實驗。

為貼近防火材料實際使用狀況，實驗樣品取得盡量以在構件上取樣，如可以亦對還未使用到構件上的原材料取樣，盡可能了解不同狀態下取樣的影響性，實驗詳細樣品資料如表 4-2 所示。

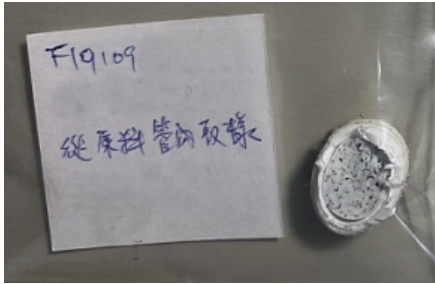
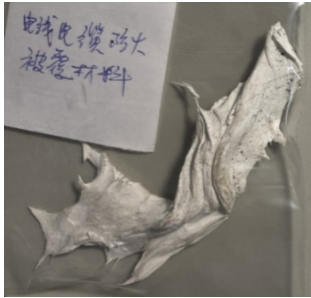
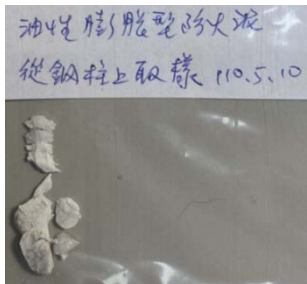
在實驗條件上，考量防火隔熱等材料完整反應溫度範圍，測試最高溫度訂為從常溫到 1000 °C，升溫速率選定為 20 °C/分鐘，以觀察其重量對不同成分反應溫度的失重情形。

一、熱重分析試驗

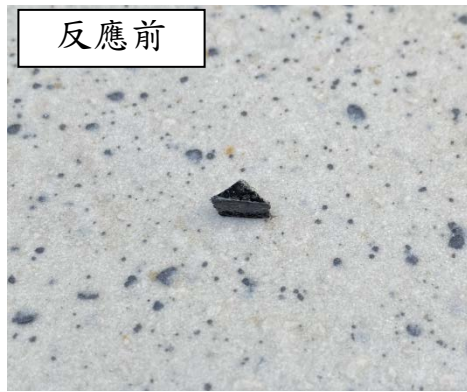
在熱重分析試驗部分，目前已完成取樣 8 種樣品，後續將視防火實驗中心委託檢測案進場情況，持續增加取樣樣品。另外熱重分析試驗也將於設備操作訓練完成後，陸續進行試驗。而在後續正式試驗前，針對部分會有高膨脹率反應疑慮的防火材料，如遮煙條等，先進行其受熱膨脹反應測試，以了解熱重分析時取樣材料大小的參考，其預測試結果如圖 4-1 所示。

表 4-2 取樣樣品資料

樣品名	貫穿部填縫材	電線電纜耐火塗料
代號	seal	cable

外觀		
樣品名	膨脹型防火泥 1	遮煙條
代號	Fire	smoke
外觀		
樣品名	一般油漆+香蕉水 一般油漆	
代號	paint 2 paint 0	
外觀	  一般油漆+香蕉水 一般油漆	

(資料來源：本研究整理)



遮煙條

貫穿部填縫材

圖 4-1 樣品受熱膨脹反應預測試

(資料來源：本研究整理)

此受熱膨脹反應測試是為了解進行試驗時樣品取樣大小，經預測試後，發現遮煙條樣品取樣應再減小，以盡量降低試驗時樣品膨脹碰觸加熱爐四周會對試驗重量量測結果的影響，但經熱重分析儀測試後，發現樣品膨脹仍會有碰觸爐壁及樣品灰燼掉出試體承盤，導致重量量測過程不穩定現象，試驗樣品安裝如圖 4-2，試驗曲線如圖 4-3 所示。

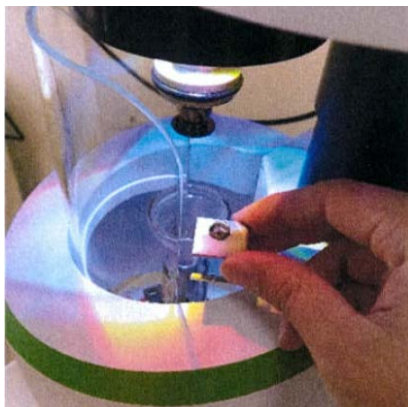


圖 4-2 試驗樣品安裝

(資料來源：本研究整理)

重量:3~5 mg

氣體環境:氮氣, 20mL/min

升溫速率:30~900°C, 20°C/min

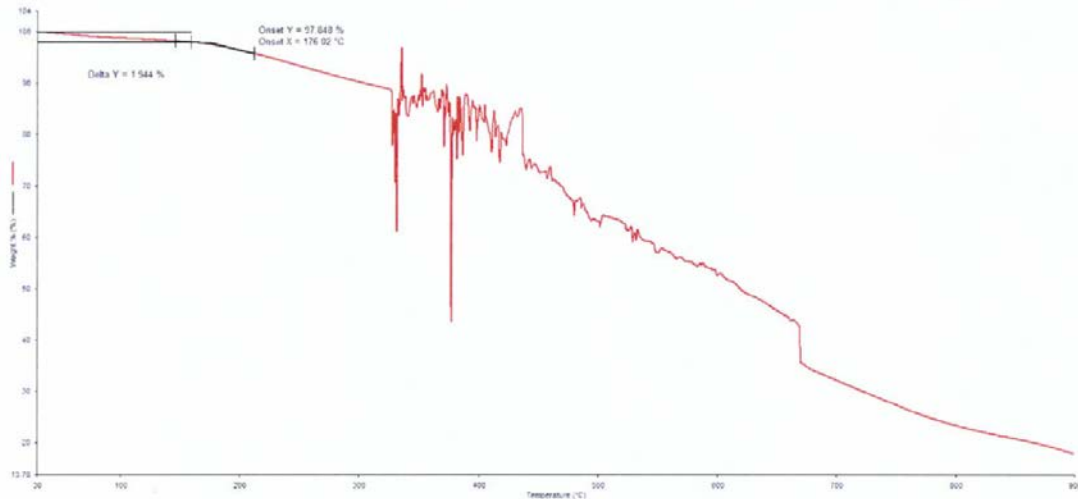


圖 4-3 遮煙條熱重分析預測試

(資料來源：本研究整理)

由圖 4-3 試驗曲線可知該樣品水分含量約占 1.944 %，在加熱溫度 176 °C 後開始有明顯的裂解，約在 300 °C 左右產生膨脹並觸碰到加熱爐壁，所以天秤出現重量劇烈上下跳動之狀況，而在約 670 °C 左右重量有一突降現象，推測為膨脹後部分灰燼掉落所導致，經檢討，樣品擬再縮小，或是放在高度較高的試體承盤內測試，如圖 4-4 所示，來改善此現象。



原承盤



高樣品盤



高樣品盤置於原承盤(有吊鉤)

圖 4-4 試體承盤

(資料來源：本研究整理)

二、熱重分析試驗結果

(一) 貫穿部填縫材

本項材料使用於防火區劃貫穿開孔，穿透管件安裝後，剩餘的孔隙以膠泥狀填縫材填塞。各次試驗結果曲線分別如圖 4-5 至 4-9，各次試驗結果曲線綜合比較如圖 4-10，樣品試驗後情形如圖 4-11，試驗結果數據整理如表 4-3 所示。由數據整理表 4-3，各項數據的標準差可得知，本項材料各次試驗結果之間，在發生反應溫度點及其總熱失重值，具有良好的再現性。

