

Technical Note テクニカルノート

No.AKTS-19/1 2025-05-02

Title: iso-aging ARCデータとDSC(4K/min) によるTMRad24hの解析



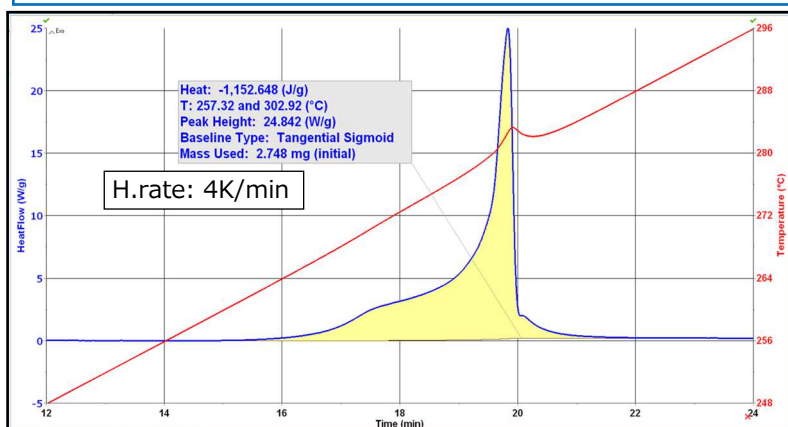
このテクニカル・ノートの目的は ARCデータとDSCデータの2測定データからTMRad24hとSADTなどを解析手法を説明することです。

技術資料として“iso-aging ARCデータとDSC(4K/min)によるTMRad24hの解析”の解析マニュアル(PPTファイル)があります。これも併せて参照してください。

ARCの製造メーカーが提供する解析手法は、**反応次数を仮定してTMRを算出します。*1**

DSC-ARCは2種類の測定データを使うことにより、反応次数は仮定しないで、2つの測定データから反応式を $(1-\alpha)^n a^m$ としてARC曲線とDSC曲線のFitting計算によりn,mを求めます。反応次数を $n = 1$ と仮定する場合でも、m次項を予測することになります。一方、反応率0～100%までの活性化エネルギー ΔE 値と前指数因子を、0.01%刻みで算出しています。

