

Technical Note テクニカルノート No.TN-102/1 29 May' 11

Title: 400°C40MPa耐圧SUS容器によるDSC,圧力同時測定

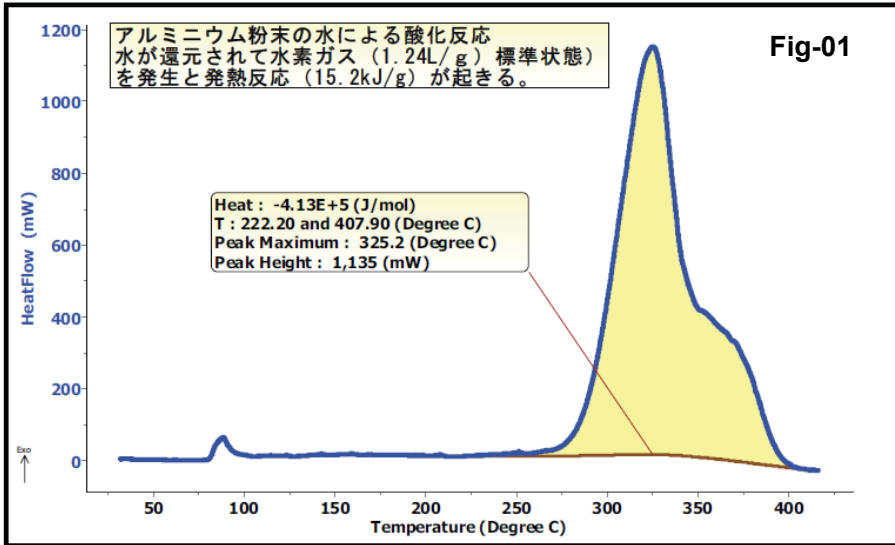


Fig-01は密封耐圧容器によるDSC測定データです。

SUS 耐圧容器 (400°C40MPa)  
 測定試料: アルミニウム粉末  
 和光純薬特級試薬グレード  
 試料重量: 210mg + 水630mg  
 昇温速度: 1K/min  
 サブとメイン発熱ピーク合計値は43+3146=3190J  
 Al単位重量当り15.2kJ/g  
 測定後の測定サンプルは白いスラリー状であり、水酸化アルミニウムと推定されます。  
 アルミニウム (7.78mM) の酸化で同時発生する水素ガス量は標準状態で7.78×1.5mMなので標準状態で261mL程度と推定されます。  
 一方、400°Cに於ける水の水蒸気圧は30.0MPaです。  
 耐圧容器内部の圧力は水蒸気圧と発生した水素ガス (標準状態) 261mLが耐圧容器のヘッドスペース内の圧力を加算する必要があります。  
 少なくとも水素ガスの圧力は26.1MPa以上と推定され耐圧容器内部の推定圧力は56.1MPa以上になっています。

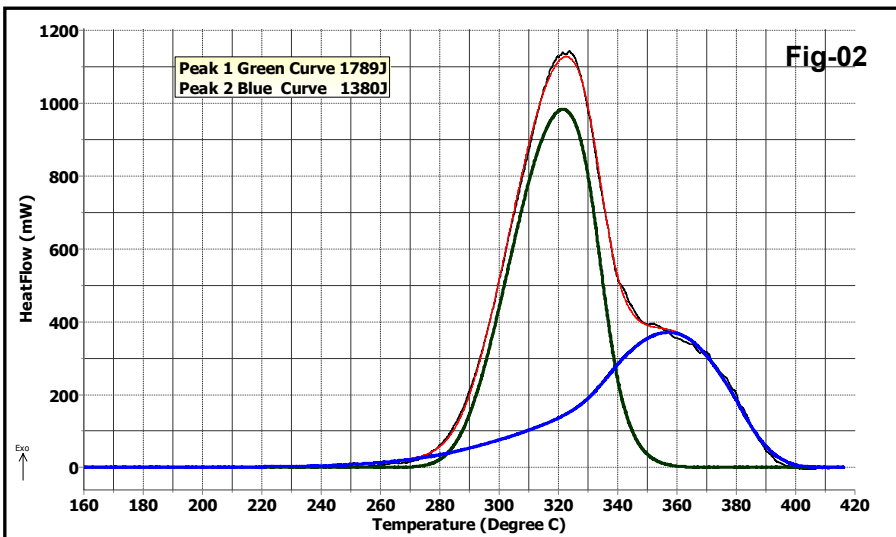


Fig-02はFig-01データの260°Cから400°Cの間で2つの発熱反応をピーク分離しました。ピーク分離はAKTS/Calistoのピーク分離機能を使っています。