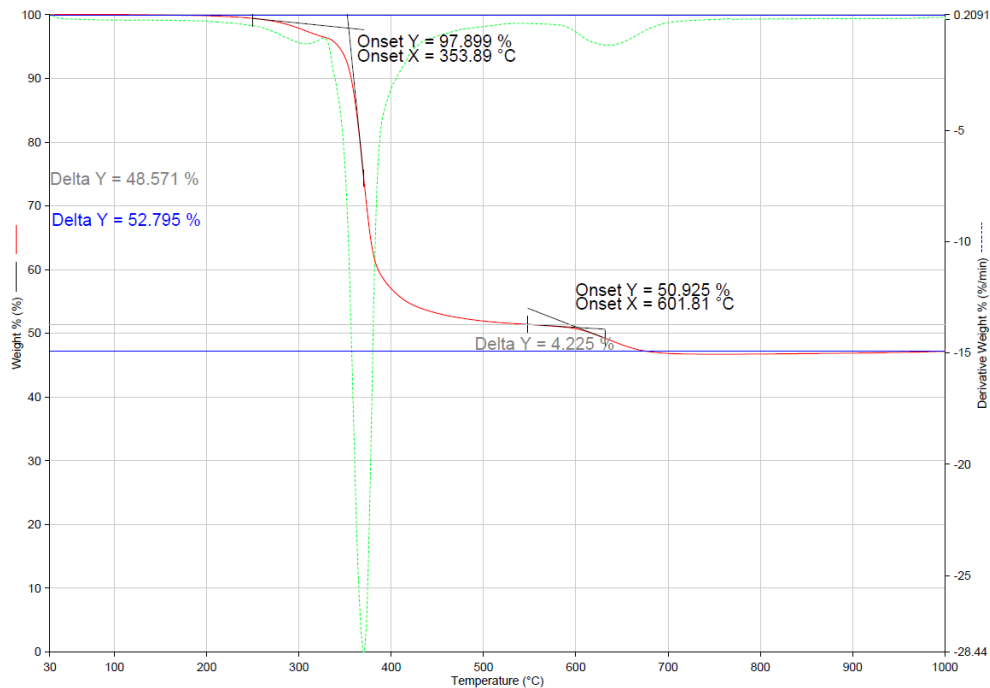


圖 4-5 seal 1 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

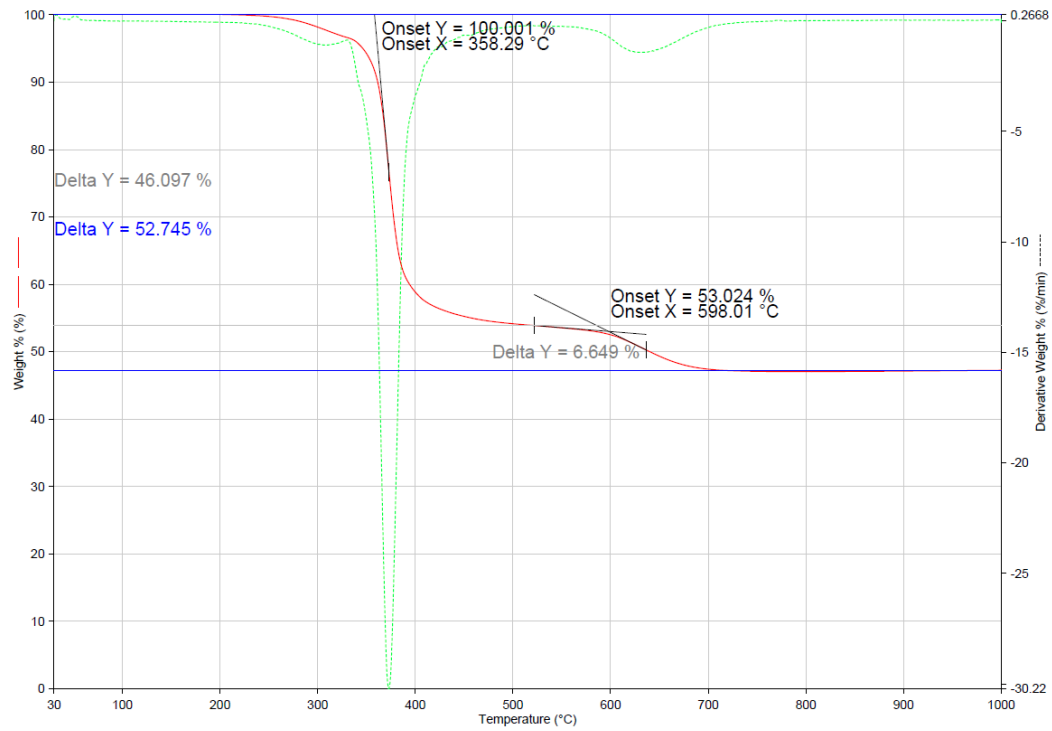


圖 4-6 seal 2 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

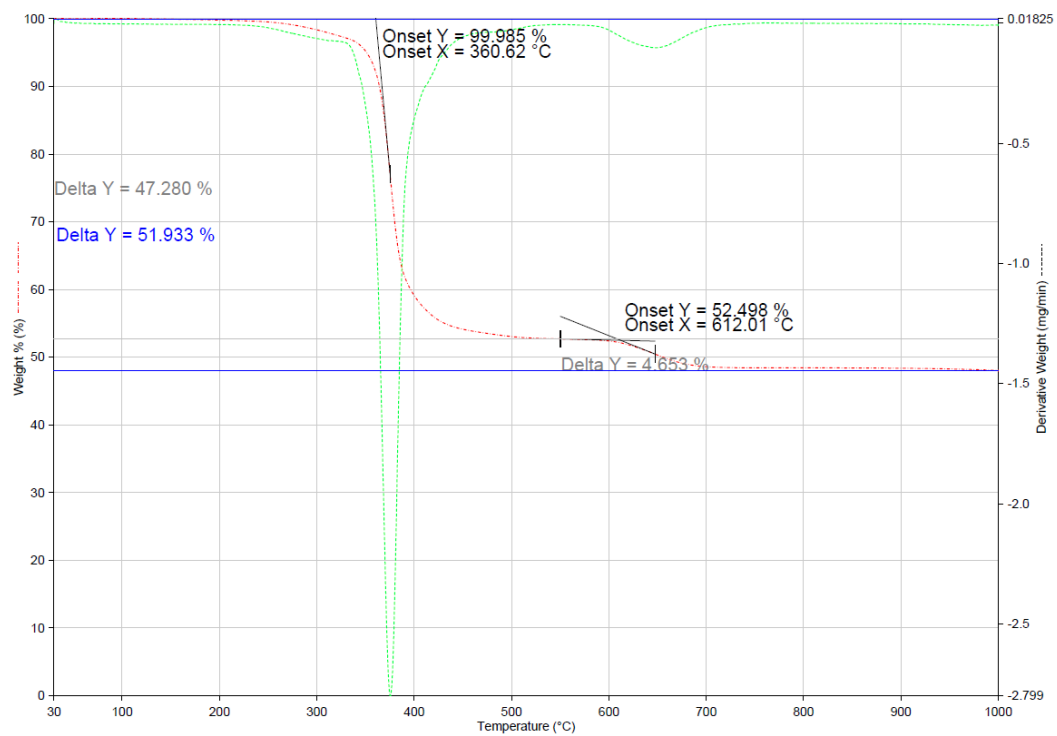


圖 4-7 seal 3 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

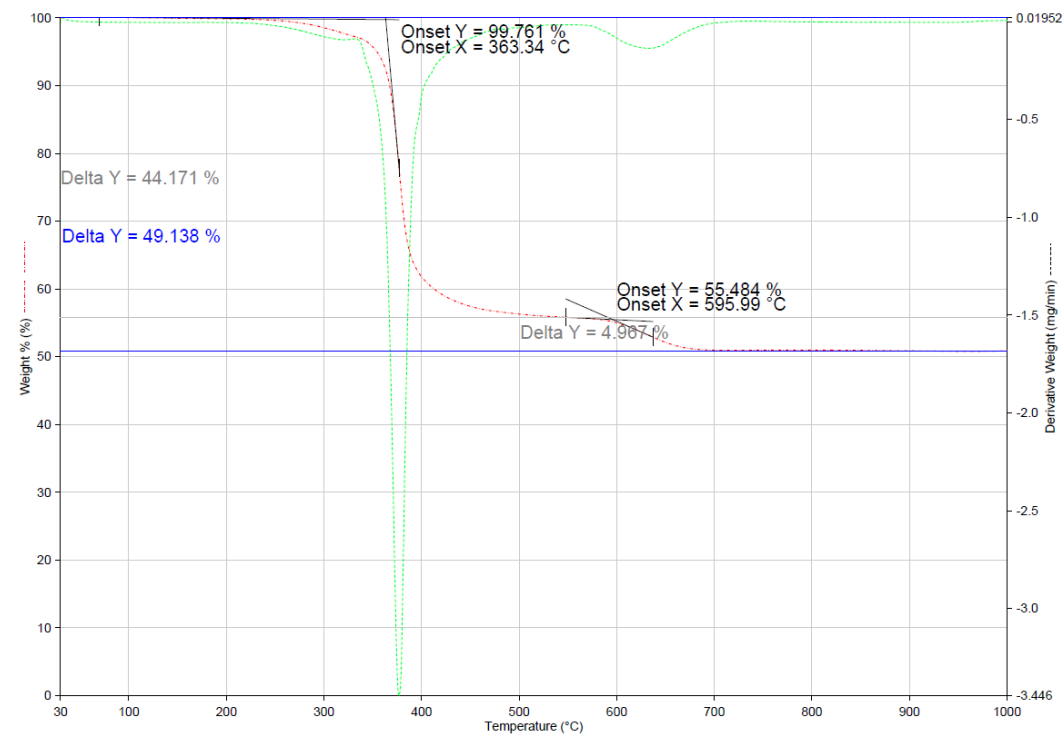


圖 4-8 seal 4 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

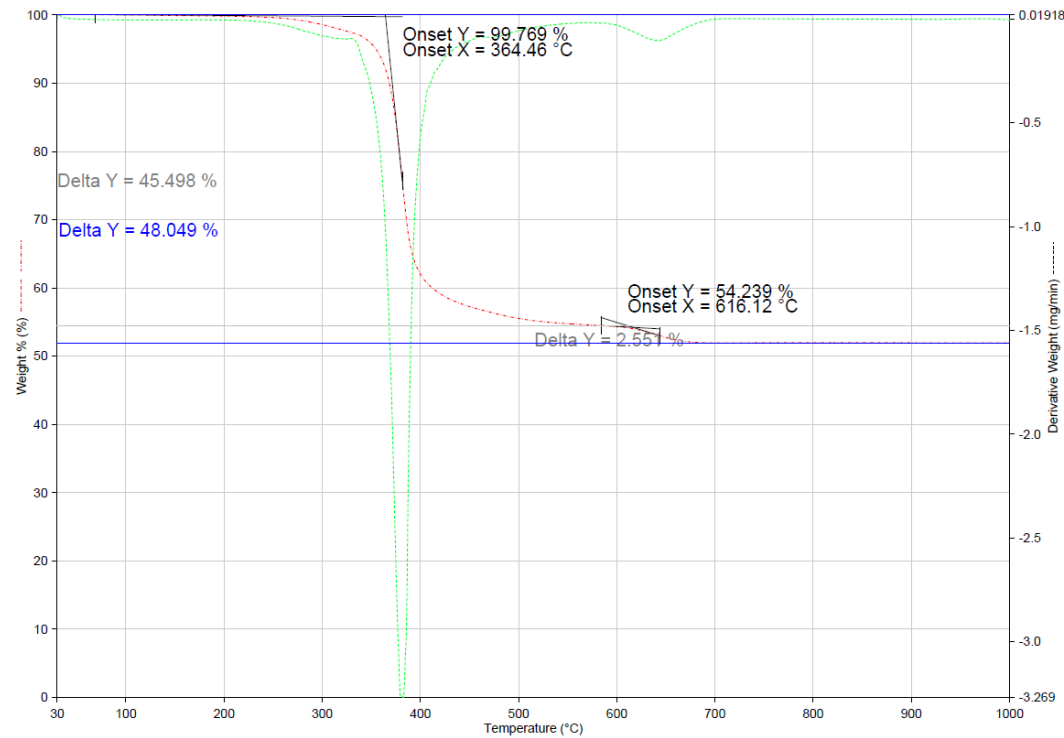


圖 4-9 seal 5 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

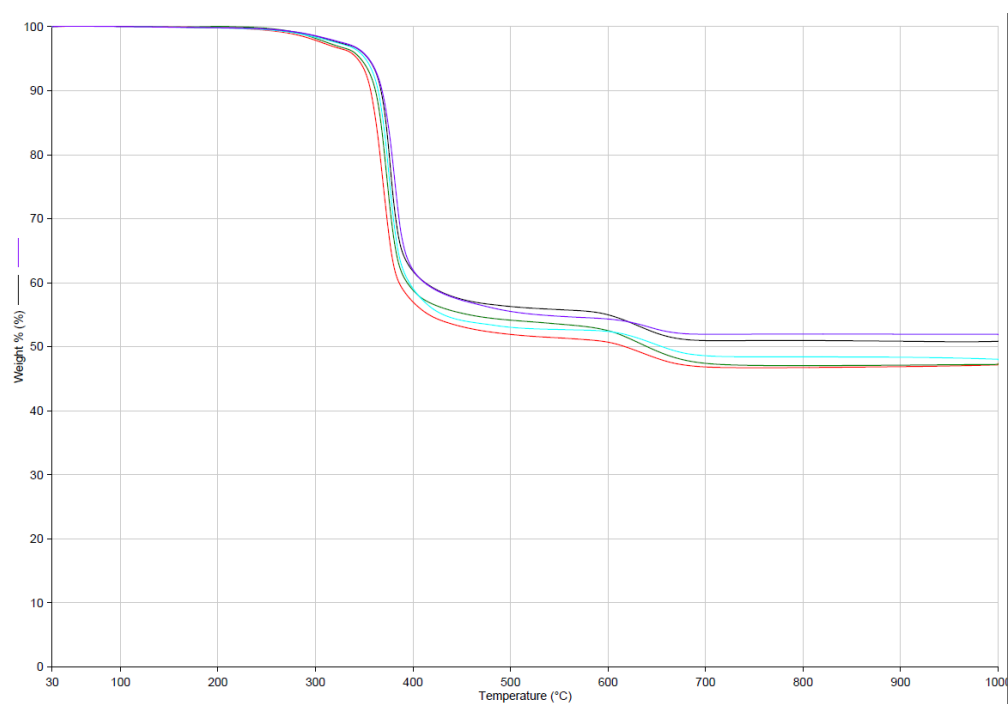


圖 4-10 seal試驗結果曲線綜合比較

(資料來源：本研究整理)

表 4-3 貫穿部填縫材試驗結果數據整理

	樣品重 (mg)	反應溫度 1 (°C)	熱失重 1 (%)	反應溫度 2 (°C)	熱失重 2 (%)	總熱失重 (%)
seal1	9.666	353.89	48.571	601.81	4.225	52.795
seal 2	7.271	358.29	46.097	598.01	6.649	52.745
seal 3	9.031	360.62	47.280	612.01	4.653	51.933
Seal 4	10.524	363.34	44.171	595.99	4.967	49.138
Seal 5	11.696	364.46	45.498	616.12	2.551	48.049
平均	9.64	360.12	46.32	604.79	4.61	50.93
標準差	1.66	4.23	1.68	8.84	1.47	2.2

(資料來源：本研究整理)



圖 4-11 貫穿部填縫材試驗後情形

(資料來源：本研究整理)

(二) 電線電纜耐火塗料

本項耐火塗料材為使用於一般電線電纜外部塗佈，以提升其防火性能達符合 IEEE 1202 Standard for Flame Testing of Cables for Use in Cable Tray in Industrial and Commercial Occupancies 的規定（垂直延燒長度限值），各次試驗結果曲線分別如圖 4-12 至 4-14，各次試驗結果曲線綜合比較如圖 4-15，樣品試驗後情形如圖 4-16，試驗結果數據整理如表 4-4 所示。由數據整理表 4-4，各項數據的標準差可得知，本項材料各次試驗結果之間，在發生反應溫度點及其總熱失重值，具有良好的再現性。

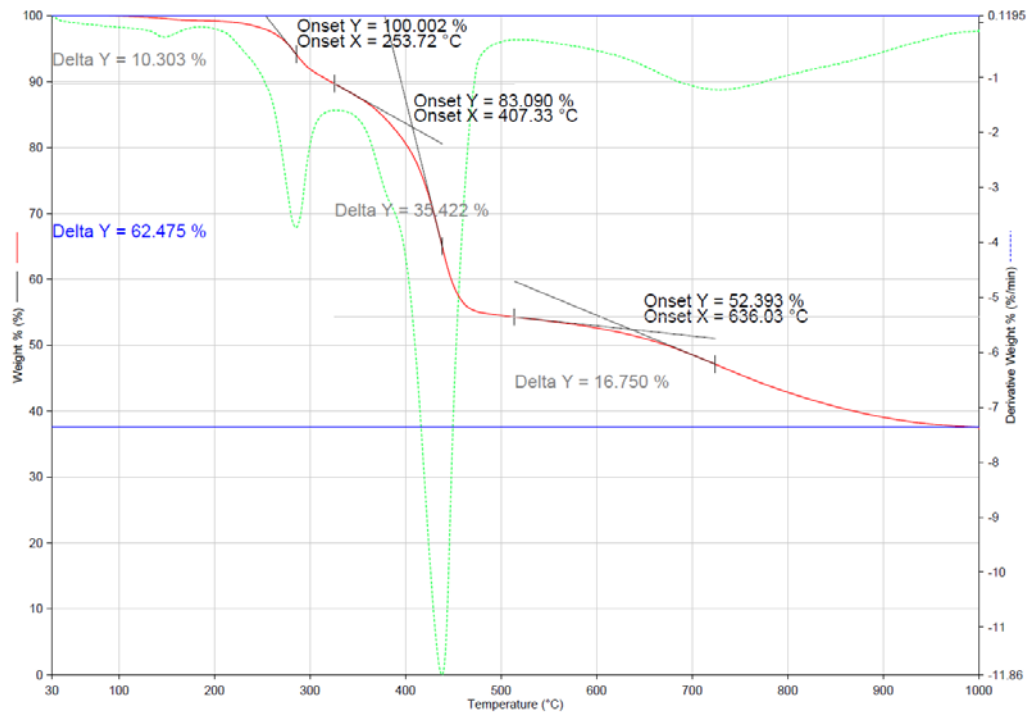


圖 4-12 cable1 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

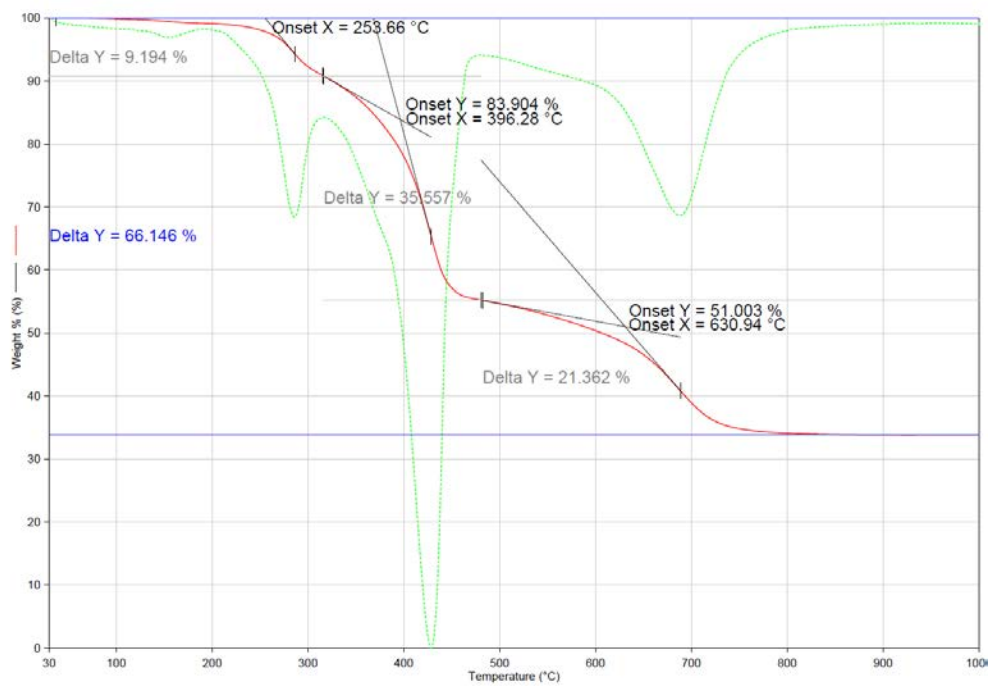


圖 4-13 cable2 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

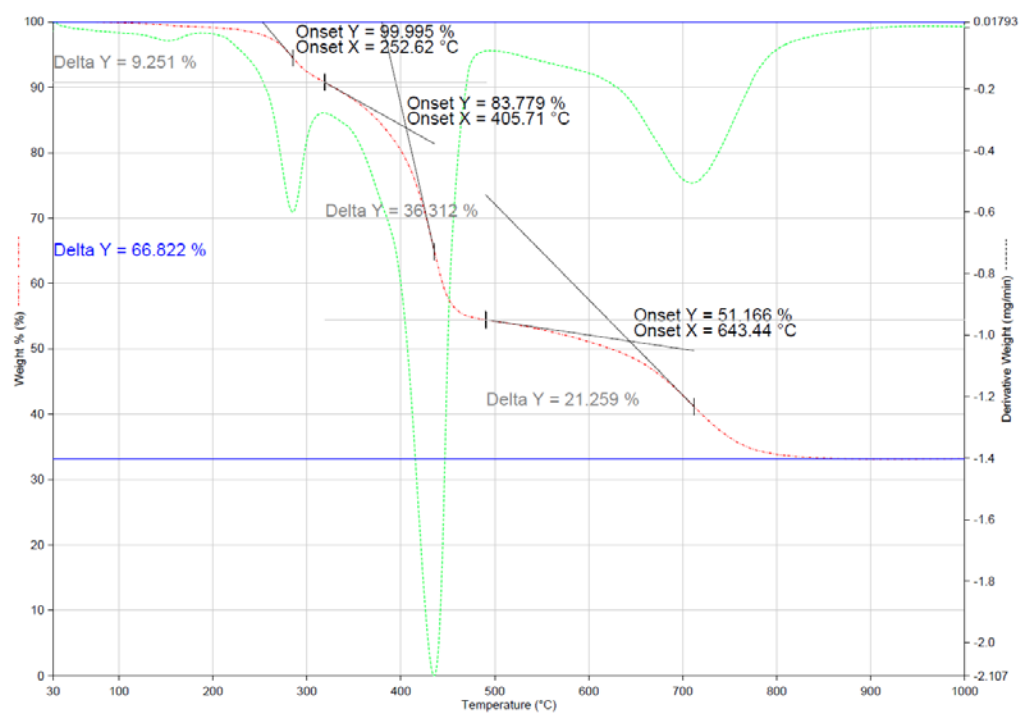


圖 4-14 cable3 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

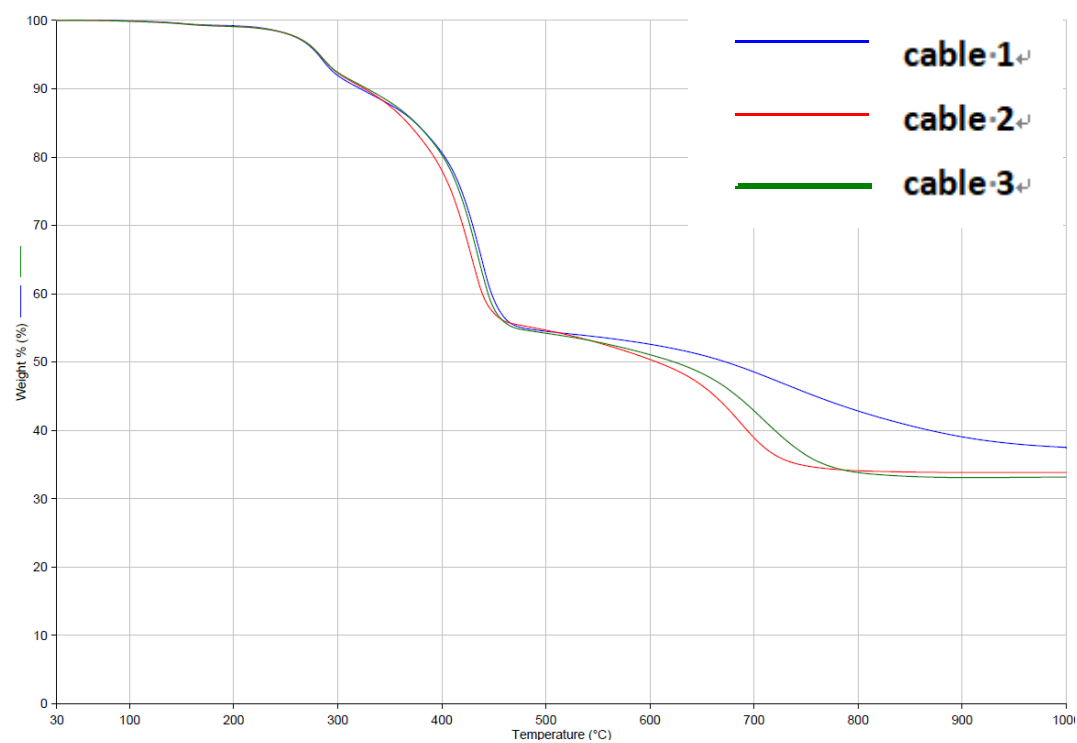


圖 4-15 cable試驗結果曲線綜合比較

(資料來源：本研究整理)

表 4-4 cable 試驗結果數據整理

	樣品重 (mg)	反應溫度 1 (℃)	熱失重 1 (%)	反應溫度 2 (℃)	熱失重 2 (%)	反應溫度 3 (℃)	熱失重 3 (%)	總熱失重 (%)
Cable1	17.143	253.72	10.303	407.33	35.422	636.03	16.750	62.475
Cable2	17.159	256.66	9.194	396.28	35.557	630.94	21.362	66.146
Cable3	17.474	252.62	9.251	405.71	36.312	643.44	21.259	66.822
平均	17.26	254.33	9.58	403.11	35.76	636.8	19.79	65.15
標準差	0.15	1.71	0.51	4.87	0.39	5.13	2.15	1.91

(資料來源：本研究整理)

**圖 4-16 電線電纜耐火塗料試驗後情形**

(資料來源：本研究整理)

(三) 膨脹型防火泥

本項膨脹型防火泥為使用於鋼構件外部噴塗，以提升其耐火性能達符合 CNS12514 建築物構造構件耐火試驗法系列的耐火時效規定。本項試驗除測試膨脹型防火泥外，為與一般油漆比較，另外增加測試一般油漆及一般油漆+香蕉水兩種樣品，以了解不同漆類的熱性質反應差異。各次試驗結果曲線分別如圖 4-17

至 4-21，各次試驗結果曲線綜合比較如圖 4-22，試驗後樣品情形如圖 4-24 及 4-25，試驗結果數據整理如表 4-5 所示。由表 4-5，各項數據的標準差可得知，本項材料各次試驗結果之間，在發生反應溫度點及其總熱失重值，具有良好的再現性。而在一般油漆及一般油漆+香蕉水兩種樣品，受測樣品材料幾乎被高溫給分解，因其受熱後無法產生具有耐火、阻熱保護的膨脹碳化物特性，因此其總熱失重分別高達 90.79% 及 94.96%。

本項防火泥塗料熱重分析，與參考文獻 (鄭紹材, 2007) 第五章第三節熱分析試驗，試體均為鋼構件的防火塗料，雖然樣品材料來源不同，但均呈現具有再現性的結果，參考文獻的試驗結果圖例如圖 4-23 所示。

