

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/1 2023-06-15

Title: AKTS/TK・TSの予測結果が実測値と一致しない! 対策は?

テクニカルノートのタイトルとしては使いたくないテーマです。残念ながらAKTSユーザからこのような問い合わせは少なからずあります。代表的な事例はFig_01のような現象です。

緑色曲線は0.5,1,2,4K/minの4個のDSCデータからAKTS/Thermokineticにより活性化エネルギーと前指数因子を求め、80℃の等温条件における発熱反応を予測したものです。

実際に80℃等温条件では青色曲線のように発熱開始が12時間以降となり発熱ピークも緩やかなものになっています。

実測データと比較するとAKTSの反応速度論解析の予測結果がよりこの場合は安全サイドになっています。

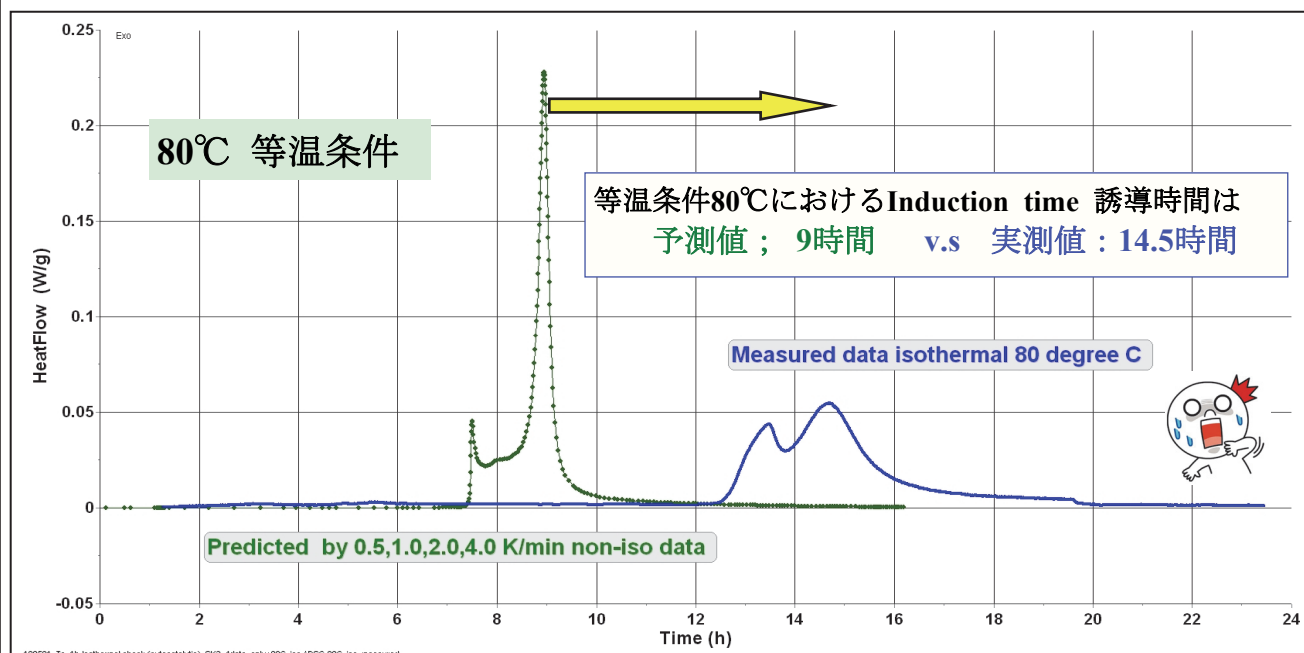
熱測定 43 (1) 2016 解説 “化学プロセス安全管理のための熱測定”の3.3 モデルシミュレーションでは有機化酸化物CHPについてC80 (SETARAM) の昇温測定データにより解析した反応予測結果とC80およびTAM (TA_instruments) による等温測定データと比較した結果が報告されています。この報文によればThermokineticsの解析予測結果はCHPの分解反応が完了するまでの時間は実測値よりも長期にわたる結果となりました。つまり危険サイド側に予測したことになりました。

ただしこの文献には“比較的低い昇温速度で得られたデータを導入した場合に実測値に近い予測がされることが分かった。”とあり、正確な予測をするためのヒントになっています。

<http://www.netsu.org/JSTANetsuSokutei/pdfs/43/43-1-19.pdf>

AKTSはこうした現象は自触媒反応物質の測定・解析の場合に生じることから、その対策としてDSCや熱量計の昇温データは**0.5K/min**以下の低い昇温速度あるいは“昇温速度_0K/min_コンセプト”すなわち等温条件データを推奨しています。

Fig_01: 昇温測定データから推定される80℃等温条件の予測データと実測測定データの比



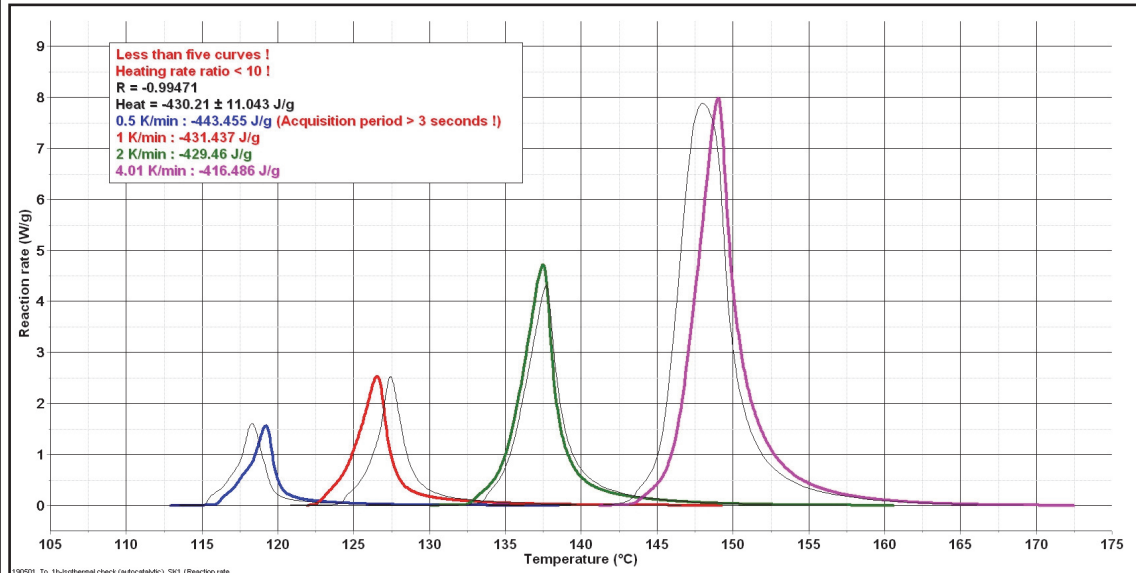
こうした事例は前述のCHP有機化酸化物のような自触媒反応の特性を示す場合に多く見受けられます。