Fig_01 : DSC 4K/minによる高エネルギー物質の熱分解反応

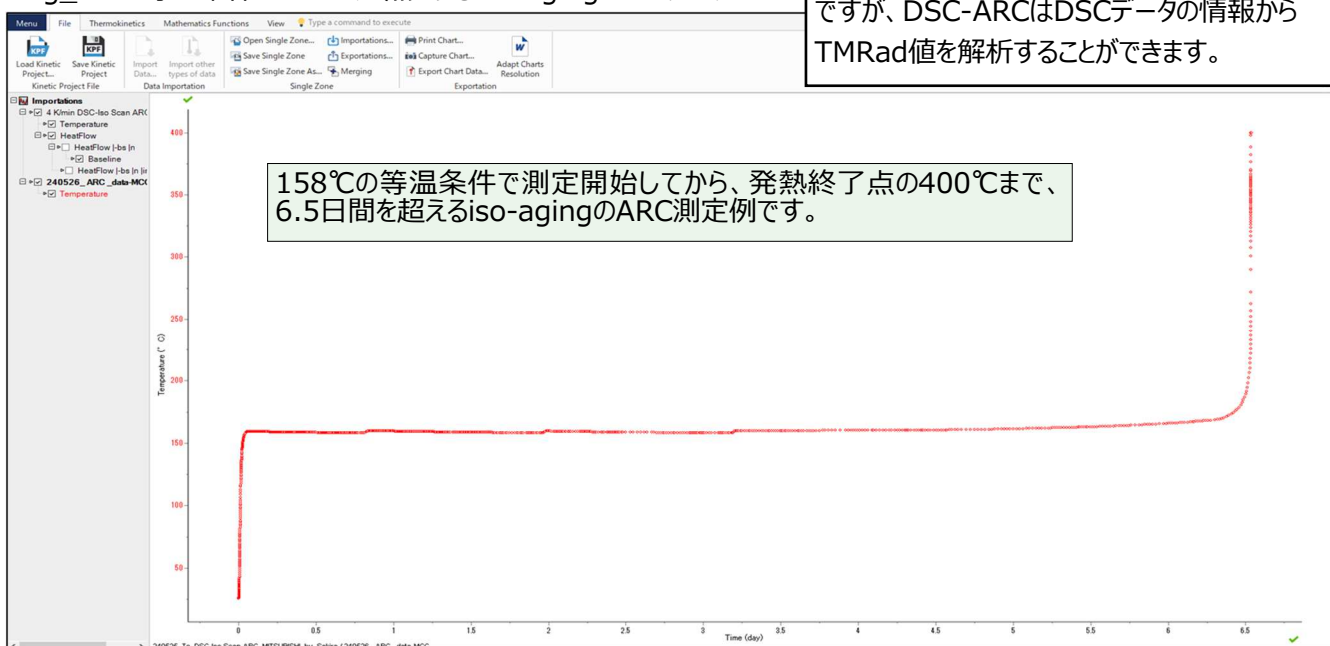


Fig_01の測定データは試料重量2.348mg 発熱量は1,152J/gを示しています。

Fig_02の測定データはiso-agingモードのARCデータであり、等温条件158℃に設定してスタートして、3.2days後に断熱温度上昇を開始し、6.5day s 最終到達温度400数℃を超えて測定が終了する。ARC測定では測定試料重量と比熱、ARC用耐圧容器の重量と材質の比熱から熱慣性係数 ϕ が定義されます。**しかしDSC-ARCソフトウェアで解析する場合試料重量と熱慣性係数 ϕ を必要としません。**

ARCデータからTMRad24hなどを求める場合は ϕ 値 = 1のARCデータに補正することが必須ですが、DSC-ARCはDSCデータの情報からTMRad値を解析することができます。

Fig_02: 等温条件158℃を起点とするiso-aging ARCデータ

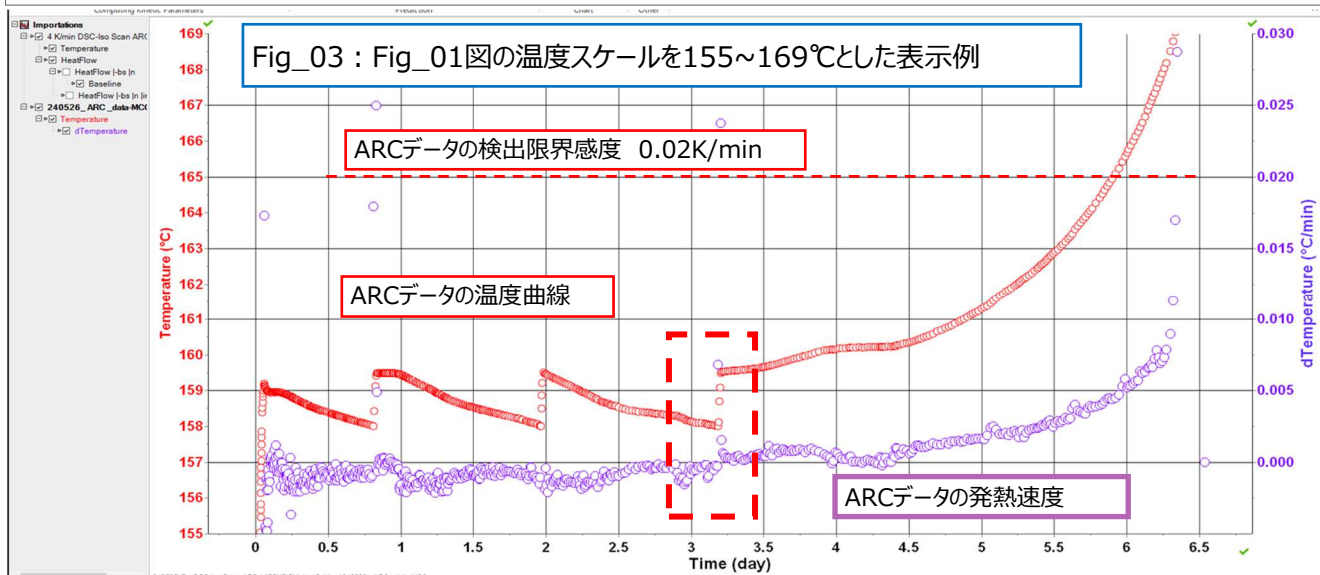


ARCデータを解析するには熱慣性係数と試料重量が必須というのが一般常識ですが、DSC-ARCソフトウェアはこれらの**情報なし**でARCデータ曲線から解析します。