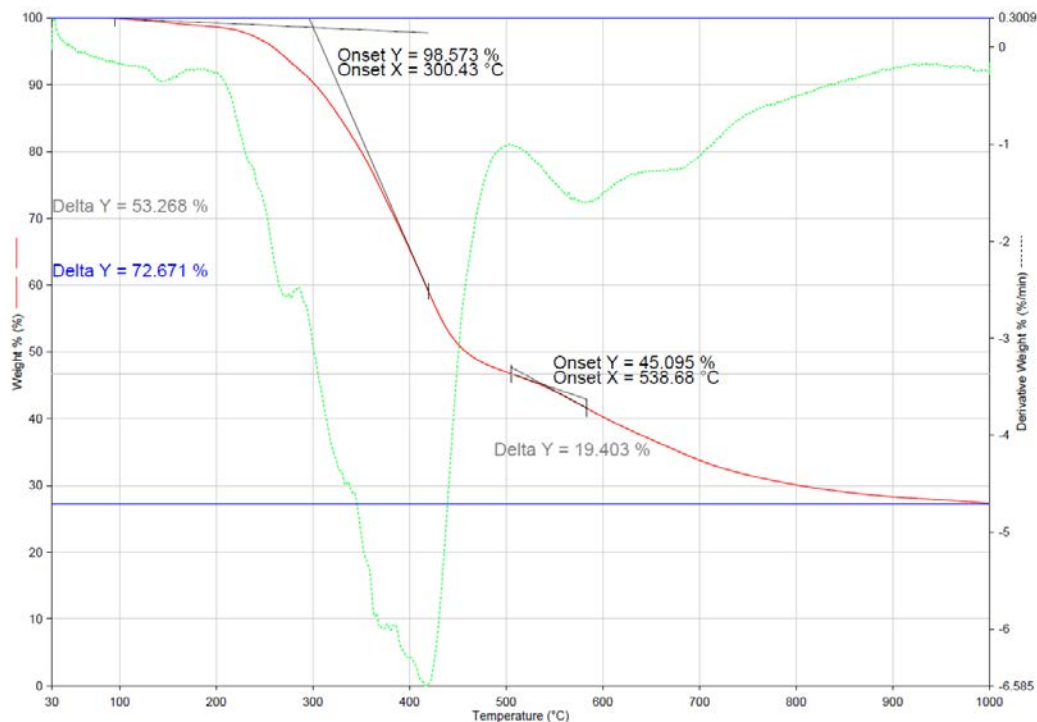


圖 4-17 fire1 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

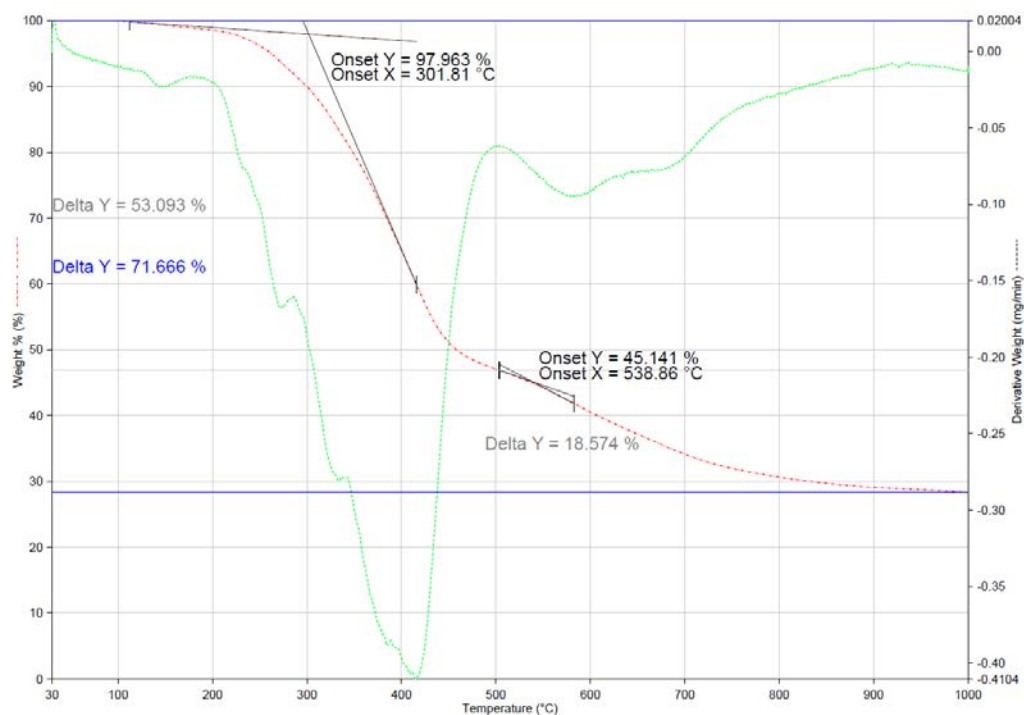


圖 4-18 fire2 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

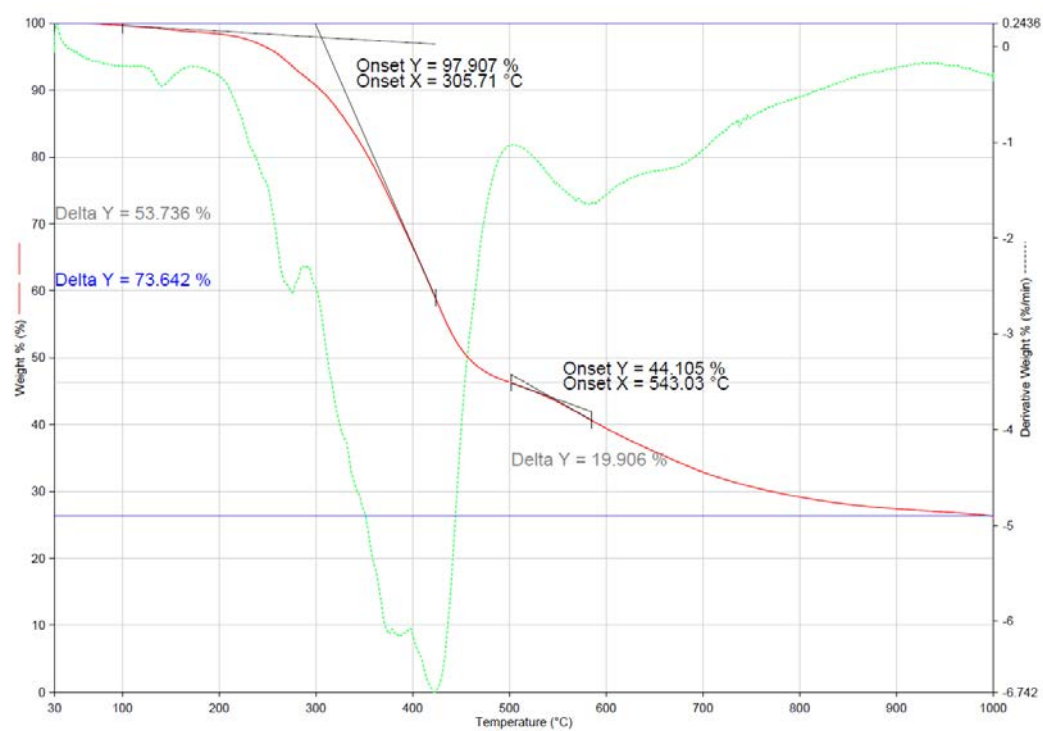


圖 4-19 fire3 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

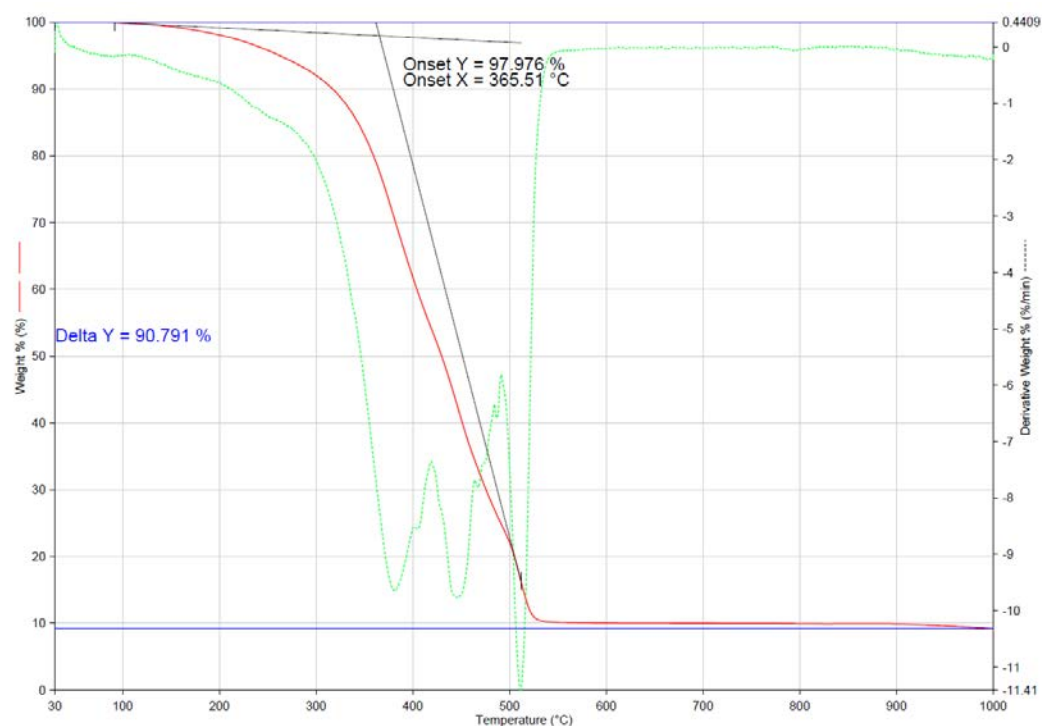


圖 4-20 paint0 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

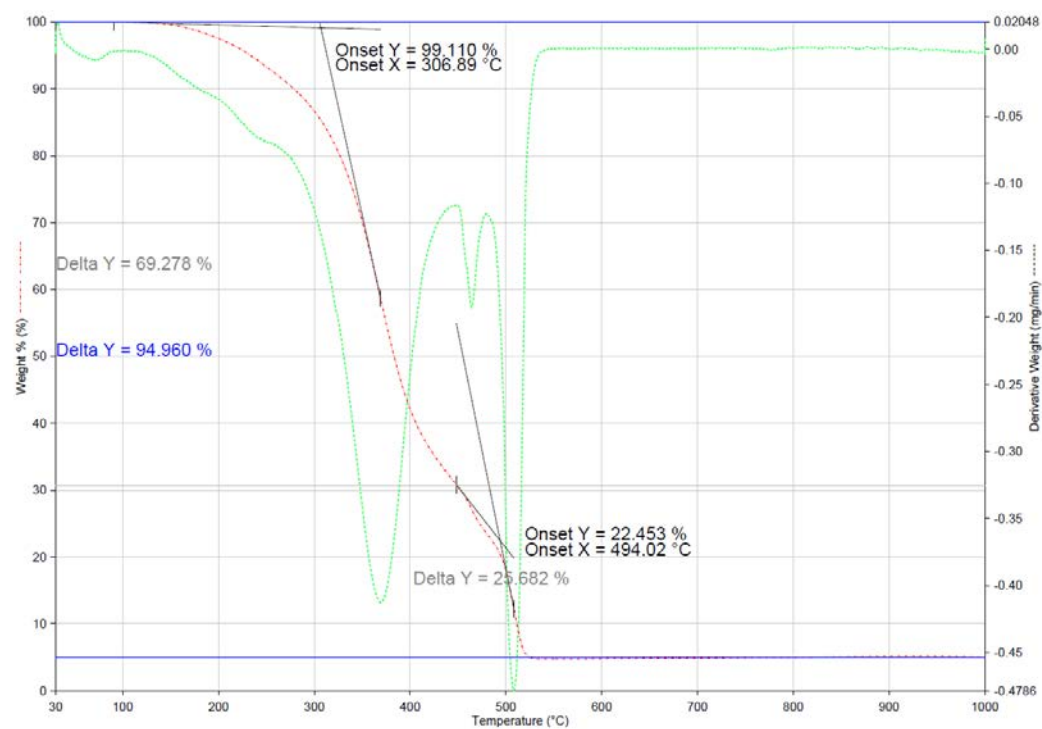


圖 4-21 paint2 試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

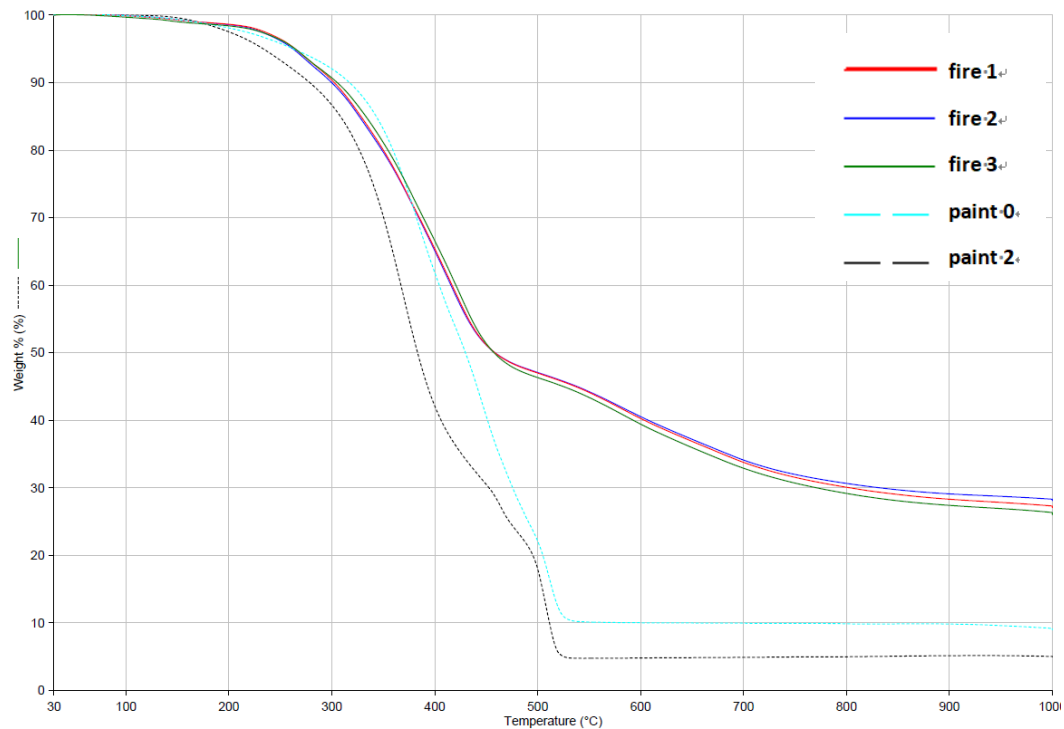


圖 4-22 膨脹型防火泥及一般油漆試驗結果曲線綜合比較

(資料來源：本研究整理)

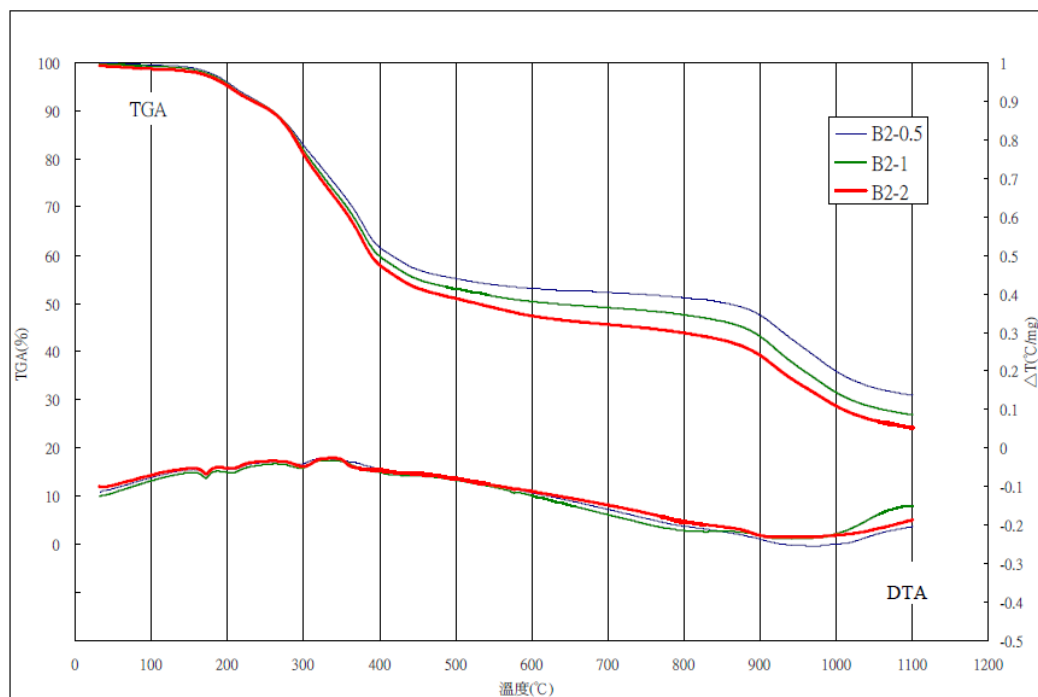


圖 5-11 B2-(0.5,1,2)之 TGA 及 DTA 試驗曲線 (資料來源：本研究整理)

圖 4-23 參考文獻 (鄭紹材, 2007)防火塗料TGA曲線(原報告圖 5-11)

(資料來源：參考文獻 (鄭紹材, 2007))

表 4-5 膨脹型防火泥及一般油漆試驗結果數據整理

	樣品重量 (mg)	反應溫度 1 (℃)	熱失重 1 (%)	反應溫度 2 (℃)	熱失重 2 (%)	總熱失重 (%)
fire1	8.716	300.43	53.268	538.68	19.403	72.671
fire2	6.170	301.81	53.093	538.86	18.574	71.666
fire3	6.198	305.71	53.736	543.03	19.906	73.642
平均	6.74	302.65	53.37	540.19	19.29	72.66
標準差	0.96	2.74	0.33	2.46	0.67	0.99
Paint0	4.197	365.51	90.791	-	-	90.791
Paint2	3.216	306.89	69.278	494.02	25.682	94.960