解析精度の向上させる解決策は一口に言えば、Fig_01で得られた80℃の等温測定データ（昇温速度0K/min）のように等温データを1点追、加測定することです。

テクニカルノートNo.AKTS_05とAKTS_06は2019年当時にAKTSと一緒に開催したセミナーの要旨をまとめたものです。AKTSソフトウェアの最も基本的な機能を紹介しています。HPの更新と事務所の移転に伴い、内容の一部を再編集して再発行しました。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/2 2023-06-15

Fig_02 : 異なる昇温速度の4_dataから発熱ピークを積分して測定データを最適化します。



AKTSが推奨するDSC測定条件の昇温速度は一般論としては0.5,1,2,4,8K/minの5段階です。

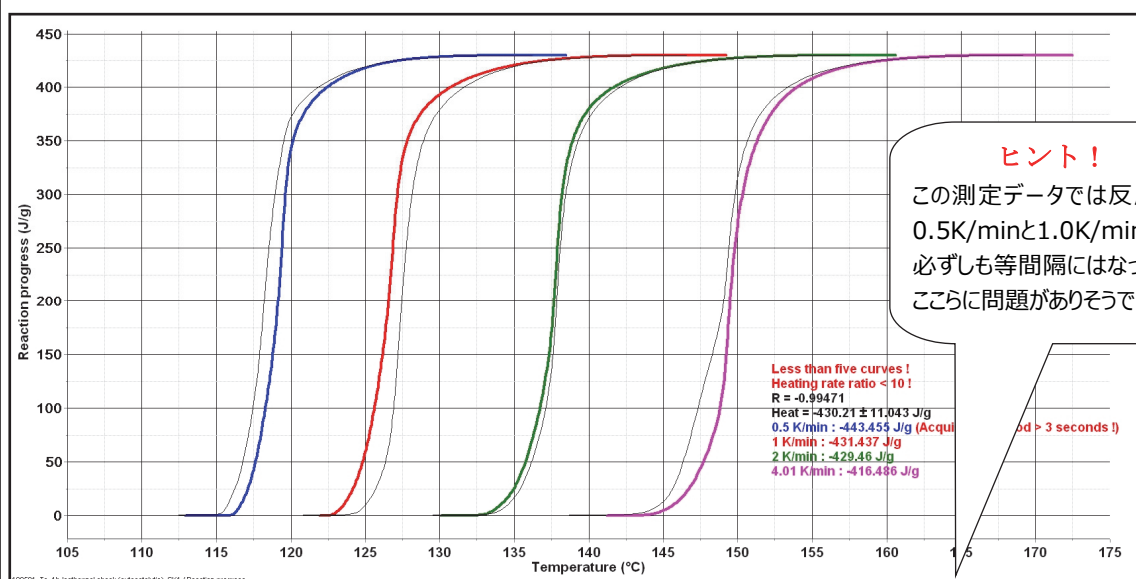
遅い昇温速度 (例0.25K/min) と早い昇温速度 (4K/min) の比が $4/0.25 = 16$ 少なくとも10倍 (1桁) あること。

結論を先に言えば、前ページの解決策“昇温速度_0K/min_コンセプト”の意味は 0K/min~8K/minはその比率が10倍ではなく、無限大の比率になり、観測データの昇温速度のWindow幅が10倍から無限大幅になることを意味します。これが解決策の1つです。

発熱量が大きな高エネルギー物質は8K/minでも大きすぎることがあります。そのため場合によっては0.25,0.50,、2,4K/minが推奨条件となります。一般的に日本国内で良く使われている10,20K/minの測定データは解析精度を重要視するなら避けたいものです。

Fig_01の測定データは0.5,1,2,4K/minです。発熱量は430J/g また発熱速度は8mW/mg(4K/min時)です。

青赤緑ピンク色曲線は実測データであり、そこに周囲にある灰色曲線は、反応速度論的な見方でデータを最適化した場合の予測曲線です。灰色曲線が色曲線に重なるほど解析精度が高いこととなります。