Technical Note テクニカルノート

No.AKTS-19/2 2025-05-02

Title: iso-aging ARCデータとDSC(4K/min) によるTMRad24hの解析



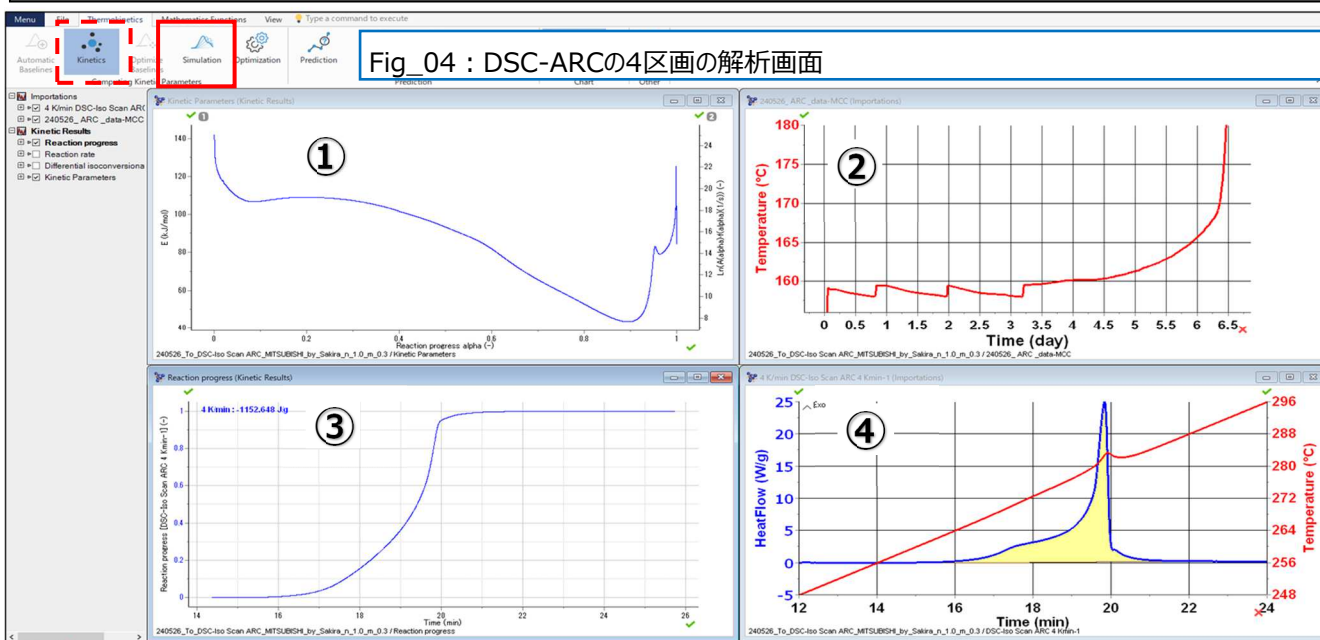
Fig_03はARCデータが159.0℃を起点とするiso_aging状態から断熱温度上昇を開始する初期の状態を表示しています。赤破線枠内の温度が159.5℃が断熱温度上昇開始点です。測定開始から3.2daysまで3回の温度制御を繰り返してから断熱追跡モードになります。紫色曲線は1目盛り0.005K/minの温度上昇速度を示し、3.2daysで159.5℃の発熱開始点温度での発熱速度は0.001K/minになっています。Heat-Wait-Searchモードでは発熱速度の検出感度は0.02K/minですが、iso-agingモードでの検出感度が5倍程度、高く、0.005K/minに近いことがわかります。

DSCデータはFig_01のようにピーク積分をしておきます。次にARCデータを読み込んでARC曲線を表示させます。

Fig_04の赤破線枠のKineticsをクリックすると、DSCデータから ④の総発熱量(J/g) ③の反応率曲線を算出し、ARCデータからは ②ARC温度曲線 および①反応速度論パラメータ（この時点では暫定的なパラメータ値）です。