最初の100°C付近の反応でアルミニウム表面の酸化膜が形成され、アルミニウムの酸化反応を抑制します。しかし260°C付近から亜超臨界水の強い酸化反応により酸化皮膜を打ち破って酸化反応が進みます。しかし再び330°C付近で反応は終了します。最後にはアルミニウム粉末のコア部分の未反応アルミニウムが酸化します。第2ピークの発熱量は1789J (全発熱量の56.8%)、第3ピークの発熱量は1380J (同43.8%)です。  
 この反応はアルミニウム粉末粒度や水量あるいはアルミニウム粉末の容器内部の分散状況によって発熱反応曲線は大きく変化します。

次ページに同一測定条件によるDSC/圧力同時測定例を示します。



注意: 密封耐圧容器の設計仕様は400°C、40MPaです。このテクニカル・ノートにあるアルミニウムと水の発熱反応では、危険防止と性能仕様範囲で測定するために、アルミニウム試料量は最高100mg以下とすべきであったことがわかる。

Technical Note テクニカルノート No.TN-102/2 29 May' 11

Title: 400°C40MPa耐圧SUS容器によるDSC,圧力同時測定

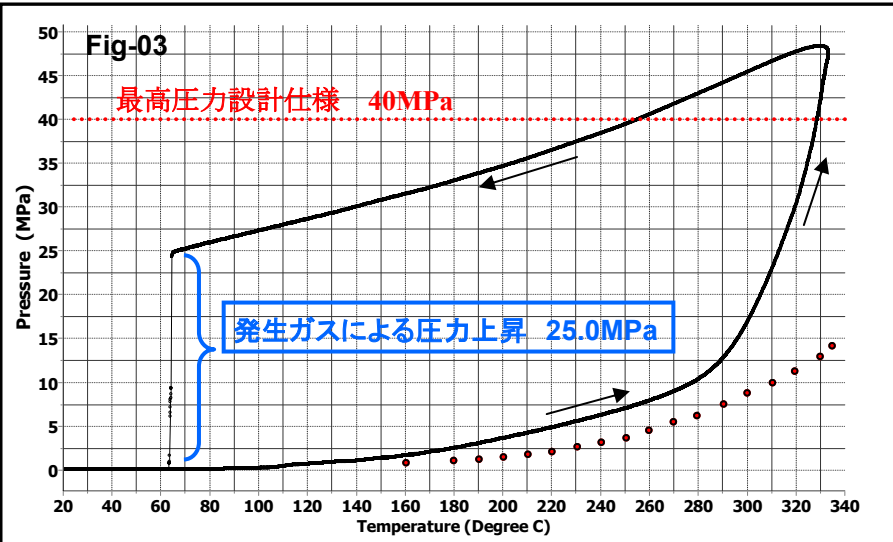


Fig-03は圧力同時耐圧容器による圧力信号データです。250°C付近で最高圧力40MPaを超え、330°Cで48MPaとなり緊急に昇温停止しました。65°Cまで冷却したとき、耐圧容器内部の圧力が25MPaほどあります。大部分は水素ガスによる圧力と推定されます。耐圧容器ヘッドスペースが0.8mL程度なので水素ガスは200mLほど発生したことになります。