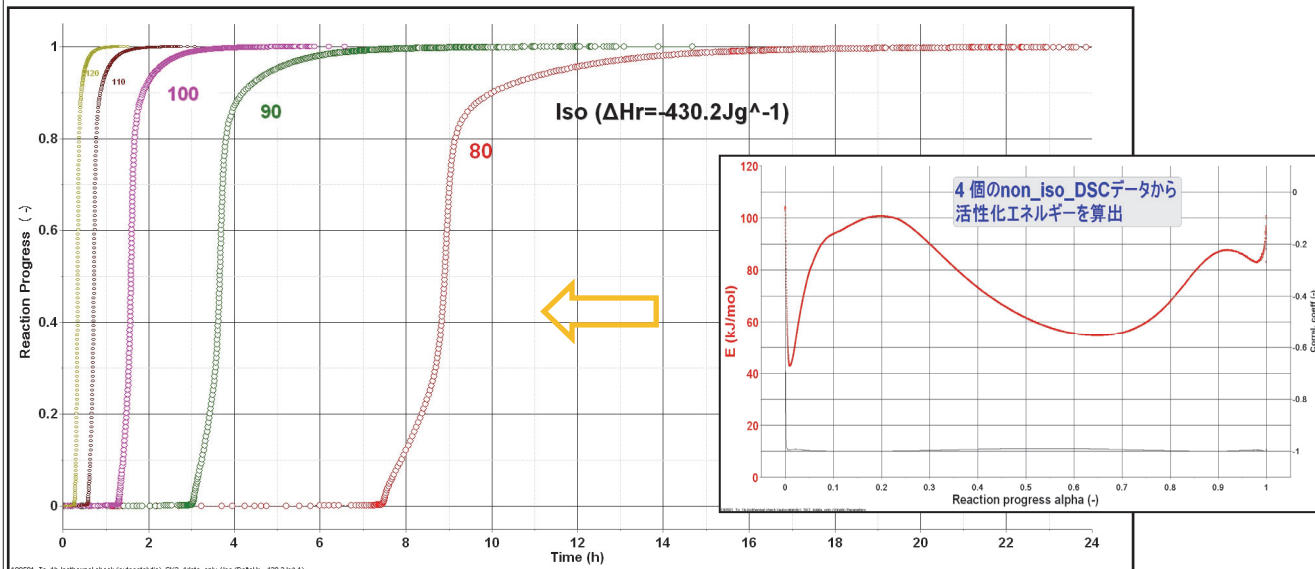
測定データの昇温速度を2倍則にして測定すると、各昇温速度の反応率曲線が等間隔で並びます。

反応率曲線が等間隔に並ばないとすれば、それは測定データに何らかの原因があるか？あるいは解析操作の発熱曲線のベースラインの設定が間違っているか、測定データが正しくないこととなります。昇温速度が2倍則の測定データを解析したとき、反応率曲線は等間隔に並ぶことから、反応率曲線の配列をみれば、測定データやピーク積分解析の良否を判断することが容易にすることができます。

Fig_02は温度スケールによる反応率曲線、Fig_03の微分曲線がFig_02の反応速度曲線です。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/3 2023-06-15