4区画の操作画面で①：反応速度論パラメータ ΔE (活性化エネルギー)とA（前指数因子）②：ARCデータ温度曲線
③：DSCピーク積分曲線 ④：DSC昇温データとなっています。4区画表示ですが、各区画から全画面への切り替えが可能です。

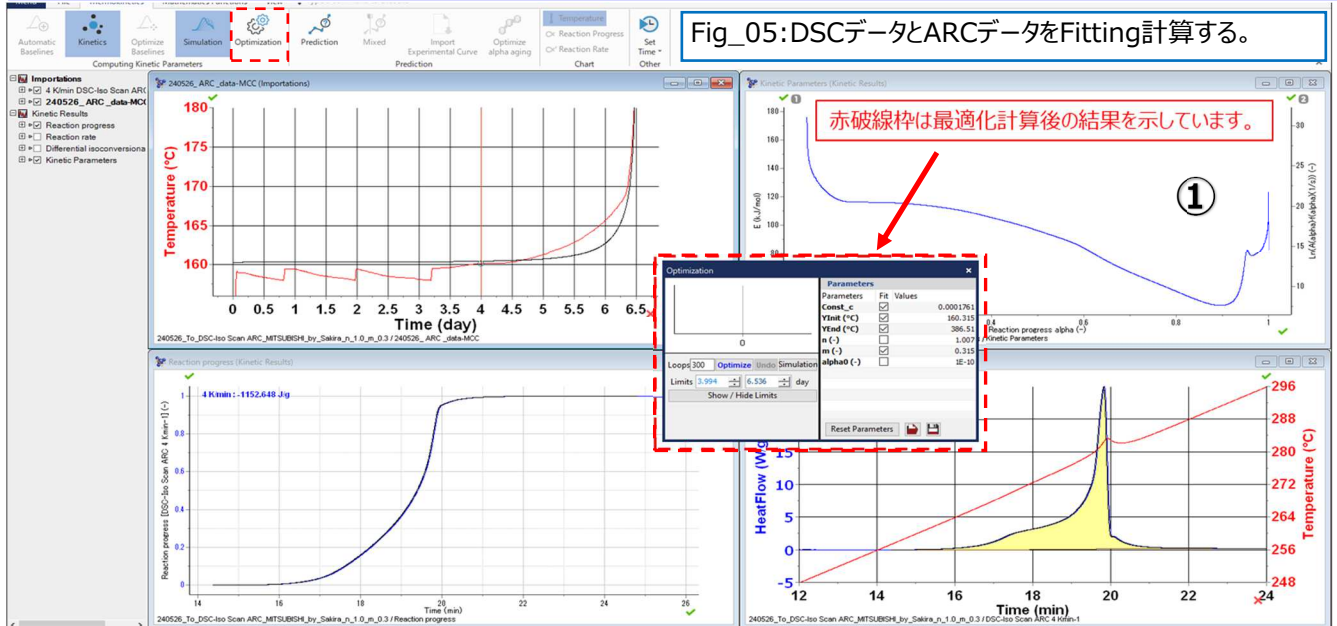
次ステップはARC曲線の断熱温度上昇開始点と温度上昇終了点を定義します。この操作を行うには、Kineticsコマンドの右側の赤線枠のコマンドSimulationをクリックします。初めての解析では画面上、変化はありませんが始点・終点を定義するために必要なコマンドです。