(資料來源：本研究整理)



圖 4-24 膨脹型防火泥試驗後情形

(資料來源：本研究整理)



圖 4-25 一般油漆試驗後情形

(資料來源：本研究整理)

(四) 遮煙條

本項材料係用於防火門的門組周邊縫隙，於高溫時反應膨脹，已達遮蔽煙霧穿透。本試驗材料屬高膨脹率的材料，於試驗前已先經預實驗，了解其遇熱反應情形，在預實驗時遮煙條置放於原試體承盤，試驗結果因遮煙條過度膨脹，致使反應後材料碰觸秤重裝置及部分膨脹後材料於試驗中掉落，造成瞬間的熱重損失出現。為試圖改善此現象，經採購較高的試體樣品盤，再次進行試驗，惟試驗結果仍如預實驗相同。

究其原因有幾點，第一點為該材料為高膨脹率，至少為 20 倍以上，而本研究裡的另一個樣品膨脹型防火泥，名稱雖為膨脹型，但其試驗結果膨脹率並不高，因此仍可以獲得良好試驗結果；第二點該材料為層狀構造，如圖 4-26 所示，原擬採減少樣品大小，但為顧及樣品層狀構造的完整性，無法再降低（試驗樣品約 6 mg），因而試驗結果與預實驗相同現象，無法獲得良好的試驗曲線，如圖 4-27 所示，試驗後樣品膨脹情形如圖 4-28。



圖 4-26 遮煙條樣品層狀斷面

(資料來源：本研究整理)

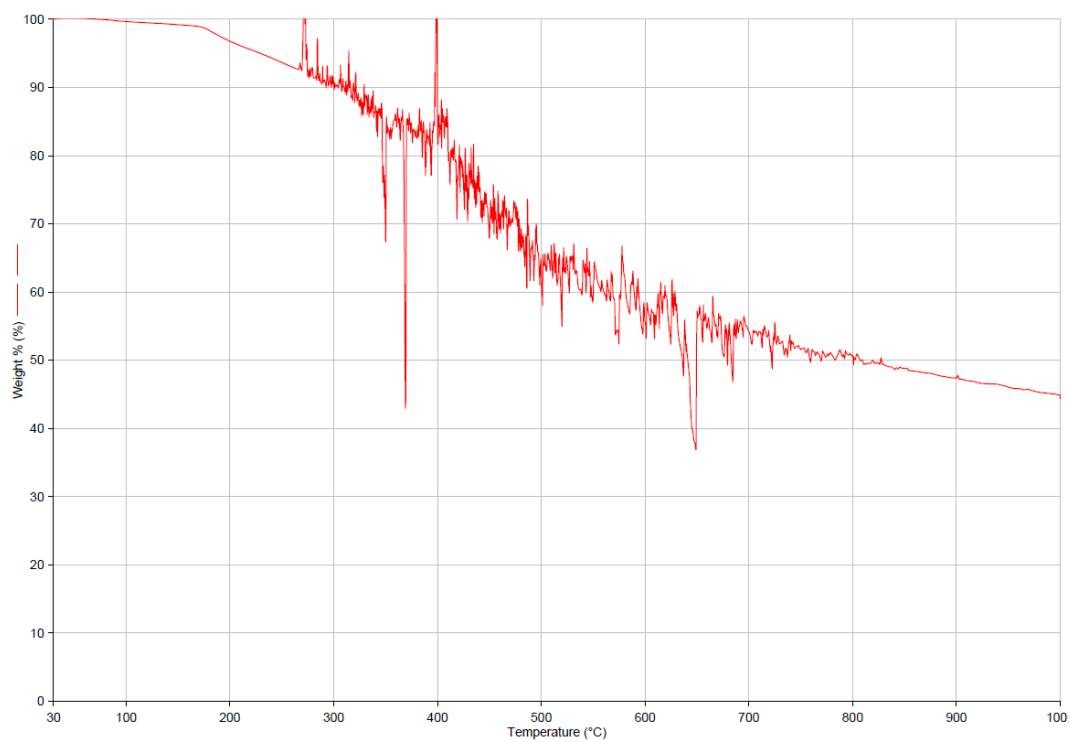


圖 4-27 遮煙條試驗結果曲線

(資料來源：本研究整理)

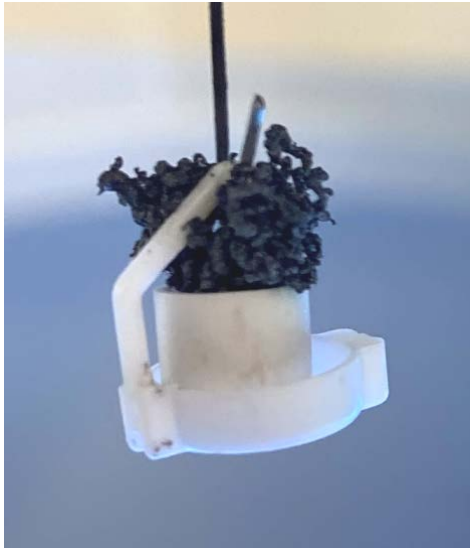


圖 4-28 遮煙條試驗後樣品膨脹情形

(資料來源：本研究整理)

第五章 結論與建議

一、結論

防火材料之品質攸關保障人民之安全，由文獻資料可知熱重分析法為可行有效的檢測方式之一，為進一步建置熱重分析設備，完善本所防火實驗中心熱分析檢測項目，以提供檢測服務及跨足材料研發的領域。

本案依據研究預期成果目標，完成建立熱重分析相關設備與操作技術、收集與研析熱重分析試驗標準要求及初步建立防火材料熱分析基本數據等研究工作。各項研究成果結論如下：

（一）完成建立熱重分析相關設備與操作技術

本項設備建置已於 110 年 6 月完成驗收付款，儀具設備規格符合 ASTM E1131 7. Apparatus 及參考 ISO 11358 5.Apparatus 的國際標準規定，設備性能經以標準件查驗符合標準要求。綜整設備操作及本研究試驗進行過程執行經驗，建立完成本設備操作手冊（如附錄 2），可供後續人員訓練及操作參考使用。

（二）收集與研析熱重分析試驗標準要求

經標準搜尋，中華民國國家標準 CNS 尚無相關熱重分析標準，而在國外標準部份有關熱重分析的試驗標準，本研究主要參考 ASTM E1131 及 ISO 11358，另外也參考俄羅斯聯邦標準 GOST R 53293。熱重分析試驗單位，目前在國內通過 TAF 符合性評鑑機構有 13 家，主要試驗依據標準為 ASTM E1131，另部分實驗室有採用 ASTM D6370 進行橡膠類材料分析。

上述標準在樣品準備要求，對於非均質材料均有說明處理方式，但以 GOST R 53293 要求較為完整，可作為後續樣品準備規定參考。

（三）初步建立防火材料熱分析基本數據

本研究針對貫穿部填縫材（膠管內膠泥）、電線電纜防火塗料、鋼構件膨脹型防火泥及遮煙條等樣品進行初步熱分析試驗。試驗結果顯示貫穿部填縫材（膠管內膠泥）、電線電纜防火塗料、鋼構件膨脹型防火泥等較為均質的材料，其各次試驗結果再現性佳；但在遮煙條樣品上，則因其組成為層狀構造，又因其遇熱

後熱膨脹率過高，無法取適當樣品大小，來避免加熱試驗過程樣品熱膨脹後對秤重裝置的影響，導致試驗曲線劇烈跳動，無法反應其熱重性質。

二、建議

建議一

持續建立非均質高熱膨脹材料熱重分析試驗方式：立即可行之建議

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：

於本研究過程，對於均質材料的熱重分析結果，具有相當程度的一致性，可作為材料品質管控方式之一。但對於高度非均質，且具有高膨脹率的材料，受限儀具樣品容器及材料取樣均勻度處理困難，其熱重分析結果不盡理想，對於此類材料的熱重分析，值得持續研究或與生產廠商探討，在不影響樣品熱性質下之樣品前處理方式，以使熱重分析適用此類材料的品質管控。

參考書目

- ASTM. (2014). ASTM D3670-99, Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA). ASTM.
- ASTM. (2014). ASTM E1131-08 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- GOST R 53293 俄羅斯聯邦標準. (2009). GOST R 53293 物質和材料的火災危險 材料、物質和防火措施 通過熱分析進行識別.
- ISO. (1997). ISO 11358 Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1: General principles.
- 內政部. (63). 建築技術規則.
- 內政部. (109 年 1 月 19 日). 建築技術規則總則編.
- 內政部. (91). 建築新技術新工法新設備及新材料性能規格評定專業機構指定申請要點.
- 內政部. (110 年 4 月 13 日). 建築新技術新工法新設備及新材料認可申請要點.
- (106). 建築技術規則有關新技術、新工法、新材料或新設備現行認可制度之檢討：防火材料之試驗方法、判斷基準及其他性能要求事項之研究. 內政部營建署.
- 許世杰、林杰宏、陳盈月等. (107). 建築新技術、新工法、新設備或

新材料現行認可制度之檢討:建材後市場之查核機制之研究. 內政部營建署.

陳瑞鈴、蔡匡忠等. (105). 中央主管建築機關認可防火建材追蹤查核機制之研究. 內政部建築研究所協同研究案.

蔡綽芳、蔡匡忠等. (106). 我國各類建築防火材料認可及後市場管理查核之研究. 內政部建築研究所協同研究案報告.

鄭紹材. (2007). 建築鋼結構防火被覆耐火性能評估與驗證機制之研究. 內政部建築研究所.

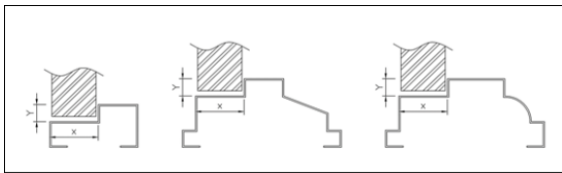
附錄 1 審查會議紀錄與回應

期中審查

審查委員	審查意見	研究回應
王副研究員 鵬智	請說明「熱重分析」在國際合作或國內防火建材查核的重要性及各測試機構之間的競爭力。	經由標準搜尋及 TAF 實驗室資料，本項技術多用於高分子材料-塑膠、橡膠類分析用，尚未見用於防火材料。
	在各種防火建材標準中，是否有 TGA 的檢測項目、標準值、步驟。	經由 CNS 標準搜尋分析，未有熱重分析的標準建立。
	取樣規格為何？	鑒於分析試樣僅需約 10mg(依儀器規格)，建議取樣品中間的材料進行試驗，較不受表/底面其他材料影響，樣品對象以均質材料為佳，建議取樣數量為 3~6 組。
	收費標準。	後續將依據耗材、人力、設備等操作成本估算收費。
李副研究員 其忠	建議蒐集依據 ASTM E1131 或 ISO 11358 標準已進行的相關案例。	經由標準搜尋及 TAF 實驗室資料，本項技術多用於高分子材料-塑膠、橡膠類分析用，尚未見用於防火材料案例。
	建議將本所 96 年度研究「建築鋼結構防火被覆耐火性能評估與驗證機制之研究」的防火塗料之 TGA 實驗資料納入參考比較。	謝謝委員意見，已納入報告參考。
	本研究試樣的取樣數量及方式為何？	同王副研究員鵬智意見回應。
	TGA 目前進行至 800°C 的依據為何？	謝謝委員意見，試驗溫度

		已調整為 1000℃。
	國際檢測合作（PSB）有助於台灣競爭力的提升。	謝謝委員意見。
台灣建築中心	本研究進行比對分析成果顯著，謹分享前年本中心研究心得就非凝固型防火填塞其膨脹致探針受損情形嚴重，建議本研究應有最小試體大小之建議。	謝謝委員意見，以本案使用儀具研究結果，有相同情形，對高熱膨脹係數產品，適用性仍須進一步探討。
	另期本案能提供本中心後市場查核參考，建議能提供評定中心日後要求防火填塞材料性能檢測之取樣原則。	同王副研究員鵬智意見回應。
雷研究員明遠	TGA 的應用，其材料的代表性、均勻度是重要因素，建議針對樣品取樣原則進行探討，降低試驗結果的偏差。	同王副研究員鵬智意見回應。
蔡組長綽芳	對於後續熱重分析曲線資料的比對，其再現性如何定義？是否包含於本年度研究範圍，請於報告補充說明。	謝謝委員意見，將於報告中補充說明。
	簡報提到要初步建立防火材料熱分析基本數據，未來在執行上，應該是在進行耐火性能委託檢測前就要先取樣，建立其熱重分析的基礎資料，才能供後市場查核管理。	謝謝委員意見，未來執行的確應在耐火性能委託檢測前就要先取樣，建立其熱重分析的基礎資料。

期末審查

審查委員	審查意見	研究回應
王副研究員鵬智	預期成果已達成。	謝謝委員。
	材料的劣化，是否影響判定。	本案著重在材料使用到現場後短時間內的查核，劣化影響應不明顯。
	訓練手冊建議納入報告書附錄。	訓練手冊與附錄之操作手冊相似，可供參考。
	塑膠中心為 TGA 試驗的大宗屬競爭對手，應了解其運作方式。	謝謝委員意見，已於第四章補充說明。
李副研究員其忠	建議依據 ASTM E1131 或 ISO 11358 標準制定為國家標準	謝謝委員意見，已將相關標準資料列於附錄，可供後續制定參考。
	建議補充俄羅斯聯邦標準 GOST R 53293 之內容，以供參考。	謝謝委員意見，已補充納入報告參考。
	請將非均質材料樣品準備規定納入熱重分析儀操作手冊。	謝謝委員意見，已補充納入操作手冊參考。
中華民國防火門商業同業公會	報告第 16 頁有關《各項防火建材及其查核方法之彙整表》「建築用遮煙門」該項目，試驗方法之 1. 量測各部件尺寸。在此補充： 遮煙門「煙的穿透路徑」長度，是後續判定是否符合規定的一項重點，通常以門框的「門碰頭」深度及長度相加即為「煙的穿透路徑」（如圖 X+Y），此一數字依規定不得小於原型式，且與框形無關。 	所提意見文句係為引用文獻資料，謝謝建議。
雷研究員	TGA 對於長時間使用的材料劣化檢測，過	謝謝委員補充說明。

明遠	往已有相關研究及應用，但本案主要進行材料檢測後到現場施作材料的一致性查核，故其使用時間不會太長，劣化影響應不明顯。	
蔡組長綽芳	請參考所收集的文獻及標準等資料，整理如何對於非均質材料進行樣品前處理，以進行材料一致性的辨識。	謝謝委員意見，已於報告第四章中補充說明。
	熱重分析曲線資料的比對，其再現性如何定義?能否參考 GOST R 53293 標準，提供建議並於報告補充說明。	謝謝委員意見，已於報告第四章中補充說明。

附錄 2 熱重分析儀操作手冊

TGA 8000 熱重分析儀操作手冊



目 錄

第一章 儀器開機程序.....	1
第二章 樣品準備.....	3
第三章 樣品測試及軟體操作說明.....	4
第四章 圖譜計算分析.....	8
第五章 注意事項.....	15

第一章 儀器開機程序

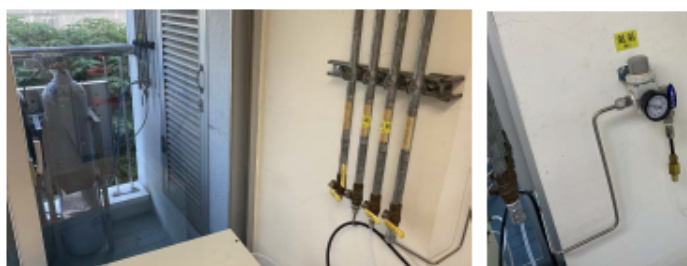
一、開啟儀器作業電腦主機

二、開啟 TGA8000 電源，位於儀器左後面



三、開啟氣體源

所提供的氣體源可使用 氮氣 **N2**，空氣 **Air**，氬氣 **Argon**，氦氣 **Helium**，氧氣 **Oxygen** 所有使用的氣體純度 99.95% 以上。建議鋼瓶輸出壓力設定 2 bar 或 30 psi。

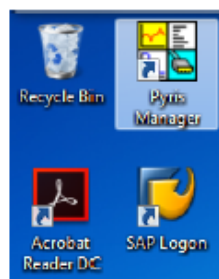


- Balance Purge (System Purge) - 建議氣體流量範圍 20 – 100 ml/min
- Sample Purge A 一般使用 惰性氣體如 N2 - 建議氣體流量範圍 10 – 50 ml/min
- Sample Purge B 此為樣品反應氣體，一般為空氣或氧氣，不可使