Fig_04 : フリーモデル解析から等温条件の反応率曲線 (時間スケール) を算出する。



Fig_03のグラフを時間軸で表示したグラフです。

Fig_02昇温測定データ4点からFreedman法で活性化エネルギーなど反応速度論パラメータを求めます。

Fig_04は得られた反応速度論パラメータを使って、等温測定データに変換した反応率曲線予測データです。

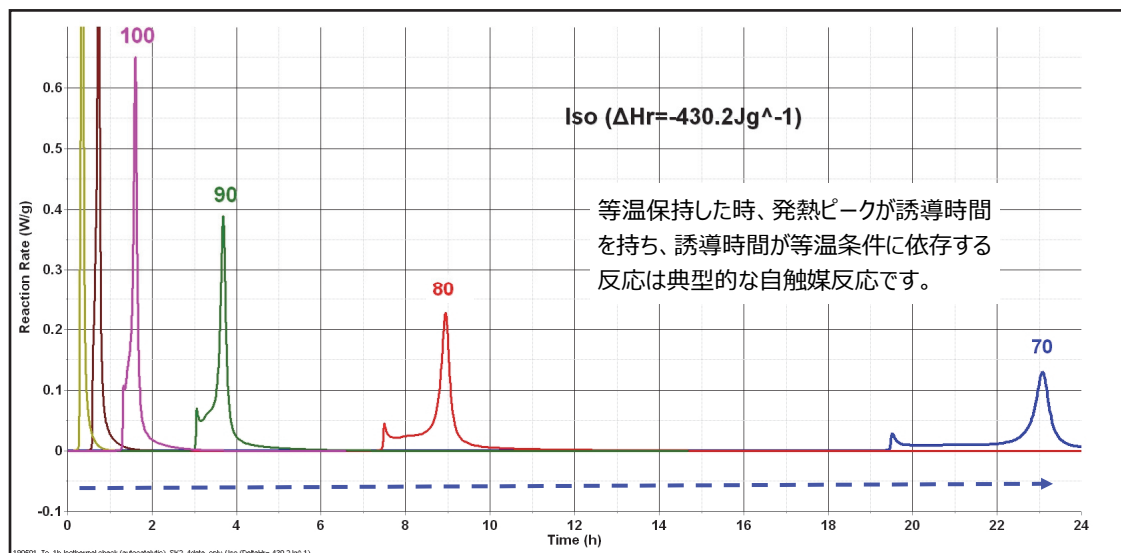
80°C等温条件で約16時間で反応率が100%になることが読み取れます。

昇温データ



等温データ

Fig_05 : 等温条件の発熱速度曲線を算出して自触媒反応かn次反応かを判断します。



Fig_04のグラフの反応率を微分した時間スケールによる反応速度 (発熱速度) 曲線です。

時間スケールで発熱速度を表示させることはDSCの等温測定データをシミュレーションしていることに相当します。

40°C等温条件の青色曲線は23時間後に発熱ピークになっています。

発熱ピークが検出されるまでの経過時間を誘導時間 (induction time) と言います。

等温条件が低くなるにつれ誘導時間が長くなる場合、これは自触媒反応に見られる特徴的なものです。

等温条件で誘導時間がない場合はn次反応、誘導時間が見られる場合は自触媒反応と判断ができます。

自触媒反応であると判断できたので、解析精度を向上させるため等温測定データを追加測定します。

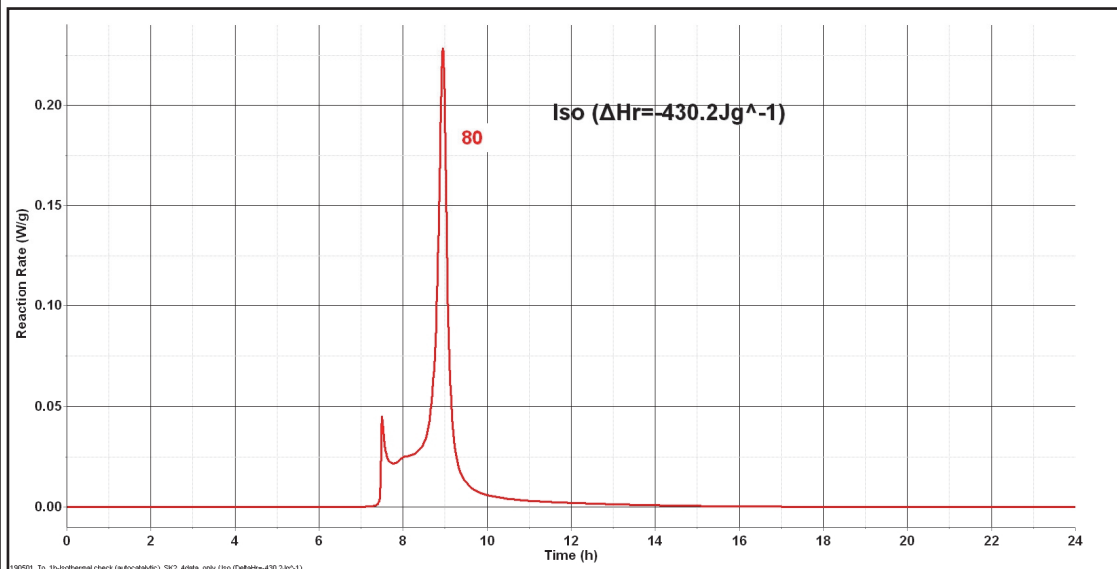
等温条件は90、80°Cならば測定時間はそれぞれ6時間あるいは12時間で測定できるはずですが。

80°C等温測定は80°Cに到達してDSCベースラインが安定するまで30分間かかるとしても問題はありません。

それは必要な解析に利用するDSCデータは自触媒反応による発熱ピークのみを対象とするからです。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/4 2023-06-15

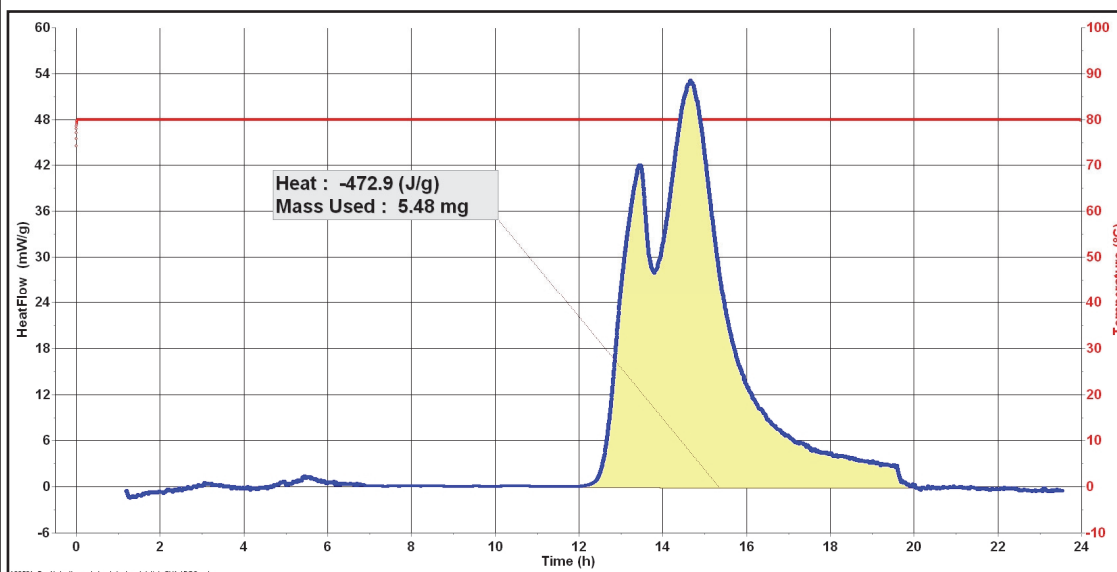
Fig_06 : 昇温データだけによる解析結果は必ずしも正確ではありません。



繰返しになりますがFig_01のグラフの2つの発熱曲線をそれぞれFig_06とFig_07に示します。
Fig_06は 0.5,1,2,4K/minから推定される等温条件80℃における発熱曲線です。

	Fig_06の推定発熱ピーク	Fig_07の実測発熱ピーク
誘導時間1 と ピーク高さ	7.5時間 45mW/g	13.5時間 42mW/g
誘導時間2 と ピーク高さ	8.9時間 280mW/g	14.5時間 53mW/g
発熱量	430J/g	473J/g