Technical Note テクニカルノート

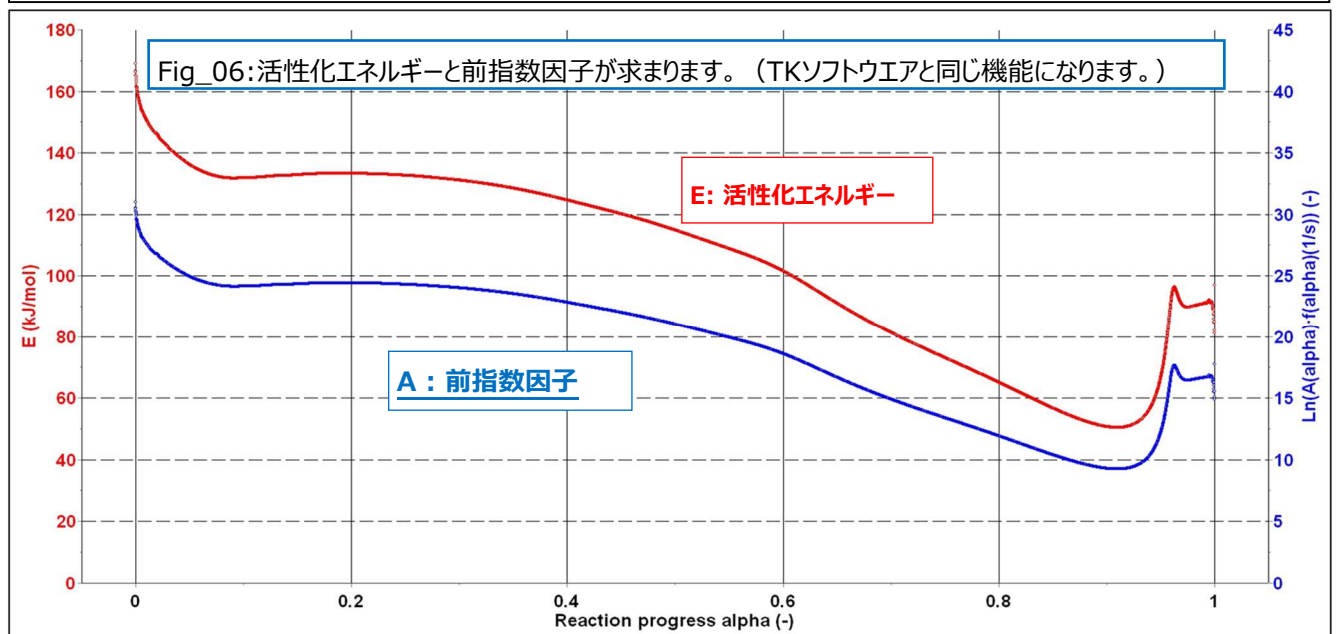
No.AKTS-19/3 2025-05-02

Title: iso-aging ARCデータとDSC(4K/min) によるTMRad24hの解析

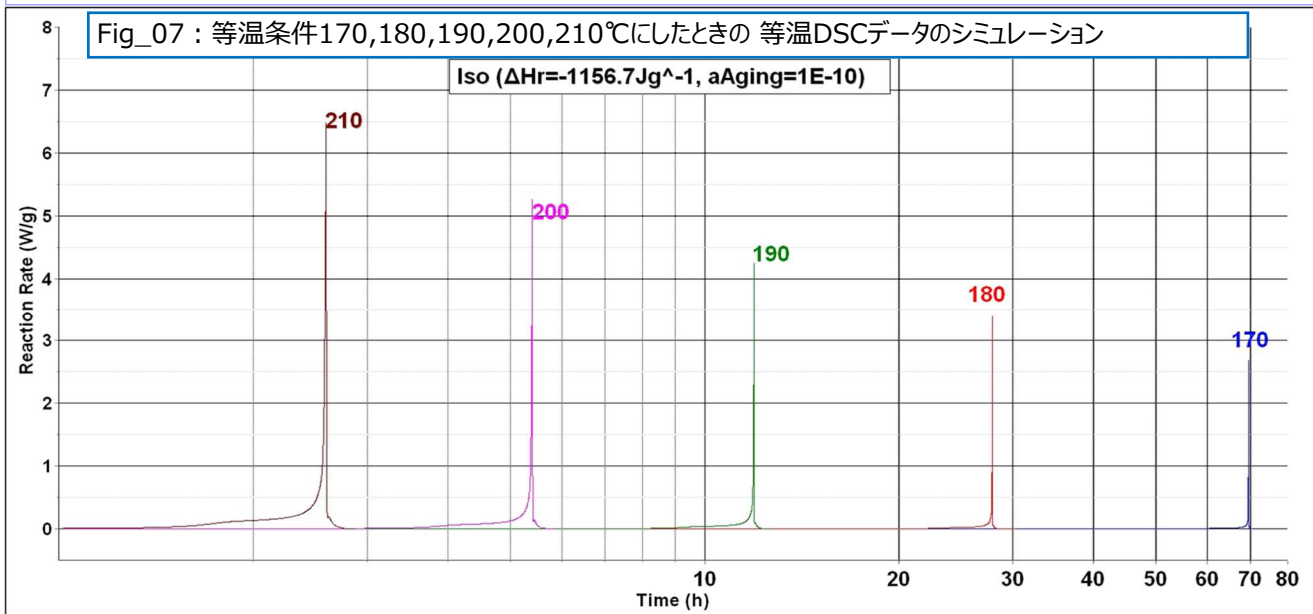


Fig_05：赤破線枠のOptimizationをクリックすると下記の画面に変わります。②のARCデータの発熱開始点(3.9day)と終了点(6.5day)を定義しています。また中央の赤破線枠は最適化計算後に n次項=1.007, m項=0.315と定義されています。 m項=0.315 はこの測定サンプルに加速度的な反応を有し、自触媒反応があることを示しています。ARCではTMRad値を推定する場合、反応式を1次反応、あるいは0次反応のいずれかを仮定して、TMRad24hの温度を推定します。0次式、1次式を仮定するのは解析者の判断によります。