用易爆易燃或是具有腐蝕性含酸或鹼等危害性氣體 - 建議氣體流量範圍 10 – 50 ml/min

- 注意氣體流量設定 Balance Purge 要大於 Sample Purge，兩個流量加總不超過 200 ml/min。

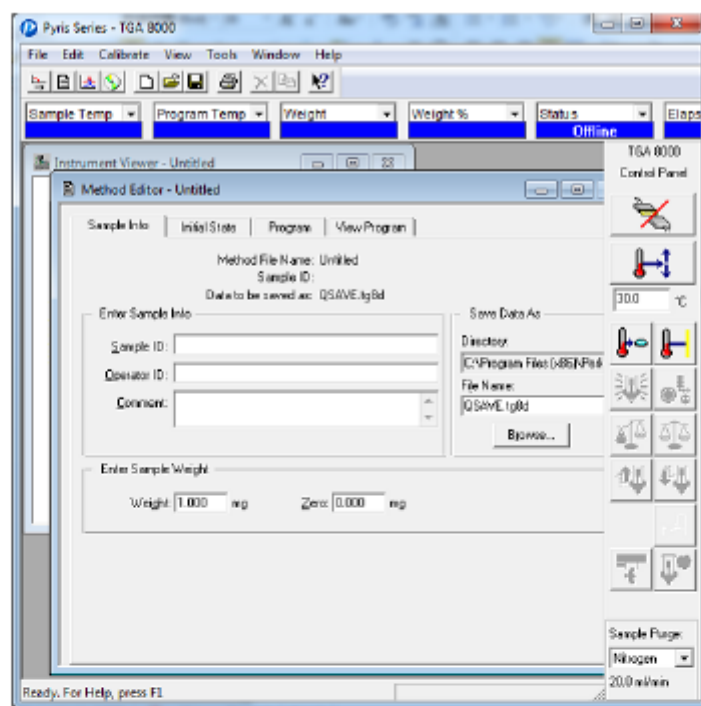
四、點選桌面上的 Pyris Manager 作業軟體



點選 TGA8000 圖像與儀器連結



軟體與儀器連結後出現下面畫面



第二章 樣品準備

一、 測試樣品：

1. 固態或液態皆可，樣品量應大於 10 mg，除非只有少量材料可用或以不超過樣品盤的一半為原則。
2. 樣品如為混合物（非均質材料），從樣品的不同區域取出多個樣品或研磨混和，然後組合進行單次測定，或者每個單獨運行，最終分析代表測定的平均值。注意報告中的測定次數。
3. 建議的試驗次數 n 為 3 至 5 次，但不少於 3 次。
4. 試樣調節： $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $(50 \pm 5)\%$ 至恆重。

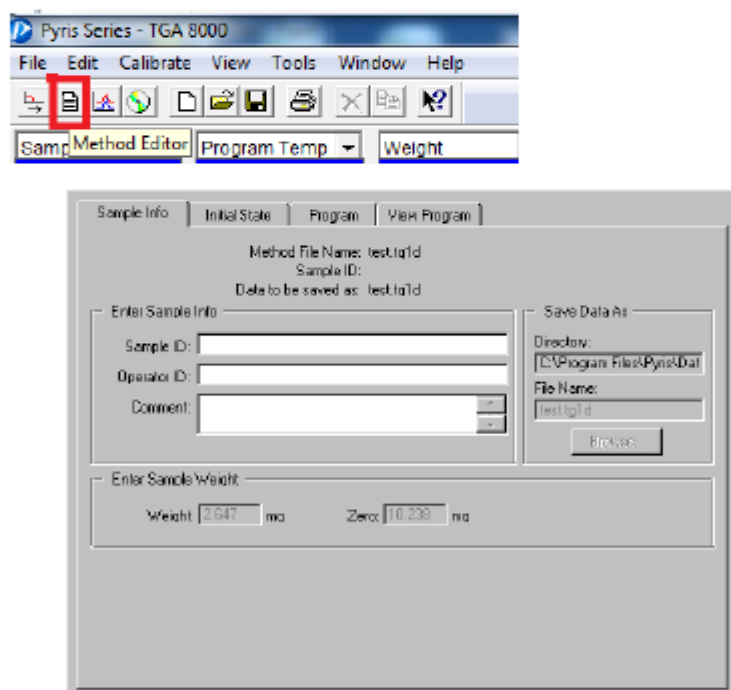
二、 樣品盤：陶瓷樣品盤



第三章 樣品測試及軟體操作說明

進入操作軟體，我們可看到操作方法編輯畫面(Method Editor)，

在此可對樣品的條件、儀器的初始狀態、以及操作條件作編輯。



1、Sample Info(樣品條件設定):

(1) Enter Sample Info (樣品資料輸入):

包括:

Sample ID(樣品名稱)

Operator ID(操作者名稱)

Comment

(2) **Save Data As**(檔案儲存設定):

軟體設定的檔案路徑為 Program files\pyris\data。建議由

Browse 鍵，自行選擇檔案夾及路徑儲存檔案。

(3) **Enter Sample Weight**(輸入樣品重量):

首先於一個空白樣品盤吊上掛勾上，按下 Control Panel 中的

將爐體升上 ，待天平穩定後按下 **Zero Weight**  完成天

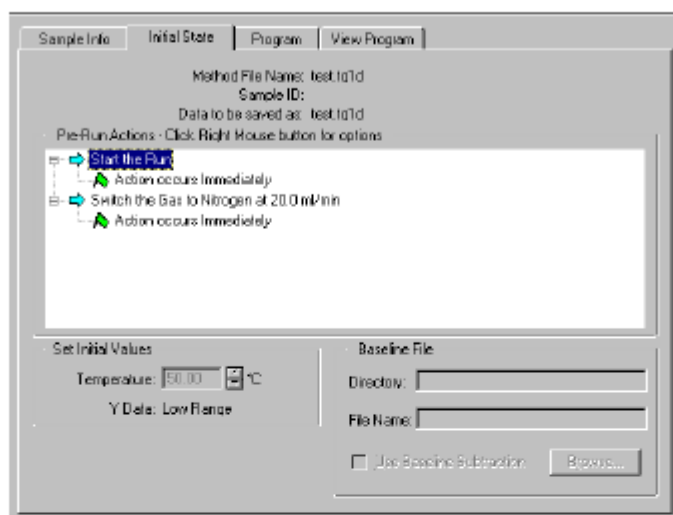
平歸零，接著按下  鍵將爐體降下，取下樣品盤，並將樣品放

置於樣品盤中後掛回吊絲上，並按下使爐體上升  待天秤信號

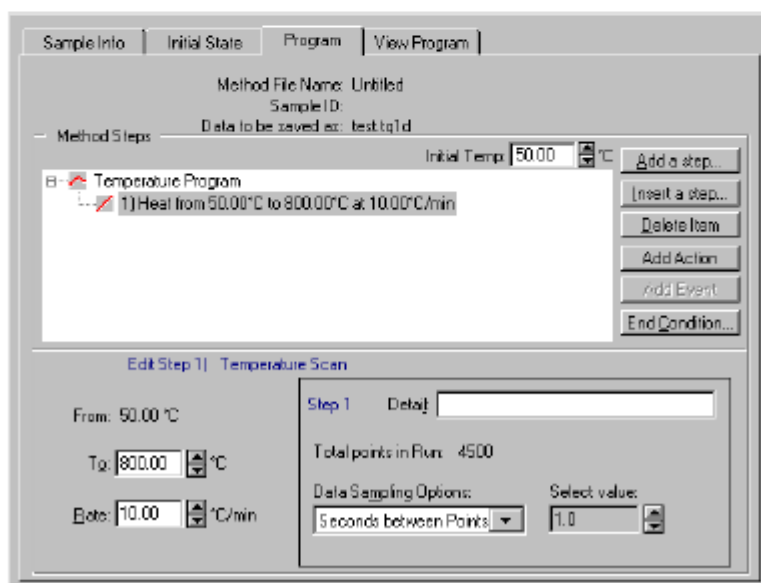
穩定後按下 **Sample Weight**  按鍵，儀器會直接讀取稱量後的樣品重量。

2、Initial State(儀器起始狀態):

如圖所示，設定樣品分析時，儀器的起始溫度。

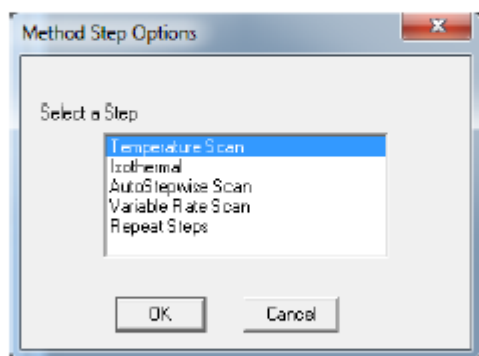


3、Program(操作條件設定):



(1) Add a step(加入條件):

按 Add a step 鍵後，會出現 Method Step Options，我們要依照樣品的實際狀況選擇適當的操作條件。

**(2) Delete item (刪除條件):**

設定條件時，若有條件設定錯誤時，可選擇性地把某一條件刪除，但是最後一列不能刪除。

(3) Insert a step(插入條件):

用法與 Add a step 相同，不過寫入操作條件位置不同，Add a step 是將條件寫在最後一行，而 Insert a step 是將操作條件插入所選擇條件的前一行。

(4) Add Action:

溫度升溫或恆溫過程中用來設定氣體切換之用，如氮氣 N2 轉換成空氣 Air。

(5) End Condition:

設定儀器完成實驗後，儀器的最終狀態。如圖所示，設定最

終狀態為 Go To Load Temp，儀器完成操作後，溫度會回到所設定的 Load Temp(一般設定在 25℃)；若選擇 Hold，則儀器溫度會停留在最後一個操作條件的最終溫度；若選擇 Go To ? °C，當實驗完成後，儀器會至我們所設定的溫度。



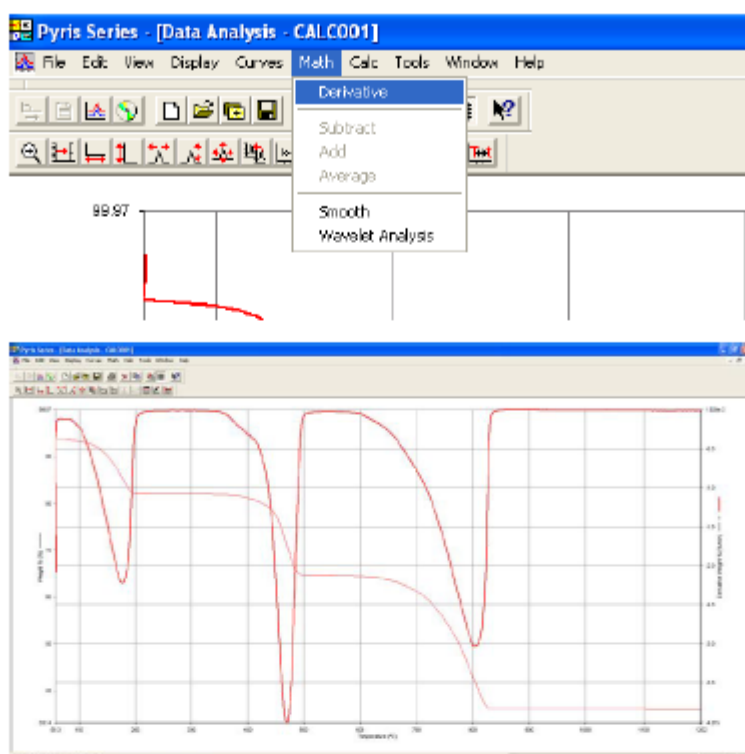
4、View Program(操作條件設定總覽):

當條件設定完成後，藉由此選項再進行最後確認。

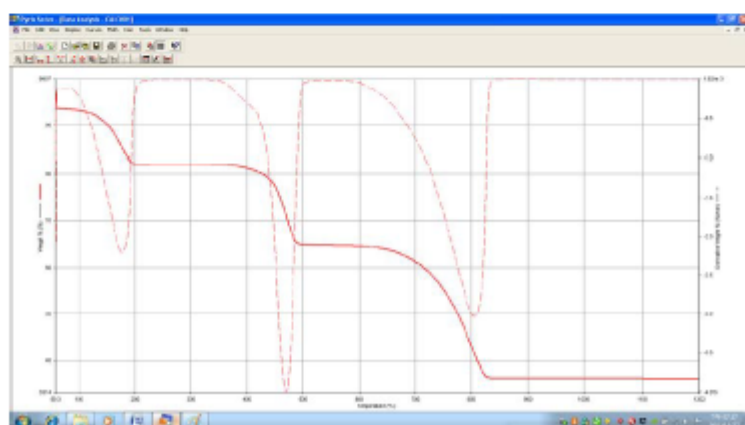
實驗完成後，待儀器回到室溫，按下  鍵，使爐體下降，並取出吊籃連同樣品盤，清潔樣品盤後，重複上述條件及方法，進行下一個樣品測試。

第四章 圖譜計算分析

計算時，我們會先開啟微分圖，做為計算取點的輔助。



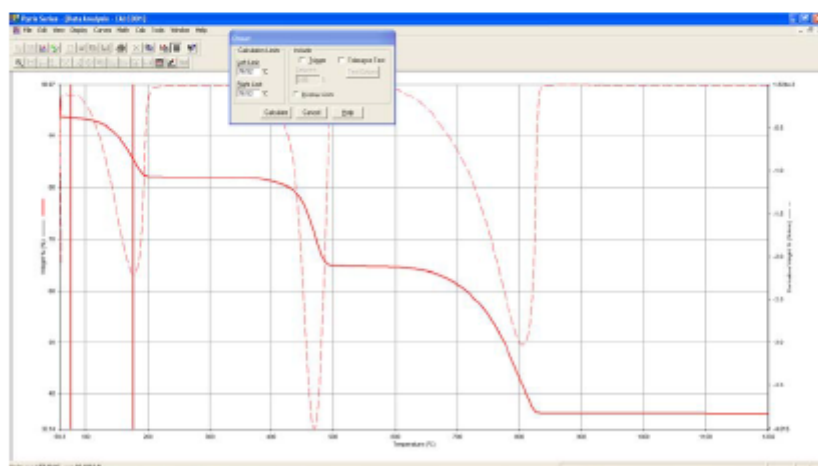
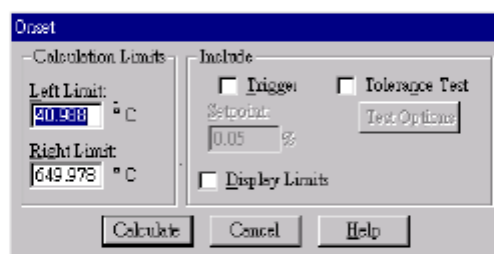
微分圖出現後，再用滑鼠點選原來的 TGA 圖譜。微分圖中，Peak 個數表示有幾個裂解成分，Peak 最低點表示裂解反應速率最快。



當要計算時，由下拉式功能表中選擇 Calc，就 TGA 的 Data 來說，其所要計算的數據一般為 Onset；Delta Y 及 Event Mark，計算方法分述如下：

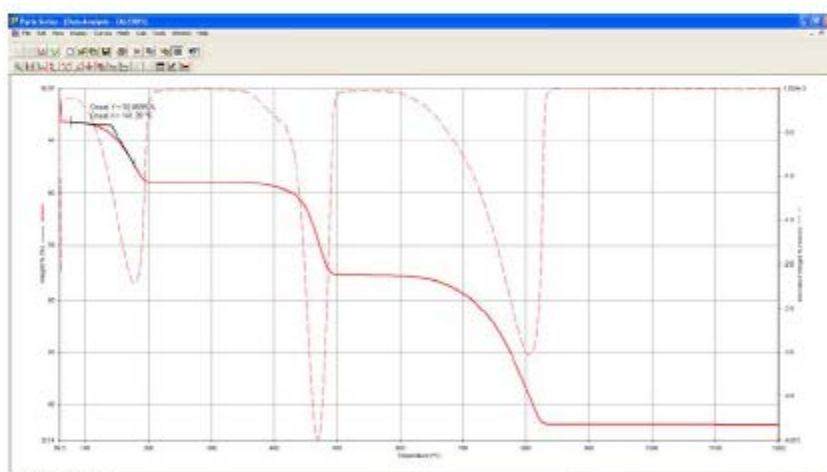
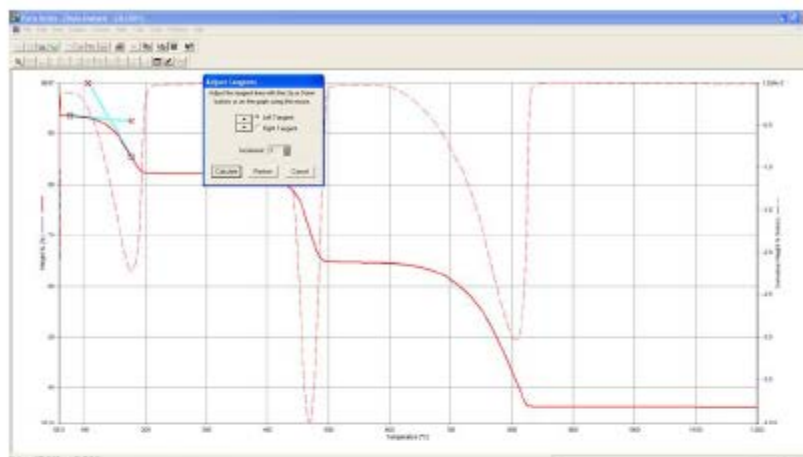
(1) Onset：

當計算 Onset 時，出現下圖，使用滑鼠，左鍵點選微分線持平處，此時左鍵不放手，向右移動至微分線 Peak 最低點後放開，此時就會選取好計算範圍，再按 **Calculate** 鍵即可。



當確定為反應前的切線與轉折點的切線後，再按 **Calculate** 鍵即完成

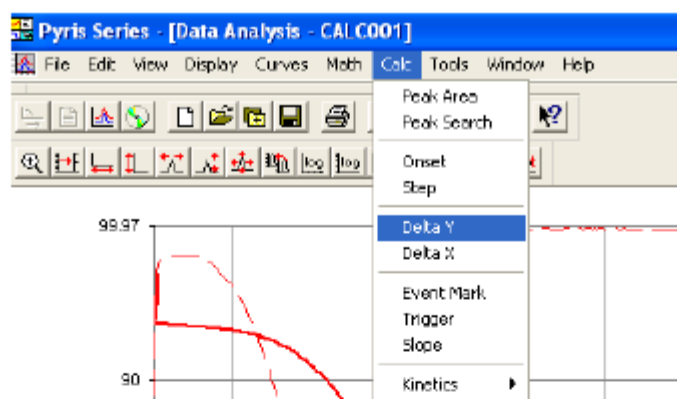
Onset 點的計算。



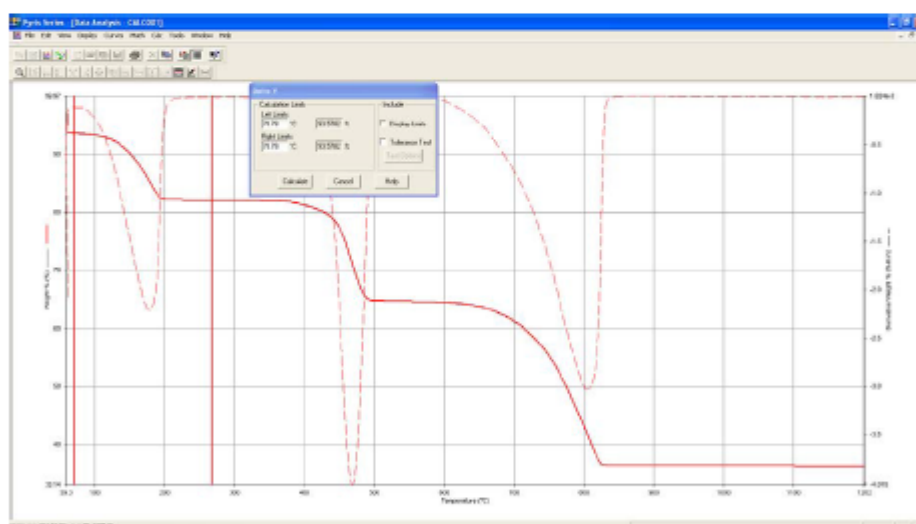
(2) Delta Y :