Fig_07 : 等温測定データは昇温測定データの解析結果を検証する役目になります。



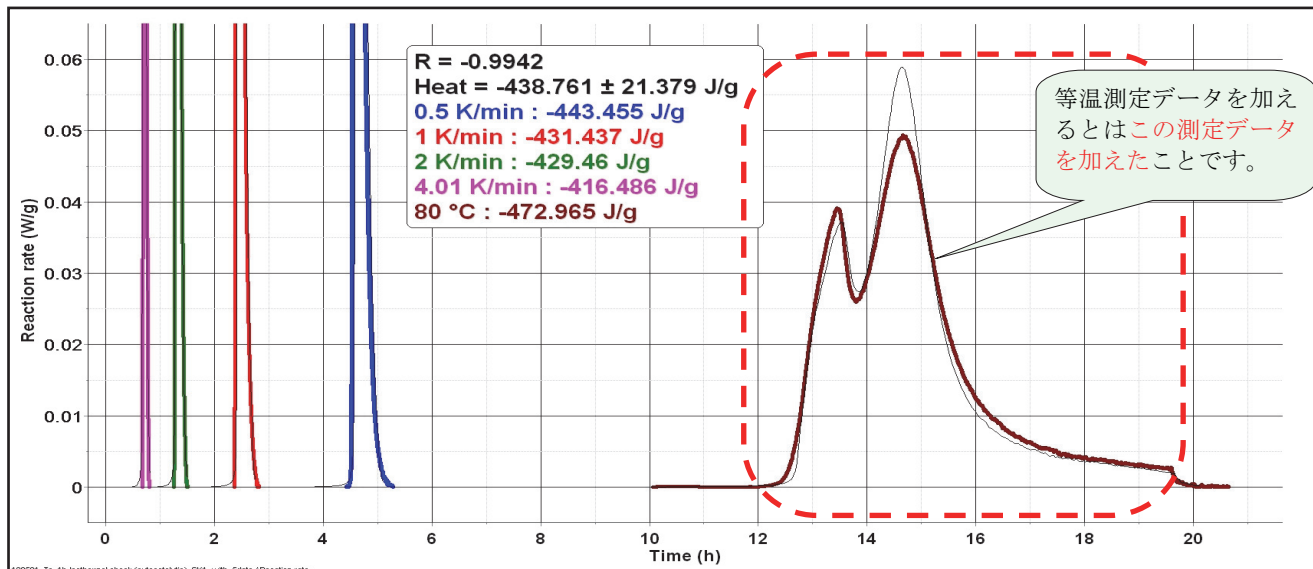
Fig_07は実測の等温条件DSCデータです。

等温測定の場合、DSC信号は昇温測定データに比較して極端に低くなります。
対策は測定サンプル重量を昇温測定データの2~3倍（この事例では5.48mg）とすることです。
等温測定の測定精度はDSC装置の品質・精度に依存します。
この測定データのように40~50μW/mgの熱流信号が安定して測定できるということは
このDSC装置は高感度タイプあるいは高性能機種と言えます。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/5 2023-06-15

Fig_08 : 昇温データに80℃等温データ1点を加えて反応速度論解析する。



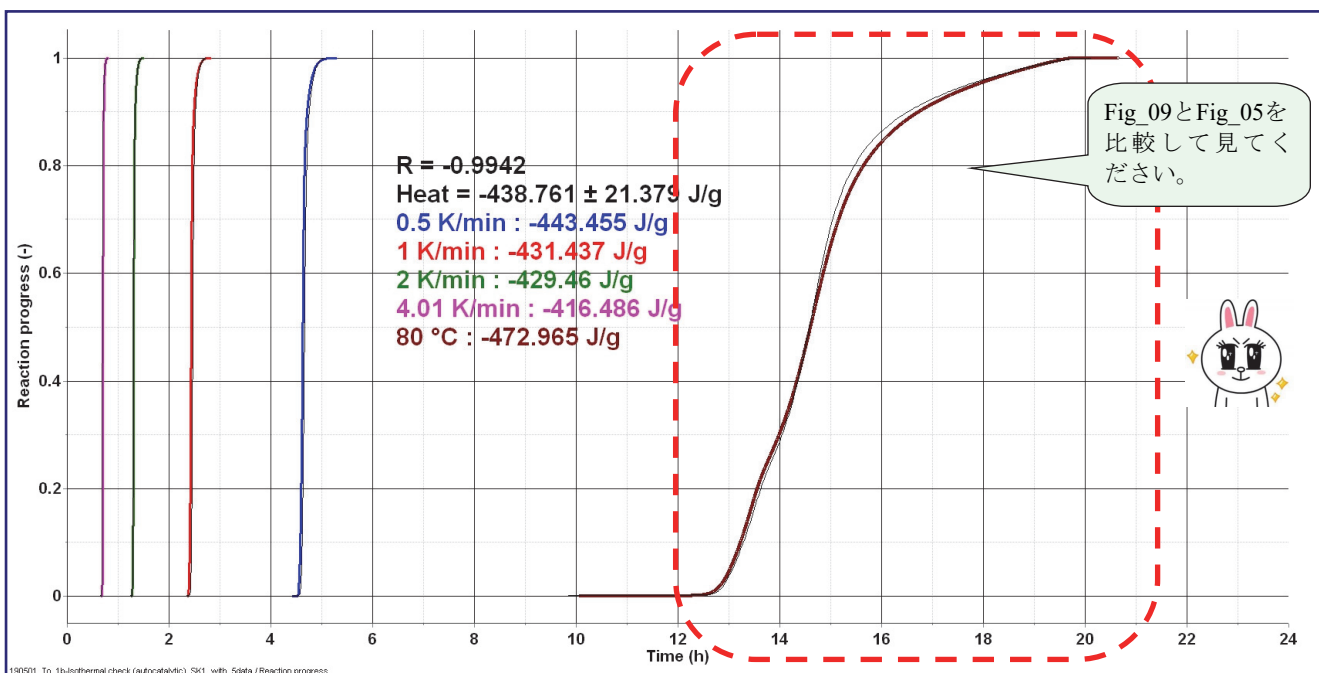
Fig_08はFig_02の昇温測定データ4点に、80℃等温測定データ1点を加えてデータ解析します。その結果、80℃等温条件の実測データ（茶色曲線）と80℃等温予測データ（薄黒色曲線）は一致するようになります。自触媒反応のように長い誘導時間で起きる反応を予測するには、非常に低い昇温レート0.5K/min以下、あるいは等温測定データ(0K/min) データを使うことが重要になります。迅速測定を得意とするDSCですが、貯蔵・保管温度を推定するような場合、あるいは長い誘導時間を持つ自触媒反応に対しては、熱量計が得意とする等温測定も必要になります。