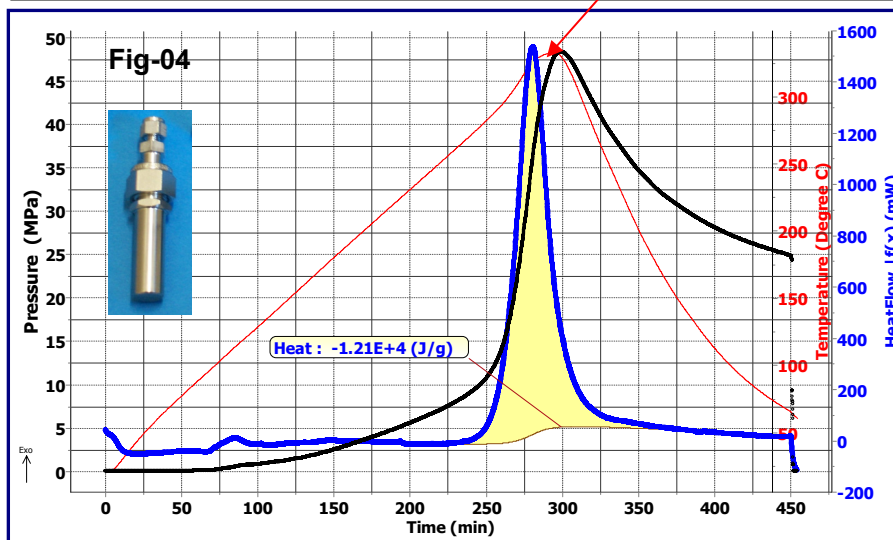
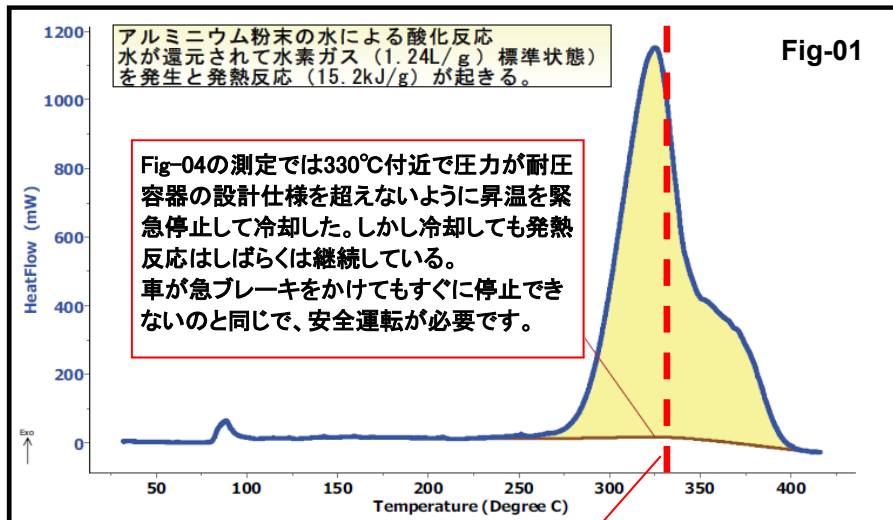
Fig-03の赤丸は水の蒸気圧をプロットしたものです。赤丸と圧力曲線の差が水素発生による圧力です。

アルミニウム1gが酸化すれば標準状態で約1.24Lの水素ガスが発生します。今回はAlが210mgなので100%反応すれば0.26Lの水素ガスが発生します。発生した水素ガス量から推定して反応率 (conversion rate)は約0.20/0.26→80%弱です。

Fig-04のDSC曲線は発熱ピークは途中の反応が強制的に停止されています。発熱ピークを積分すると12.1kJ/gでした。

100%反応したときの発熱量は15.2kJ/gであり、反応率は約80%となり、圧力測定データの結果と一致します。

DSCと圧力を同時に測定する目的は安全に測定するための測定条件の検討にあります。密封容器では圧力信号情報が得られないため、耐圧容器を破裂させ、致命的な機器の損傷や安全上の問題が発生します、圧力同時測定は難易度の高い測定ですが、得られる情報は有用であるメリットがあります。



測定終了後に25MPaの反応ガスが残存しています。耐圧容器内部の生成した反応ガスを労働衛生上、安全に排出するために、専用の手動排出バルブ機構が装備されています。この測定例では排出バルブを開けると、水素ガスが配管内部や圧力センサーのヘッドスペースに充填されたシリコン・オイルなどと一緒に排出されます。必要ならば反応ガスを収集保存することも可能です。この機能は密封容器では真似のできない仕様です。