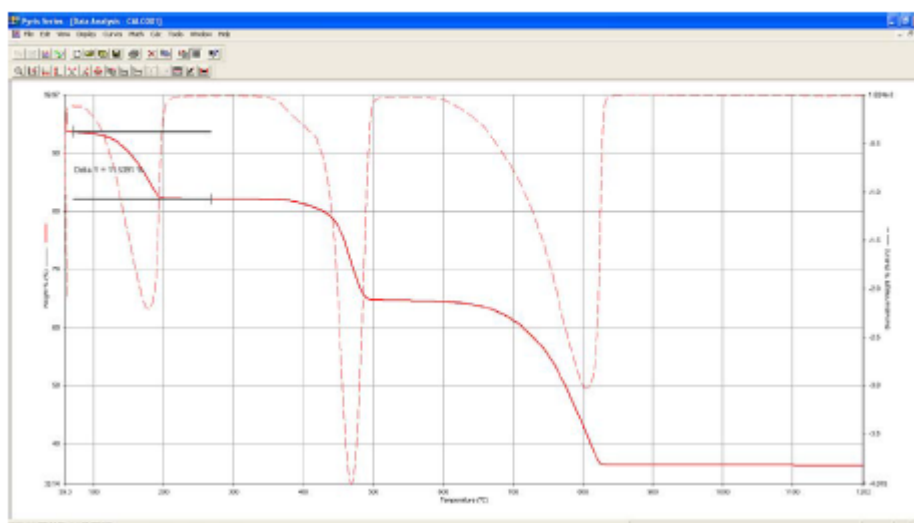
此功能為計算量測物質成分百分比，微分圖中，每一個 Peak

就代表一種成分，因此計算時取點就要涵蓋一個 Peak。



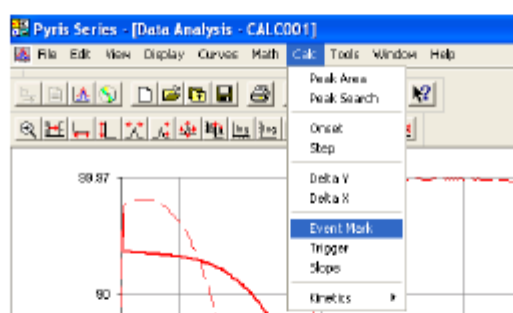
一樣使用滑鼠，左鍵點選微分線持平處，此時左鍵不放手，向右移動通過微分線 Peak 最低點至最後持平處放開，此時就會選取好計算範圍，再按 **Calculate** 鍵即可。



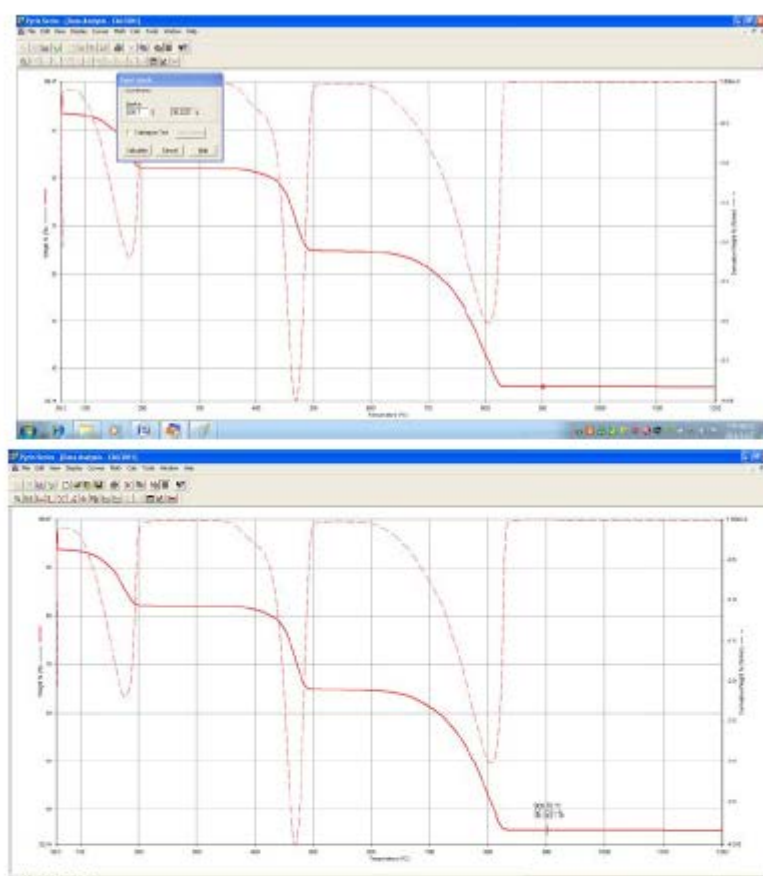


(3) Event Mark :

此功能為標示圖譜上任何一點的座標，一般用來計算最終殘餘量。

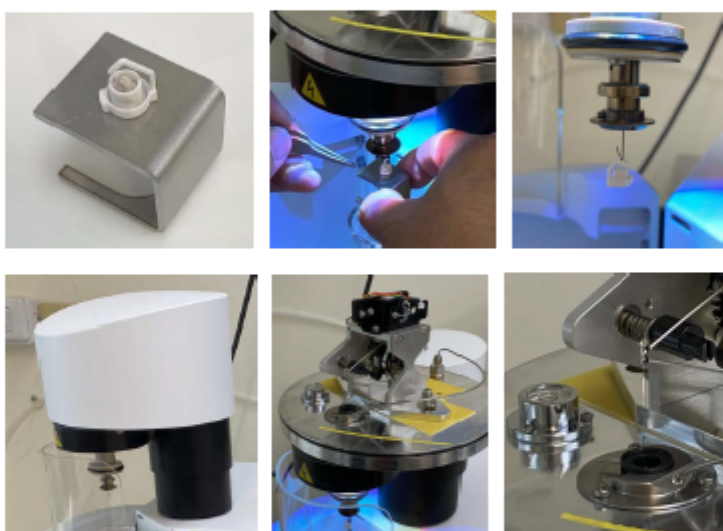


使用滑鼠點選，或是直接於 Marker 處輸入溫度後，再按 **Calculate** 鍵即可。



第五章 注意事項

- 1、Purge 氣體時，Balance Purge 需大於Sample Purge。
- 2、測試樣品結束時，請立即將樣品取出，並清潔樣品盤，避免污染。
- 3、取放樣品盤時，請勿在吊絲上直接以鑷子夾出或吊上樣品盤，而均以樣品載具平台托住樣品盤來移出或掛上吊絲，並請小心勿拉扯吊絲。以避免損害天平吊絲及白金吊絲。



- 4、清潔石英管，於拆裝爐體時，須非常小心注意儘可能勿撞擊到爐具，以避免爐體斷裂。
- 5、當拆下石英管時，切勿將爐子升上，以避免撞斷爐子。
- 6、適時清潔爐體，以避免污染物附著在Thermocouple之上。
- 7、適時備份資料，避免因硬碟不正常損壞造成資料流失。

附錄 3 參考標準

ASTM E1131-08 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry

1. 範圍

- 1.1 該測試方法提供了一種結合熱重法的通用技術，用於確定化合物的高揮發性物質、中等揮發性物質、可燃物質和灰分等含量。在相關方同意的情況下，該測試方法將有助於進行成分分析。
- 1.2 本試驗方法適用於固體和液體。
- 1.3 測試溫度範圍通常為室溫至 1000°C。可以確定單個成分的 1~100% 重量的組成。
- 1.4 該測試方法使用惰性和反應性氣體環境。
- 1.5 以 SI 單位表示的值被視為標準值。本標準不包括其他計量單位。
- 1.6 本標準與 ISO 11358 相關，但更為詳細和具體。
- 1.7 本標準並非旨在解決與其使用相關的所有安全問題（如果有）。本標準的使用者有責任在使用前建立適當的安全和健康實踐並確定監管限制的適用性。

2. 引用標準

2.1 ASTM Standards

D3172 Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke

E473 Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology

E691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

E1142 Terminology Relating to Thermophysical Properties

E1582 Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry

E2040 Test Method for Mass Scale Calibration of Thermogravimetric Analyzers

2.2 ISO Standards:

ISO 11358 Plastics-Thermogravimetry (TG) of Polymers — General Principles

3. 用語及定義

3.1 定義:

3.1.1 本測試方法中使用的許多技術用語在 E473 和 E1142 中進行了定義。

3.2 本標準特定術語的定義:

3.2.1 高揮發性物質——水分、強塑劑、殘留溶劑或其他低沸點(200°C 或更低)成分。

- 3.2.2 中等揮發性物質——中等揮發性物質，如油和聚合物降解產物。通常，這些材料在 200 至 750°C 的溫度範圍內會降解或揮發。
- 3.2.3 可燃材料——在 750°C 或某些取決於材料的規定溫度下不揮發（以未氧化形式）的可氧化材料。碳是這種材料的一個例子。
- 3.2.4 灰分——氧化性大氣中的非揮發性殘留物，可能包括金屬成分、填料或惰性增強材料。
- 3.2.5 質量損失平台——具有相對恆定質量的熱重曲線區域。

4. 試驗方法概要

- 4.1 該測試方法是一種使用熱重法的經驗技術，在適當的環境中以受控速率加熱的物質之質量被記錄為時間或溫度的函數。提供了該物質在特定溫度範圍內和特定氣體環境中的質量損失的成分分析。

5. 意義和用途

- 5.1 該測試方法旨在用於品質控制、材料篩選和當需要進行成分分析或可以與相同類型的已知材料進行比較等相關問題的解決。
- 5.2 所描述的參數應被視為指導方針。如果報告中註明了這些變化，它們可能會被更改以適應特定的分析。
- 5.3 給定混合物或共混物中確定成分的比例可以表明特定的品質或最終使用性能特徵。具體示例包括以下內容：
 - 5.3.1 使用過的柴油潤滑油的煙灰（碳）含量增加表明有效性能降低。
 - 5.3.2 某些彈性體和塑料部件需要特定的碳聚合物比例範圍，以實現所需的機械強度和穩定性。
 - 5.3.3 一些填充彈性體和塑料產品需要特定的惰性成分（例如灰分、填料、增強劑等）以滿足性能規格。
 - 5.3.4 煤和焦炭的揮發物、固定碳和灰分等的含量是重要的參數。煤的“等級”隨著碳含量的增加和揮發性、碳氫化合物（中等揮發性）含量的降低而增加。

6. 干擾

- 6.1 本試驗方法以測定組成的不同熱穩定性範圍為試驗原則。因此，沒有明確定義的熱穩定性範圍或其熱穩定性與其他組成相同的材料可能會產生干擾。具體示例包括以下內容：
 - 6.1.1 充油彈性體具有如此高分子量的油和如此低分子量的聚合物含量，以致於不能根據溫度穩定性將油和聚合物分離。
 - 6.1.2 含灰分材料（金屬）在高溫和空氣中緩慢氧化，使其質量隨時間增加（或減少）。在這種情況下，必須先確定特定的溫度或時間區域來測量該組件。
 - 6.1.3 聚合物，尤其是氯丁橡膠和丙烯腈丁二烯橡膠（NBR），會在相當程度上碳化，導致聚合物值低而碳值高。如果已知聚合物的類型，可以對此進行近似

修正。

- 6.1.4 橡膠中使用的某些顏料在加熱時會失去重量。例如，某些顏料在 500 至 600°C 範圍內會出現失水，從而導致聚合物值較高。其他物質，例如碳酸鈣，在 825°C 下分解時會釋放二氧化碳 (CO₂)，這可能會導致高碳值。干擾的程度取決於存在的顏料的類型和數量。

7. 設備

7.1 為本試驗方法提供最低熱重分析儀能力所需的基本設備包括：

7.1.1 熱天平，由 (1) 提供均勻受控加熱的爐子或將試樣加熱至恆溫或在本試驗方法的 25 至 1000°C 溫度範圍內以恆定速率加熱；(2) 一個溫度傳感器，用於提供樣品/爐溫至 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的指示；(3) 電子天平連續測量試樣質量，最小容量為 30 mg，靈敏度為 $\pm 1\ \mu\text{g}$ ；(4) 以 10 至 $100 \pm 5\ \text{mL/min}$ 的吹掃速率使樣品/容器保持在大氣控制下的方法。

7.1.2 溫度控制器，能夠在選定的溫度限制之間以 10 到 100°C/min 的溫度變化率恆定在 1% 內運行爐子至少 100 分鐘來執行特定的溫度程序。

7.1.3 數據收集裝置，提供一種獲取、存儲和顯示測量或計算信號或兩者兼而有之的手段。熱重分析儀所需的最小輸出信號是質量、溫度和時間。

注 1——顯示信號的一階導數的能力可能有助於測量模糊的熱穩定性範圍。

7.1.4 容器（平底鍋、坩堝等），對試樣呈惰性，在本試驗方法的溫度範圍內保持尺寸穩定。

7.2 氣體流量控制裝置，具有惰性氣體和反應氣體切換能力。

8. 試劑和材料

8.1 本試驗方法需要惰性壓縮氣體（如氬氣或氮氣）和反應性壓縮氣體（如空氣或氧氣）。

8.2 吹掃氣體的純度：

8.2.1 最大總雜質 0.01 %。

8.2.2 水雜質最大值 $1.0\ \mu\text{g/g}$ 。

8.2.3 烴類雜質最大值 $1.0\ \mu\text{g/g}$ 。

8.2.4 惰性吹掃氣體中的氧氣含量不得超過 $10\ \mu\text{g/g}$ 。

9. 測試樣本

9.1 樣品通常在收到時進行測量。如果在試驗前對試樣進行了一些熱處理或機械處理，這種處理應在報告中註明。

9.2 由於適用的樣品可能是混合物(mixtures 或 blends)，請注意確保所分析的樣品具有代表性。如果樣品是液體，在取樣前混合足以確保這一點。如果樣品是固體，從樣品的不同區域取出多個樣品，然後組合進行單次測定，或者每個單獨運行，最終分析代表測定的平均值。注意報告中的測定次數。

10. 校正

10.1 根據測試方法 E2040 校正來自設備的質量信號。

10.2 根據規程 E1582 校正來自設備的溫度信號。

11. 程序

11.1 以所需的流速建立惰性（氮氣）和反應性（空氣或氧氣）氣體。對於大多數分析，該速率將在 10 到 100 mL/min 的範圍內。某些分析可以使用更高的流速，尤其是在使用高加熱速率時。

11.2 將吹掃氣體切換為惰性（氮氣）氣體。

11.3 將質量信號 r 歸零並稱量天平的皮重 tare the balance。

11.4 打開儀器，露出樣品架。

11.5 按照 9.2 中的概述準備樣品並小心地將其放入樣品架中。通常，應使用 10 至 30 毫克的樣品質量（見表 1）。

注 2——如果較大的試樣會導致儀器結垢或重現性差，則可以使用小於 10 mg 的試樣。

11.6 將樣品溫度傳感器放置在校準中使用的相同位置。（見第 10 節。）

11.7 將樣品架封閉起來。

11.8 記錄初始質量。如果使用的設備有直接百分比測量的規定，調整讀數為 100%。

11.9 在所需溫度範圍內啟動加熱程序。有關建議的加熱速率和溫度範圍，請參見表 1。在溫度間隔內連續記錄試樣質量變化。

11.9.1 質量損失曲線可以用毫克或原始樣品質量的質量百分比表示。擴展規模操作在選定的溫度範圍內可能有用。

11.9.2 如果只需要一種或兩種成分分析，可以使用特定的、更有限的溫度範圍。類似地，在分析過程中可能會在那些或多或少感興趣的區域中使用幾種加熱速率。某些材料可能需要等溫週期。有關建議的參數，請參見表 1。