DSC-ARCソフトウェアでは反応式を $(1-\alpha)^n a^m$ と仮定する一方、解析開始時にn次項を1と仮定し、加速反応を示すm次項を解析するようにしています。このm次項はARCデータとDSCデータをFitting計算をするときに求められます。またm次項を求めてから、n次項をunknownと仮定して、n次項を予測することも可能です。Fitting計算の解析プロセスについては、ARC-DSCの操作マニュアル01をHPの取扱説明書お参照してください。

Fig_06は上記のFitting計算プロセスで、活性化エネルギーと前指数因子の反応速度論パラメータも同時に解析されます。このパラメータがTSソフトウェアに読み込まれて、TMRadやSADTの予測解析が可能になります。



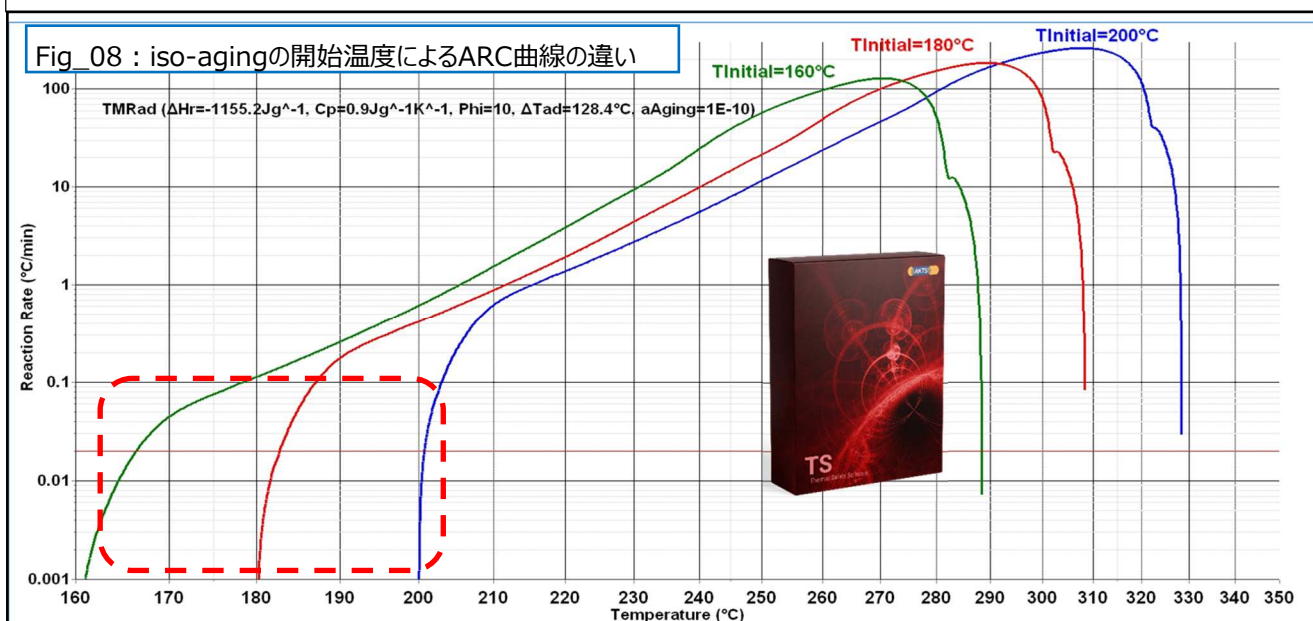
Title: iso-aging ARCデータとDSC(4K/min) によるTMRad24hの解析