SADT 自己促進分解温度
 TMR24 Time_Maximum_Rate が24hrとなる温度 (ARCを使用するのが普通です)
 BAM試験 500mlの真空魔法瓶,ni400mL試料を充填、等温条件で測定
 こうした分析手法の測定時間が1~2日、あるいは数日を要します。測定条件は極度に低い昇温レート あるいは等温条件に近い手法で測定されます。



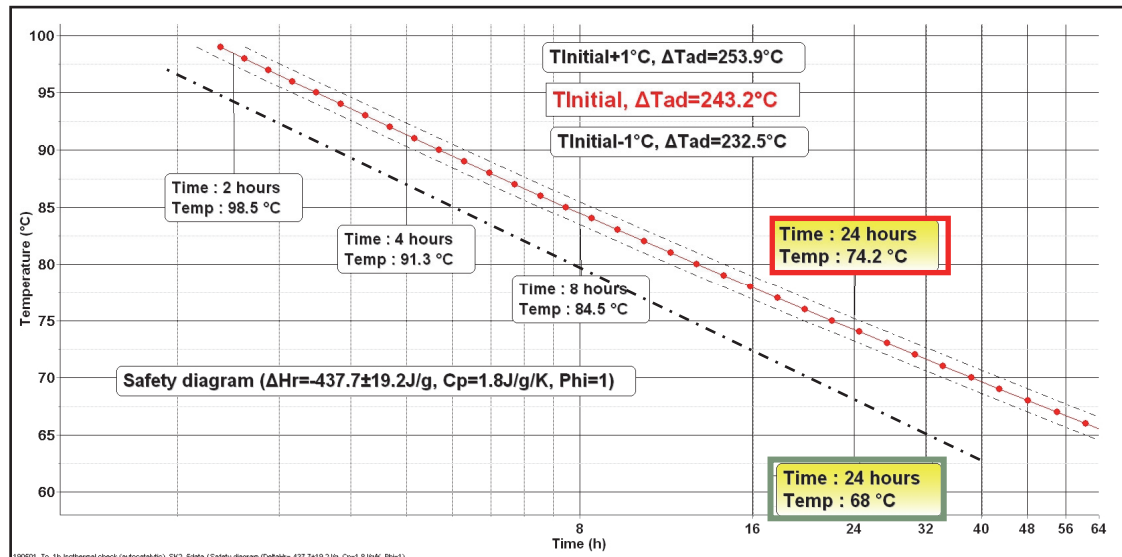
耐圧密封容器を使用して、微小な発熱信号を等温測定するには測定試料は通常の数倍の試料重量を充填する必要があります。DSC機器の性能もさることながら、耐圧容器の選定も非常に重要になります。

Fig_09 : 80℃の等温シミュレーションと実測データが一致しました。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/6 2023-06-15

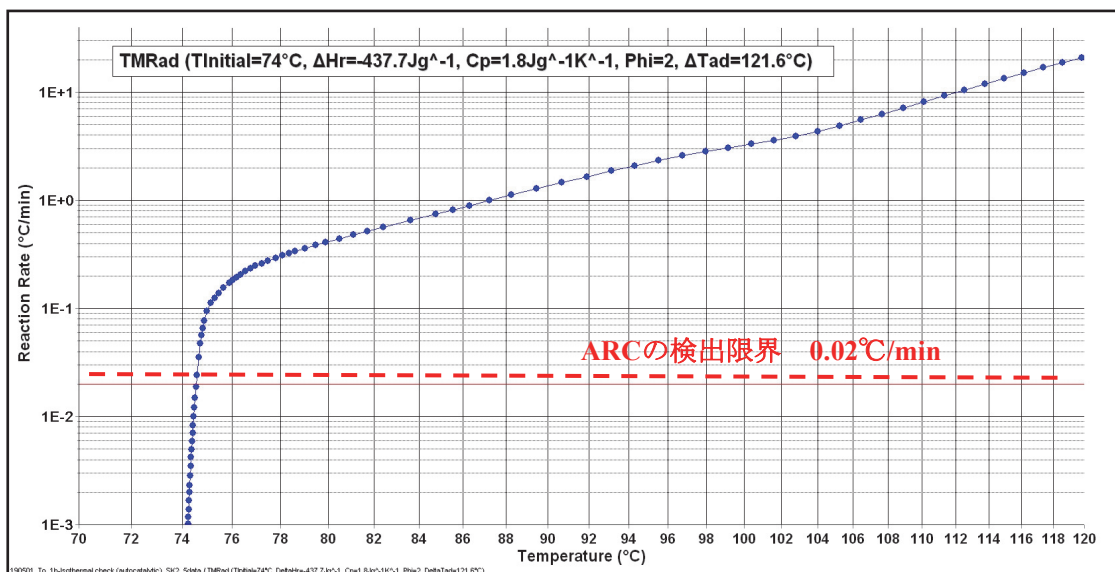
Fig_10:TMRad24h (Time Maximum Rate ad 24h) の4 dataと4 data + 等温データの比較



TKの解析結果をTSに読み込んで熱安全性評価の解析をします。

TMRad24hの解析結果は4個の昇温データと1個の等温データで74.2℃、4個の昇温データでは68℃となり、等温データを加えない場合の解析結果に比較してより安全サイドに安全指標を推定することになっています。