11.10 根據不同材料，一旦在 600 到 950°C 範圍內建立質量損失平台（質量不太變化區），從惰性環境切換到反應性（空氣或氧氣）環境。

11.10.1 如果在此範圍內沒有觀察到明顯的平台，則根據記錄的一階導數的零斜率指示或某些商定的溫度來進行大氣變化。該地區的建議溫度見表 1。

11.10.2 在碳大量存在或特別感興趣的情況下，通過在切換環境後將樣品保持在恆溫幾分鐘，可以提高該區域的分辨率。

11.11 在引入反應性氣體後建立質量損失平台時，視為完成分析。

11.12 切換到惰性吹掃氣體。

11.13 計算並報告樣品組成。

12. 計算

12.1 高揮發性物質由起始溫度和溫度 X 之間測得的質量損失表示（見圖 1）。

溫度 X 應取在第一個質量損失平台的中心，或者，如果不存在可解析的平台，則取一個商定的溫度值。表 2 中給出了溫度 X 的建議值。

12.1.1 高揮發分含量可由下式確定：

$$V = \frac{W - R}{W} \times 100\%$$

V = 高揮發性物質含量，以接收為基準（%），

W = 原始試樣質量（mg），

R = 在溫度 X 下測量的質量（mg）。

12.2 中等揮發性物質由從溫度 X 到溫度 Y 測量的質量損失表示（見圖 1）。

溫度 Y 應對應於用於切換氣氛的質量損失平台。

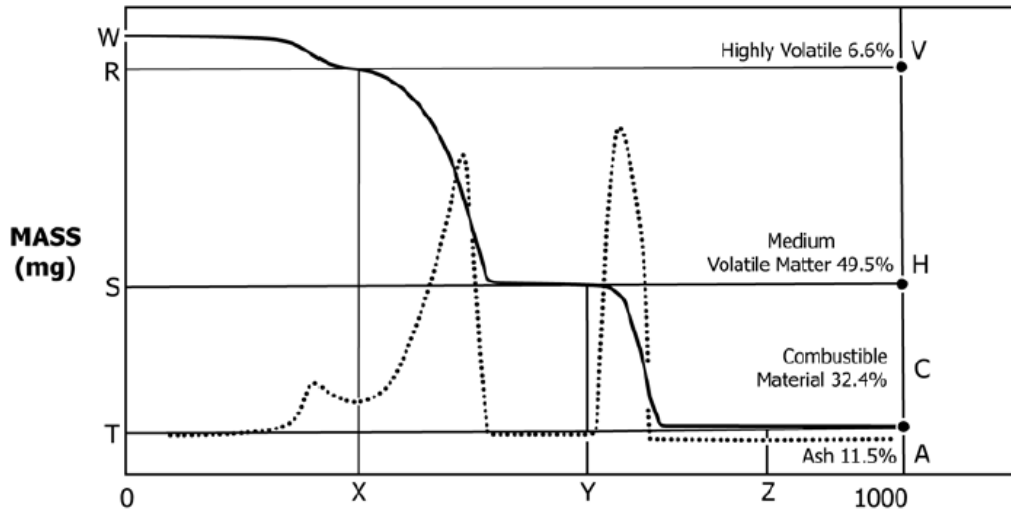


FIG. 1 Sample Thermogravimetric Curve

12.2.1 中等揮發性物質含量可以使用以下公式確定：

$$O = \frac{R - S}{W} \times 100\%$$

O = 中等揮發物含量，以接收為基準，%，

R = 在溫度 X 下測量的質量，(mg)，

S = 在溫度 Y 下測量的質量，(mg)，

W = 原始試樣質量，(mg)。

12.3 可燃材料含量由從溫度 Y 到溫度 Z 測量的質量損失表示（見圖 1）。該區域對應於由於碳氧化成二氧化碳而導致的質量損失。

12.3.1 可燃材料含量可按下列式計算：

$$C = \frac{S - T}{W} \times 100\%$$

C = 可燃材料含量，以接收為基準，（%），

S = 在溫度 Y 下測量的質量，(mg)，

T = 在溫度 Z 下測量的質量，(mg) 和

W = 原始試樣質量，(mg)。

12.4 釋放二氧化碳後剩餘的殘餘重量作為灰分。該組件在溫度 Z 下測量。該溫度不一定是最終溫度。表 1 中給出了溫度 Z 的建議值。

TABLE 1 Suggested Compositional Analysis Parameters

Material	Sample Size mg	Flow Rate mL/min ^A	Purge Time Min	Temperature			Heating Rate °C/min	Gas Switchover °C
				Initial	X	Y	Z ^B	
coal	20	50	5	ambient	110	900	900	10 to 150
elastomers	20	50	2	ambient	325	550	750	10
thermoplastics	20	50	2	ambient	200	600	750	10
lubricants	20	40 to 500	1	50	150	600	750	10 to 100
thermosets	20	50	2	ambient	200	550	750	10

^A May differ depending upon instrument design.

^B Z is not necessarily the final temperature.

12.4.1 某些材料的灰分可能會在高溫下緩慢氧化並隨後增重或減重。在此類材料中，必須在此類轉變之前選擇溫度 Z 的值。

12.4.2 灰分含量可按下列式計算：

$$A = \frac{T}{W} \times 100\%$$

A = 灰分含量，以接收為基準，(%)，

T = 在溫度 Z 下測量的質量，(mg) 和

W = 原始試樣質量。

注 3——通過檢查導數返回或接近基線的曲線區域，使用記錄的一階導數可能有助於定位 X、Y 和 Z 的值（見圖 1）。

注意 4——執行計算時，保留測量值中所有可用的小數位。將值四捨五入到適當的有效數字應該只出現在最終結果中。

13. 報告

13.1 報告應包括以下內容（見圖 2 和表 2）：

13.1.1 材料說明，包括製造商名稱和批號信息以及建議的化學成分（如已知），

13.1.2 分析前任何樣品預處理的描述，

13.1.3 熱重分析儀器的描述，包括（如適用）所用商業設備的品牌和型號。

13.1.4 測量各種部件的溫度範圍和各自的加熱速率，

13.1.5 吹掃氣體、流速和成分，

13.1.6 分析前吹掃時間，

13.1.7 測定次數，

13.1.8 高揮發分、中揮發分、可燃物質和灰分的重量百分比，和

13.1.9 熱曲線原圖（或複印件）。

13.1.10 使用的此測試方法的特定日期版本。

Sample:	Rubber, lot 63, approximately 30 % carbon fill
Pretreatment:	None
Apparatus:	TG (Model XX)
Temperature Range:	Ambient to 1000°C at 10°C/min
Purge Gas:	Ambient to 600°C-Nitrogen 99.99 % 600°C to 1000°C-Air, Zero Grade Flow-50 mL/min
Preanalysis Purge Time	10 min
Determinations:	Duplicate
Composition in Weight Percent	Highly Volatile 6.6 % Medium Volatile 49.5 % Combustible 32.4 % Ash 11.5 %

FIG. 2 Example Report

TABLE 2 Compositional Analysis Interlaboratory Test Parameters

Test Parameters by Material					
Material	Sample Mass ^A (mg)	Purge Gas Flow (mL/min)	Preanalysis Purge (min)		
Coal	20	50	1		
Lubricant	10	100	1		
Polyethylene	20	50	1		
Calcium Oxalate	10	50	1		
Test Parameters by Component					
Component	Start Temperature °C	Rate °C/min	Final Temperature °C	Hold (min)	Gas
Coal ^A					
Highly Volatile ^B	50	50	110 (X)	5	N ₂
Medium Volatile	110	100	950 (Y)	15	N ₂
Combustible	950	0	950	10	Air
Ash	950	0	950 (Z)	0	Air
Lubricant					
Highly Volatile	50	20	150 (X)	2	N ₂
Medium Volatile	150	100	650 (Y)	5	N ₂
Combustible	650	20	750	0	Air
Ash	750	0	750 (Z)	1	Air
Polyethylene					
Highly Volatile	Ambient	10	150 (X)	0	N ₂
Medium Volatile	150	10	600 (Y)	0	N ₂
Combustible	600	10	750	1	Air
Ash	750	10	800 (Z)	0	Air
Calcium Oxalate Monohydrate ^C					
Highly Volatile	Ambient	10	200 (X)	0	N ₂
Medium Volatile	200	10	600 (Y)	0	N ₂
Combustible	600	10	800	0	Air
Ash	800	10	800 (Z)	0	Air

A 可以使用較小的樣本量來避免儀器結垢。

B 煤按乾基 dry basis 測定，因此不會測量高揮發性組分。應在 110°C 下保持 5 分鐘後，測量初始質量。

如果進行直接百分比測量，請將天平重置為 100%。

溫度 (X) = 110°C，質量 (W) = 質量 (R)。

C 對於草酸鈣，組分的命名指的是質量損失平台而不是測試方法的定義。

TABLE 3 Precision Test Values

NOTE 1—Where: X = average component concentration in weight percent, r = repeatability interval as defined by Practice E691, and R = reproducibility interval as defined by Practice E691.

NOTE 2—Three materials are reported here on a dry basis, with no highly volatile component. Polyethylene is reported on a dry ash-free basis.

	X	r	R
Highly Volatile Matter, %			
calcium oxalate monohydrate ^A	11.6	0.3	0.5
Medium Volatile Matter, %			
high volatility bituminous coal	40.4	1.6	3.3
used diesel lubricating oil	96.7	0.7	1.1
carbon filled polyethylene	97.3	0.4	0.5
calcium oxalate monohydrate	18.1	0.5	0.6
Combustible Matter, %			
high volatility bituminous coal	53.6	1.3	2.8
used diesel lubricating oil	2.5	0.4	0.5
carbon filled polyethylene	2.7	0.4	0.5
calcium oxalate monohydrate	30.8	0.6	1.1
Ash, %			
high volatility bituminous coal	6.1	1.1	2.2
used diesel lubricating oil ^B	0.8	0.7	1.2
calcium oxalate monohydrate	39.5	1.3	1.3

A 儘管在一水合草酸鈣中測量的四種成分並未嚴格遵循該測試方法的定義，但它們的四個明確定義的質量損失平台提供了表明樣品性能良好的精確數據。

B 儘管在此測試方法的範圍之外，但包括潤滑油的灰分組分以表明測量低於 1% 的組分時預期的精度。

14. 精度和偏差

14.1 精密度——在該測試方法的實驗室間測試的基礎上，九個實驗室在兩天內對四種材料進行了測試，使用表 2 中的測試參數，得到表 3 中的測試結果。

注 5——表 3 中規定的精度值基於在該實驗室間測試中研究的四種特定材料。

這些精度值可能會因所分析的材料類型和所選的測試參數而異。

- 14.2 實驗室內的變異性可以使用重複性值 (r) 來描述，該值是通過將標準偏差乘以 2.8 獲得的。重複性值估計了 95% 的信賴區間。
- 14.3 實驗室間的變異性可以用標準偏差乘以 2.8 得到的再現性值 (R) 來描述。再現性值估計了 95% 的信賴區間。
- 14.4 對這些數據的解釋將產生每種材料和組件的單獨精度聲明，使用以下示例：不同實驗室對大約 2.5% 可燃材料的潤滑油的重複樣品獲得的兩個測試結果預計不會有大於 0.5% 的差異。
- 14.5 偏差——本測試方法的實驗室間測試沒有選擇參考材料；然而，使用規範 D3172 為煤提供數據以進行近似分析。此外，草酸鈣成分分析的結果可以與每個質量損失平台的計算理論值進行比較。表 4 總結了該測試方法的偏差。

15. 關鍵詞

- 15.1 灰分； 可燃材料； 成分； 成分分析； 高揮發性物質； 中等揮發性物質； 熱重法

TABLE 4 Summary of Bias

	Compositional Analysis, %	Proximate Analysis, %	Theoretical, %
Coal			
medium volatile matter	40.4	...	...
combustible material	53.6	...	...
ash	6.1	6.2	...
volatiles	...	40.4	...
fixed carbon	...	53.9	...
Calcium Oxalate Monohydrate			
highly volatile matter	11.6	...	...
medium volatile matter	18.1	...	...
combustible material	30.8	...	...
ash	39.5	...	39.2
carbon monoxide	...	...	18.9
carbon dioxide	...	...	29.7
water	...	...	12.2

ISO 11358-1997 Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1:

General principles

1. 範圍

- 1.1 本國際標準規定了使用熱重技術分析聚合物的一般條件。
- 1.2 適用於液體或固體。固體材料可以是丸粒、顆粒或粉末的形式。製造的形狀縮小到適當的試樣尺寸時也可以通過這種方法進行分析。
- 1.3 熱重法可用於確定聚合物分解的溫度和速率，同時測量它們所含的揮發性物質、添加劑和/或填料的量。
- 1.4 熱重測量可以以動態模式（在程序條件下質量隨溫度或時間變化）或等溫模式（在恆溫下質量隨時間變化）進行。

2. 規範參考

下列標準中的條款通過本標準的引用而成為本標準的條款。在出版時，所示版本是有效的。所有標準都可能會被修訂，鼓勵基於本國際標準達成協議的各方調查應用下列標準最新版本的可能性。IEC 和 ISO 的成員維護當前有效的國際標準的註冊。

ISO 291:—¹⁾, *Plastics — Standard atmospheres for conditioning and testing*.

3. 定義

- 3.1 熱重分析法(TG)：一種技術，其中測試樣品的質量作為溫度或時間的函數被測量，同時測試樣品經受控的溫度程序。
- 3.2 動態質量變化測定：一種獲得試樣質量隨溫度 T 變化記錄的技術，溫度 T 以程序設定的速率變化。
- 3.3 等溫質量變化測定：在恆溫 T 下獲得試樣質量隨時間 t 變化的記錄的技術。
- 3.4 TG 曲線：用熱重法繪製的曲線，以試樣的質量為縱坐標 (y 軸)，以溫度 T 或時間 t 為橫坐標 (x 軸)。
- 3.5 差示掃描量熱法 (DSC)：一種技術，在該技術中，當測試樣品和參考樣品以一個受控的溫度程序受熱，使其受溫度和/或時間的影響時，測量進入測試樣品和參考樣品的熱通量（功率）的差異。
- 3.6 差熱分析 (DTA)：當測試樣品和參考樣品經受控溫度程序時，將測試樣品和參考樣品之間的溫度差作為溫度和/或時間的函數被測量。
- 3.7 居里溫度：鐵磁材料從鐵磁態變為順磁態或反之的溫度。
- 3.8 樣品：用於代表整體的散裝材料或產品批次的一小部分或一部分。

- 3.9 試樣：從樣品中取出並用於進行試驗的完整產品或單件。對於散裝材料，例如丸劑、粉末和顆粒：從樣品中取出並用於進行測試的部分。

4. 原則

- 4.1 用受控的溫度程序以定速率加熱試樣，並測量作為溫度函數的質量變化。或者，將樣品保持在給定的恆定溫度下，並在給定的時間內測量質量隨時間的變化。
通常，引起試樣質量變化的反應是分解或氧化反應或組分的揮發。質量變化記錄為 TG 曲線。
- 4.2 作為溫度函數的材料質量變化和這種變化的程度是材料熱穩定性的指標。
因此，使用在相同測試條件下進行的測量，TG 數據可用於評估同一類聚合物的相對熱穩定性以及聚合物-聚合物或聚合物-添加劑間相互作用。
- 4.3 TG 數據可用於過程控制、過程開發和材料評估。長期熱穩定性是服務和環境條件的複雜函數。TG 數據本身並不能描述聚合物的長期熱穩定性。

5. 設備

基本設備組件包括以下內容：

- 5.1 零位或偏轉類型的熱天平。當試樣的質量小於 50mg 時，熱天平應能以 $\pm 0.020\text{mg}$ 的精度測量質量。熱天平的結構應使氣體在試樣周圍流動，並允許以恆定速率傳熱。
- 5.2 具有低熱質量外殼的爐子，以允許在環境溫度至約 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內快速或緩慢加熱和冷卻（通常至少 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）
- 5.3 溫度傳感器，能夠測量試樣的溫度。它應盡可能靠近試樣。
- 5.4 溫度編程器，能夠在預定溫度範圍內提供線性掃描速率。
- 5.5 記錄裝置，能夠以說明質量損失與溫度或時間之間關係的方式記錄試樣質量和溫度和/或時間。X-Y 記錄儀可適用於此目的。
- 5.6 試樣架，其形狀和尺寸足以承載至少 5mg 的質量，並且由能夠承受所用最高溫度的材料製成。
- 5.7 吹掃氣體：乾燥空氣或氧氣（氧化條件）或合適的惰性氣體，其氧含量為 0.001% (V/V) 或更少（非氧化條件）。在任一情況下，吹掃氣體的水含量應小於 0.001% (m/m)。
- 5.8 流量計，能夠測量 $50\text{ ml}/\text{min}$ 至 $150\text{ ml}/\text{min}$ 的氣體流速。
- 5.9 天平，能夠以 0.01 毫克的精度測量樣品的初始質量。

6. 試樣準備

試樣可以是液體或固體。固體可以是粉末、丸粒、顆粒或切片的形式。對於成品，試樣應採用通常在使用中的形式。

6.1 成品試樣

將試樣切割成適合試樣架的尺寸。切片機或剃須刀片適用於此目的。

注：試樣的尺寸和形狀通常取決於樣品架。表面積會影響整體結果。例如，在比較具有相同質量的大表面積試樣和較小表面積試樣時，較小表面積試樣通常以較慢的速率變化。

6.2 試樣調節

除非另有規定，試樣應在測量前按照 ISO 291 在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $(50 \pm 5)\%$ 下進行調節，或通過相關方之間協議規定的任何其他方法進行調節。

6.3 試樣質量

試樣的質量應大於 10 mg，除非只有少量材料可用。

7. 校正

7.1 質量校正

沒有任何氣流通過熱天平（為了防止浮力和/或對流造成的任何干擾，請按如下方式校準熱天平，使用 10 毫克至 100 毫克範圍內的校準砝碼：將熱天平調零。將校準砝碼放在熱天平上並測量相應的質量變化。如有必要，調整熱天平，使測量的質量等於校準砝碼的質量。

7.2 溫度校正

放置溫度傳感器，通常是熱電偶，以提供最準確的試樣溫度讀數。每個儀器的這個位置可能不同。

使用與實際測定中使用的相同的氣體狀態、氣體流速和加熱速率進行溫度校準（見第 8 節）。

如果單獨使用熱天平，請使用以下程序：

- a) 從包含 GM761 的五個標準中選擇兩個或多個標準參考材料，選擇居里溫度接近待檢查溫度範圍的參考材料。如果可能，選擇參考材料時，要檢查的溫度範圍介於其中兩個的居里溫度之間。
- b) 以與實際測定中使用的相同的加熱速率開始加熱，並根據居里溫度轉變的起始溫度 T_A 、中點溫度 T_C 和結束溫度 T_B 進行校準。