Fig_08はFig_06で得られた反応速度論パラメータ(ΔE と A)を使って、測定試料を等温条件170℃~210℃設定したときDSCデータのシミュレーションです。自触媒反応に特有の誘導時間が環境温度(等温条件)に依存していることを示しています。

Fig_05で示しているように最適化計算後に **n次項=1.007, m項=0.315と定義されています**。この $m=0.315$ が加速反応を示し、自触媒反応があることが予測できます。Fig_06は予測データですが、例えばこの測定試料を等温条件190℃に設定して、実測したときの誘導時間が11hとシミュレーション結果と同じ値が得られたとすれば、DSC-ARCによる解析結果のバリデーションが可能です。

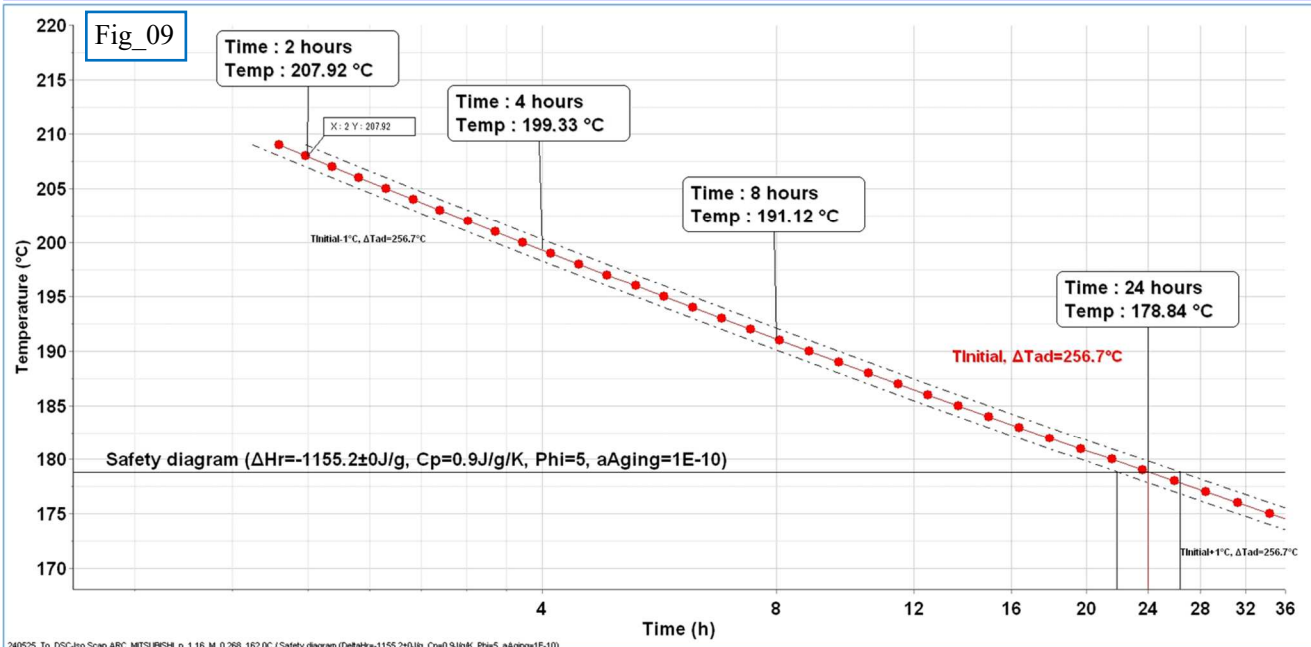
Fig_09はARCでiso-aging測定を行うとき、160℃,180℃,200℃に設定したときのARCデータのシミュレーション・データです。赤破線枠の縦軸の発熱速度0.01~0.1K/minの範囲でARC曲線が急激に立ち上がる状態が自触媒反応の特有な温度曲線です。昇温速度が急激に見えますが、時間軸スケールで表示させると、実際には非常に超低速度で温度上昇していることがわかります。