Fig_11: ARCデータ・シミュレーション



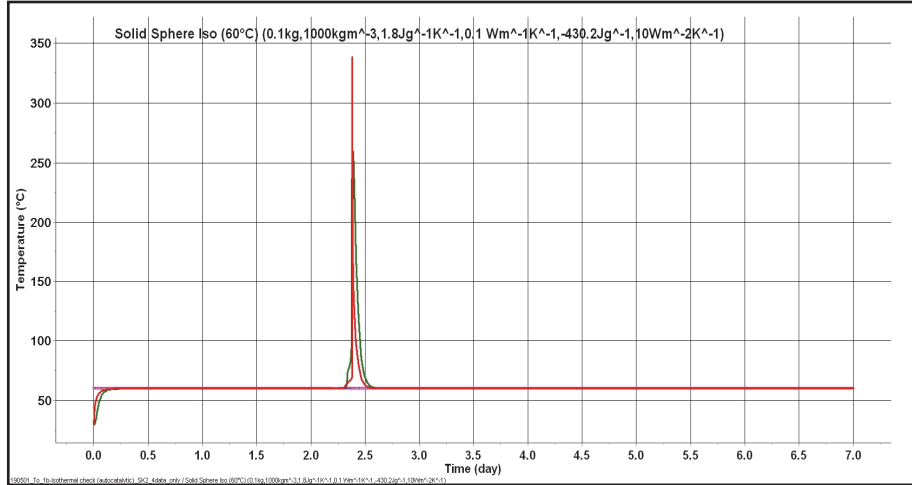
AKTS_TS和文操作マニュアルは当社HPからダウンロードができます。

Fig_11は自触媒反応を示す典型的な反応速度曲線、即ち検出限界付近で急激に立上がり、その後傾きが緩慢になる曲線になっています。自触媒反応を示す測定サンプルはARCにとっては測定しにくい対象です。上記のARC予測データは、測定開始のスタート温度を74℃にして iso_agingモードに設定した予測データです。74.2℃~74.5℃の間に昇温速度が0.001K/minからARCの検出限界昇速度の0.02K/minまで温度上昇する測定はARCのHWSモードでは測定不可能です。HWSモードで昇温ステップを2.0℃に設定した場合、74℃から76℃になる途中で一気に検出限界感度の0.02℃/minを超えて0.2℃/minから断熱モードになります。これを避けるためにARCではHWSではなく、Iso_Agingモードで測定が必要です。同じことはDSC測定でも言えることで、80℃における等温測定 (0K/min) データを加えることにより、高い精度でTMRad24やSADTを算出することができます。DSCのIso_Agingモードと云えるものです。DSCの測定結果から自触媒反応を示す測定試料の場合、ARC測定ではIso_Agingモードが必要であり、そのためにはどのような等温温度制御を設定すべきかを評価・判定ができます。このようにDSCデータはARC測定に対しても補完関係があり、有効な情報を提供してくれます。



Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/7 2023-06-15

Fig_12 : 4個の昇温データによる解析結果



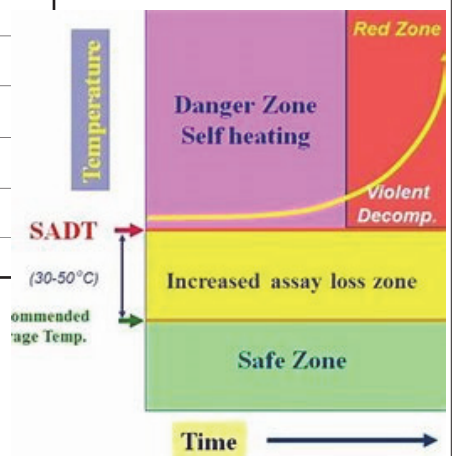
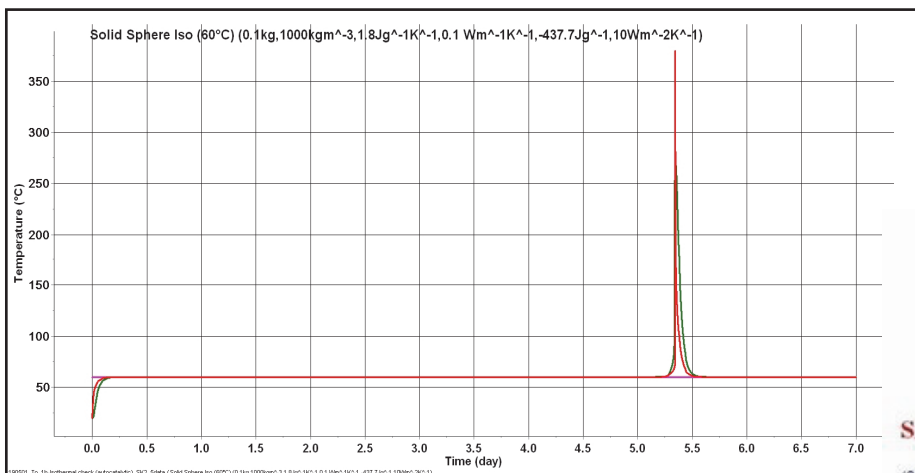
Fig_12 : 測定サンプルが100g、60℃等温度環境に保管されたとき自己発熱反応により熱暴走反応の有無、あるいは熱暴走反応がどの時点で起きるかを予測したものです。

Fig_13の場合、60℃の温度環境の保管して2.3日後に熱暴走による340℃まで昇温しています。安全サイド側に評価している結果、熱暴走までの時間が短くなっています。

Fig_14の場合、60℃の温度環境に保管して5.3日後に380℃まで昇温しています。

このシミュレーションはAKTS_TSのSADT機能を使います。通常のSADTは保管時間を7日間とした場合の解析です。SADT機能を使って、さまざまな環境温度条件を設定することにより、設定した温度条件による熱暴走反応プロセスのシミュレーションが可能です。