注意— GM761 被國際熱分析聯合會 (ICTA) 和美國國家標準與技術研究所

(NIST) 指定為一系列居里（磁轉變）溫度標準（見附件 A）。

99.99% 或更高純度的鎳也可用於校準。

如果熱天平與 DSC 或 DTA 檢測器結合使用，建議使用為 DSC 或 DTA 校準開發的標準參考材料（NIST 或 ICTA）對熱天平進行溫度校準。有關一些標準校準材料的列表，請參見附錄 A。

注意

- a) 標準參考材料的熔點定義為外推基線的截距和曲線拐點（所謂的起始溫度）處吸熱斜率的切線。
- b) 校準是獲得可靠熱重數據的最關鍵階段；溫度傳感器、樣品幾何形狀和氣氛類型（包括氣體流速）之間的關係將影響測量系統的校準。
- c) 質量損失的速度取決於試樣的氧化速度，因此部分取決於它所暴露的大氣和氣流速度。因此，在校準中使用與實際測定中相同的氣氛和氣體流速是很重要的。

8. 程序

該程序必須適應所使用的儀器和測試條件。可以使用兩種模式：溫度掃描（見 8.1）和等溫（見 8.2）。

注意 -- 當氣流運行時，熱天平中會發生浮力和對流的變化。即使質量沒有實際變化，也會觀察到明顯的質量變化，從而降低了質量測量的準確度。建議在沒有試樣的情況下以與實際測試相同的加熱速率和氣體流速進行初步運行，以觀察質量的明顯變化。質量測量的精度不能優於從初步測試中獲得的精度。

8.1 溫度掃描模式

8.1.1 試樣稱量

8.1.2 調整熱天平的零點

8.1.3 將裝有試樣的樣品架放在熱天平上。選擇氣流速率，啟動氣流並記錄初始質量，除非以下段落適用：

對於在嚴格惰性氣氛下的研究，要么用真空泵抽空熱天平，然後填充惰性氣

體，要么在記錄質量之前用高流速的惰性氣體長時間沖洗。

8.1.4 設置要遵循的溫度程序，如果適用，應按照參考標準的規定。

該程序應包括初始和最終溫度、這些溫度下的等溫水平以及程序溫度之間的加熱速率。

8.1.5 啟動溫度程序並記錄熱重曲線。

注意：在測定過程中可以更換氣體。在這種情況下，必須使用相同的流速。

此外，建議使用密度相似的氣體，以獲得相似的浮力效果。如果不能使用類似密度的氣體，則可能需要進行浮力修正。

8.2 等溫模式

執行 8.1.1、8.1.2 和 8.1.3 中規定的操作。然後啟動儀器，以最大加熱速率（例如 100 °C/min 或更高）運行，以便盡快達到指定溫度。

注意：在測定過程中可以更換氣體。在這種情況下，必須使用相同的流速 -

此外，建議使用密度相似的氣體以獲得相似的浮力效果。如果不能使用類似密度的氣體，則可能需要進行浮力修正。

9. 結果的表示

9.1 以質量變化或質量變化百分比隨時間或溫度曲線的形式呈現獲得的熱重數據。

使用以下程序從 TG 曲線確定特定溫度和質量：

9.2 根據曲線確定最大質量 $m_{\max}$ （典型曲線如圖 1 所示）。

使用下式計算質量增益 M_G ，以百分比表示

$$M_G = \frac{m_{\max} - m_s}{m_s} \times 100$$

$m_{\max}$ 是最大質量，單位為mg；

m_s 是加熱前的質量，單位為mg。

9.3 在單階段質量減少的情況下確定質量損失（見圖 2）

從 TG 曲線，求點 A、B 和 C，其中

A 是起點——起始質量線與 TG 曲線在最大梯度點的切線的交點；

B 是終點——最終質量線與 TG 曲線在最大梯度點的切線的交點；

C 是中點——TG 曲線與在 A 和 B 之間的中點處平行於 x 軸繪製的線的交點。

確定質量 m_s 和 m_f 以及對應於 A、B 和 C 點的溫度 T_A , T_B 和 T_C 。

使用下式計算質量損失 M_L ，以百分比表示

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \times 100$$

m_f 是最終溫度下的質量，單位為mg；

m_s 是加熱前的質量，單位為mg。

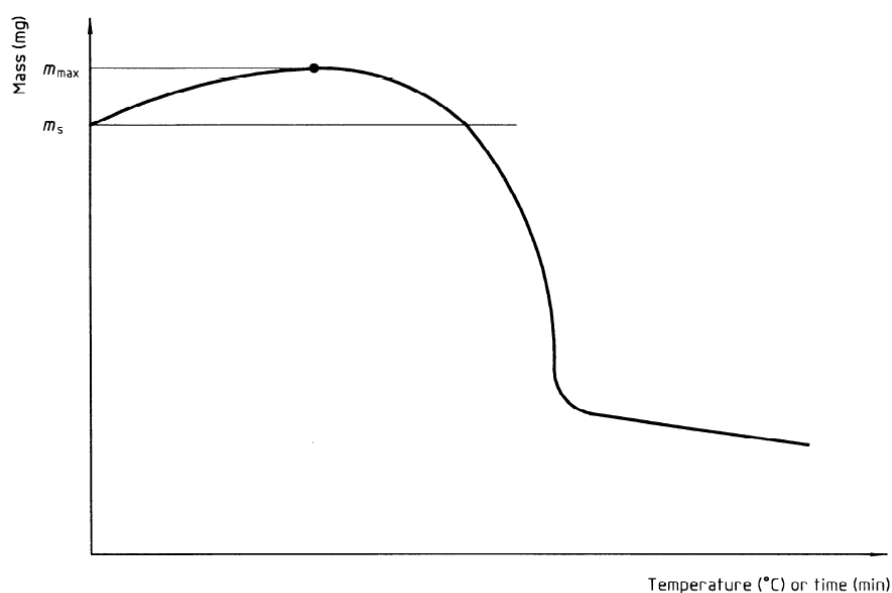


Figure 1 — Example of a TG curve showing an increase in mass

9.4 多階段質量減少情況下質量損失的確定（見圖 3）

確定點 A_1 B_1 C_1 A_2 B_2 C_2 等等(如果這裡有兩個以上的階段時)，如 9.3 中所述。

對應這些點，確定質量 m_s m_i m_f 和溫度 T_{A1} T_{B1} T_{C1} T_{A2} T_{B2} T_{C2} 等等。

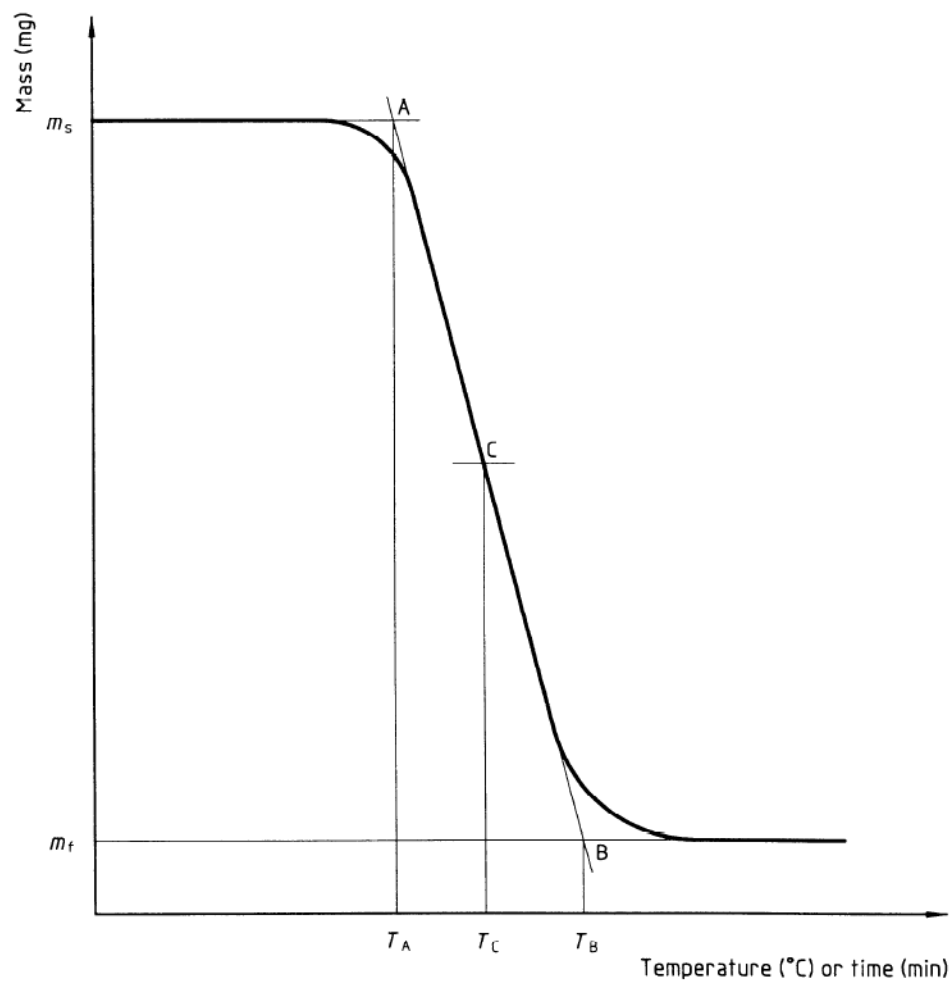


Figure 2 — Example of a TG curve showing a single-stage decrease in mass

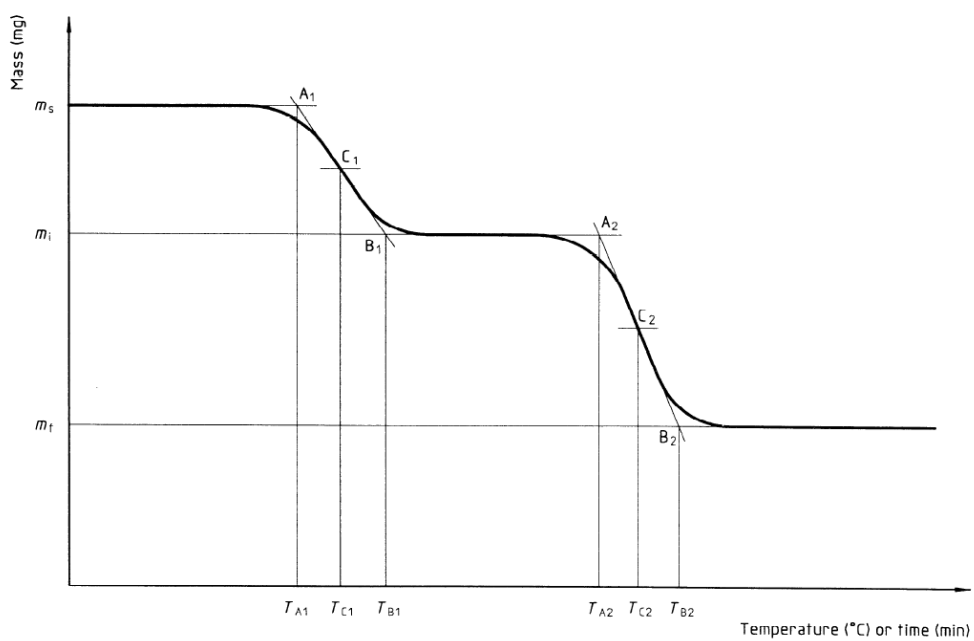


Figure 3 — Example of a TG curve showing a multi-stage decrease in mass

如果 TG 曲線在初級和次級之間的曲線部分未顯示恆定質量（見圖 4），則該部分曲線在最小梯度點處的切線與切線的交點 曲線在最大梯度點處的第一階段部分應取為端點 B₁，並取該最小梯度切線與曲線第二階段部分的最大梯度切線的交點 作為起點A₂。 質量 m_i 應取為m_{B1} 和 m_{A2} 之間的中點

計算第一個損失的質量 M_{L1}，以百分比表示，使用等式

$$M_{L1} = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100$$

m_i，是質量，以毫克為單位，在第一結束溫度下

m_s，是加熱前的質量，以毫克為單位。

使用等式計算質量 M_{L2} 的第二個損失，以百分比表示

$$M_{L2} = \frac{m_i - m_f}{m_s} \times 100$$

m_i 是在第二個起始溫度下的質量，單位為毫克

m_f 是第二個最終溫度下的質量，單位為毫克

m_s 是加熱前的質量，單位為毫克

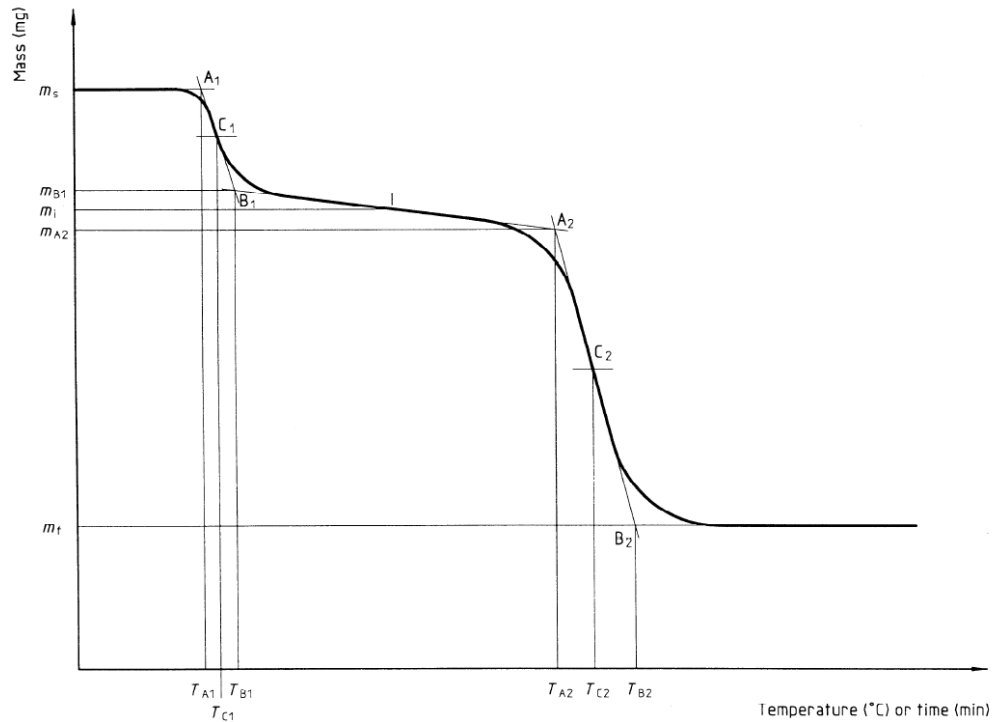


Figure 4 — Example of a TG curve showing a multi-stage decrease in mass where constant mass is not reached between reactions

9.5 殘留量測定

使用等式計算殘留物的質量 R ，以百分比表示

$$R = \frac{m_f}{m_s} \times 100$$

m_f 在最後的結束溫度下的質量，單位為毫克

m_s 加熱前的質量，單位為毫克

10. 測試報告

測試報告應包括以下信息：

- 對本國際標準的引用；
- 完整識別所分析材料所需的所有細節；
- 試樣的形狀和尺寸（如適用）；
- 試樣的質量；
- 試驗前試樣調節的細節；
- 使用的熱天平類型；
- 試樣架尺寸和結構材料；
- 所用溫度傳感器的類型和位置（樣品架內部或外部）；

- i) 使用的氣氛和氣體流速；
- j) 使用的升溫速率（程序加熱）或等溫溫度；
- k) 用於溫度校準的標準參考物質；
- l) 在 9.2、9.3 和 9.4 中計算的質量增加和/或質量損失；
- m) 9.5 中計算的殘留量；
- n) 在 9.3 和 9.4 中確定的質量變化溫度；
- o) 關於設備、測試條件或試樣行為的任何觀察；
- p) 測試數據

Annex A (informative)

Standard reference materials for calibration purposes

Table A.1 — Magnetic-transition NIST GM761 reference materials used for simple TG instrument and combined instrument

Values in degrees Celsius

Reference material	T_A	T_C	T_B
Permanorm 3	253	259	267
Nickel	351	353	355
Mumetal	378	382	386
Permanorm 5	451	455	458
Trafoperm	749	750	751

NOTE — NIST is the US National Institute of Standards and Technology.

Table A.2 — Transition or melting temperatures and enthalpies of fusion for various reference materials used for instruments combined with DSC or DTA

Reference material	Transition or melting point (equilibrium temp.) °C	Enthalpy of fusion J·g ⁻¹	NIST reference number
Cyclohexane (transition)	– 83 ¹⁾		NIST GM757
Mercury (melting)	– 38,9	11,47	NIST SRM2225
1,2-Dichloroethane (melting)	– 32 ¹⁾		NIST GM757
Cyclohexane (melting)	7 ¹⁾		NIST GM757
Phenyl ether (melting)	30 ¹⁾		NIST GM757
<i>o</i> -Terphenyl (melting)	58 ¹⁾		NIST GM757
Biphenyl (melting)	69,2	120,2	NIST SRM2222
Potassium nitrate (transition)	127,7		NIST GM758
Indium (melting)	157	28,42	NIST GM758
Potassium perchlorate (transition)	299,5		NIST GM758, GM759
Tin (melting)	231,9	60,22	NIST SRM2220, GM758
Lead (melting)	327,5	23,16	
Zinc (melting)	419,6	107,38	NIST SRM2221a
Silver sulfate (transition)	430		NIST GM758, GM759
Quartz (transition)	573		NIST GM759, GM760
Potassium sulfate (transition)	583		NIST GM759, GM760
Potassium chromate (transition)	665		NIST GM759, GM760
Barium carbonate (transition)	810		NIST GM760
Strontium carbonate (transition)	925		NIST GM760

1) Peak temperature.

NOTE — NIST is the US National Institute of Standards and Technology.