この応用事例をDSC-ARCの操作マニュアルとして使えるように再編集したパワーポイントファイル（28ページ）があります。

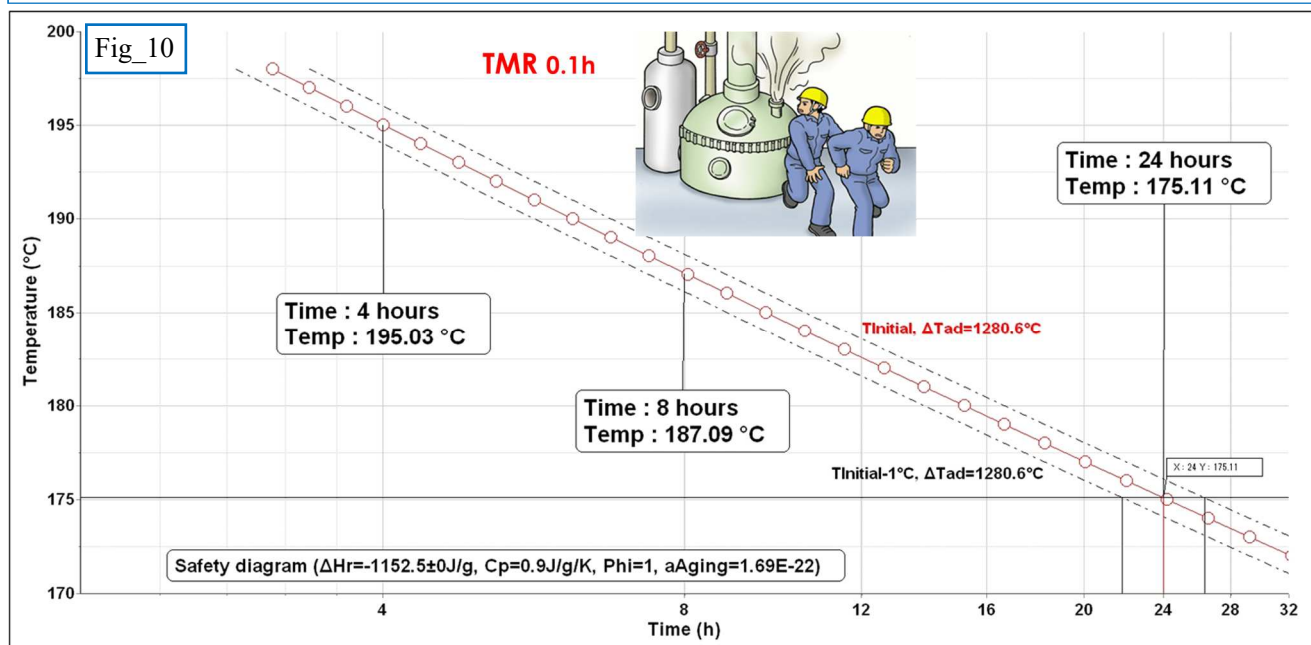
必要な方はinfo@palmetrics.co.jpまでご請求してください。メールに添付してお送りします。

Title: iso-aging ARCデータとDSC(4K/min) によるTMRad24hの解析



TMRad24hを予測する場合、Thermal_Safety(TS)のはSafety_Diagram機能を使います。反応速度論パラメータはDSC-ARCから自動的にTSソフトウェアに読み込まれます。TMRadを予測するための設定条件は ①Iso-aging時の断熱温度上昇の開始点温度 ②ARC測定するときの熱慣性ファクタ (Phi値) です。Fig_09の事例では①は180℃, ②はPhi値 = 5.0 (疑似断熱状態) に設定して24時間後に最大発熱速度となる24時間前の初期温度が178.84℃と予測されました。

実際にTMRad24hを予測するときは②のphi値 = 1.0とすべきです。Fig_10がPhi値が1.0の場合のシミュレーションです。Phi値 = 1はARCの耐圧容器の熱容量をゼロと仮定しており、完全断熱状態に於けるTMRad24hが175.11℃と予測されました。この測定試料 (1155J/g・K) ではphi = 1とPhi = 5の大きな違いがあってもTMRad24hの値が3.7℃程度であることがわかります。



ARCデータを解析するには熱慣性係数と試料重量が必須というのが一般常識ですが、DSC-ARCソフトウェアはこれらの情報なしでARCデータ曲線から解析しています。