Fig_13 : 4個の昇温データ + 1個の等温データによる解析結果



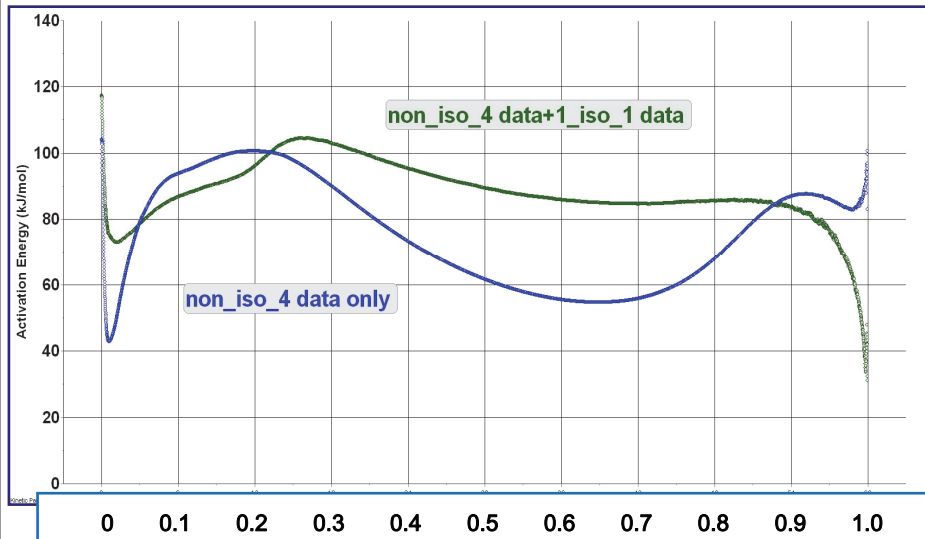
Fig_14 : SADT解析機能による保温試験の熱暴走プロセスの予測

Temperature profiles		Sample controlled thermal analysis			
Iso	Non-Iso	Step	Modulated	Shock	Worldwide
SADT	Thermal Stability Diagram				
Safety Diagram	TMRad				
Automatic Report					
SADT : Self Accelerating Decomposition Temperature					
<input checked="" type="radio"/> Solid <input type="radio"/> Liquid		<input checked="" type="radio"/> Sphere <input type="radio"/> Cylinder <input type="radio"/> Box <input type="radio"/> Multilayer		External properties U (W/m ² /K) <input type="text" value="10"/> External temp. <input type="text" value="20"/> Iso (20°C) <input type="button" value="Load Profile"/>	
Internal properties Initial temp (°C) <input type="text" value="20"/> Density (kg/m ³) <input type="text" value="1000"/> Cp (J/g/K) <input type="text" value="1.8"/> ΔHr (J/g) <input type="text" value="-430.2"/> Lambda (W/m/K) <input type="text" value="0.1"/>		Sphere Diameter <input type="text" value="0.057588"/> (m) Mass (kg) <input type="text" value="0.1"/>			

測定試料 : 液体、固体の区別
 初期温度 : 20℃
 試料比重 : 1.000
 比熱 : 1.8J/gK
 熱伝導率0.1W/mK
 発熱量 ; -430.2J/g DSCデータより
 試料形状 : 球体
 球体の直径 : 0.0576m
 試料重量 : 0.1kg
 熱伝達係数U : 10W/ (m²・K)
 環境温度条件 ; 60℃ 一定
 温度条件はデータロガーの温度記録データをセッティング可能)

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_06R/1 2023-06-15

Fig_14: 活性化エネルギー (α : 0~1.0) の違い



1個の80℃等温測定データ (0K/min) を加えることにより、活性化エネルギーの分布が大きく変化します。このように自触媒反応のデータ解析には0K/minの測定データが精度向上に効果的です。



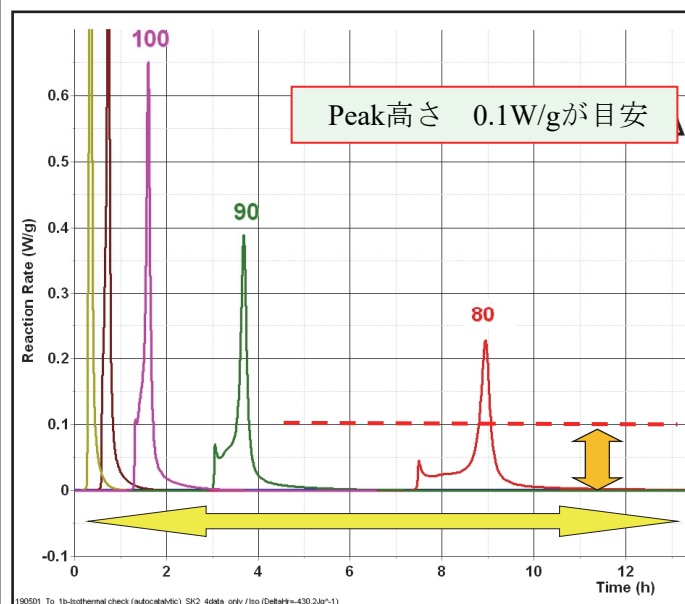
しかし多くのDSCユーザは昇温測定が普通で等温測定は日常的には使いません。

温度が低ければ測定時間が長く、温度が高ければ必要とする発熱反応が測定できません。

ただし幸いにも自触媒反応は誘導時間を持つ発熱反応であるため、DSCにとって測定難易度が低く、かつ誘導時間が推定できれば、等温条件を的確に判断することができます。

	0.5,1,2,4K/min 4_data	0.5,1,2,4K/min + 0K/min_80℃
80℃反応終了時間	16時間	20時間
TMRad24h	68.℃	74.2℃
60℃保管試験	2.4日	5.3日
活性化エネルギー	Fig_14の青色曲線	Fig_14の緑色曲線

Fig_15 : 等温測定条件の決め方のまとめ



Fig_05の0.5,1,2,4K/minの測定データから予測した80~120℃10Kステップの等温条件データです。繰返しのレビューになりますが

- 1) 測定時間を8~24時間程度とすれば 90,80,70℃付近となります。
- 2) 最大発熱ピークの高さは **0.1W/g** 一定水準レベル以上のDSC機器であれば測定が可能です。測定試料量が1mgならば0.1mWのピークが検出されるはずですが。予測されるピーク高さが0.1W/gに満たない場合は試料量を数倍 (5~6mg) にします。測定試料量を多くすると分解ガス発生量が増加して耐圧容器が破裂することがあります。等温条件の温度と分解反応の関係をよく吟味して試料量の最大値を慎重に決めてください。

