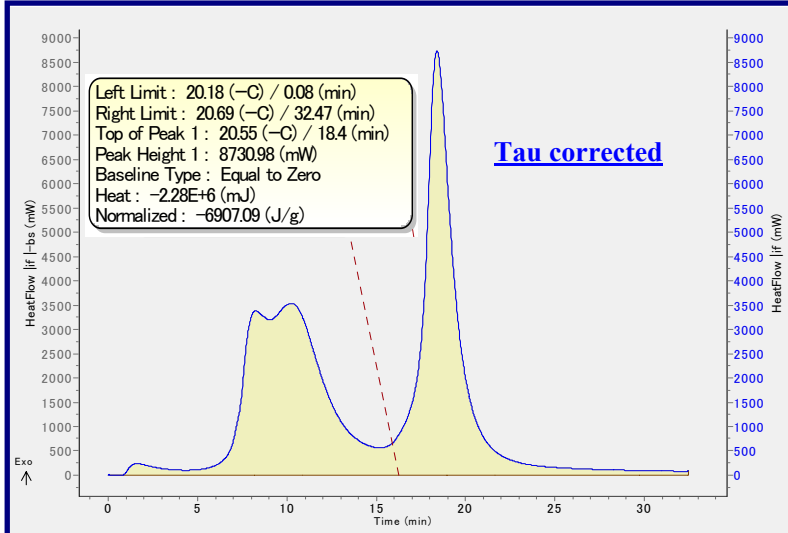
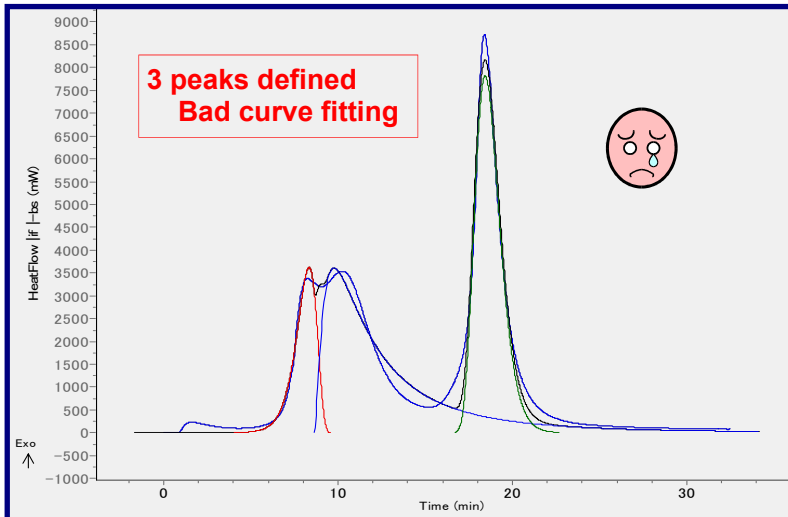


Technical Note テクニカルノート No.TN-45 30-May '08

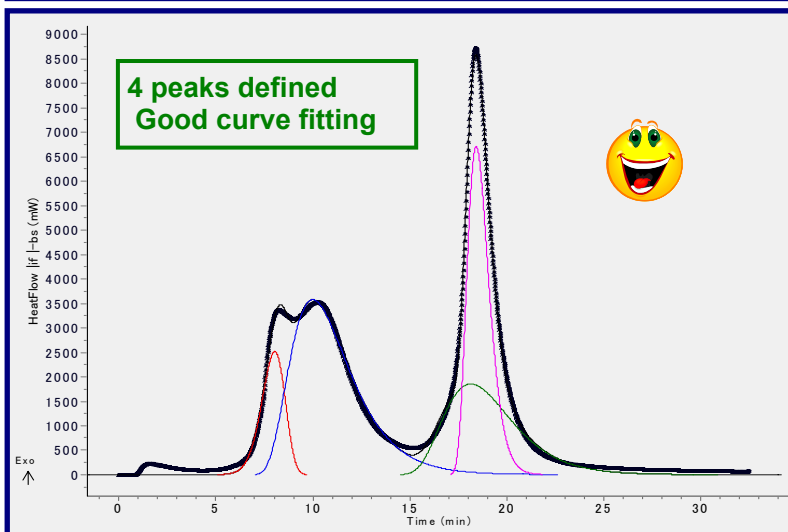
Title: 暴走反応プロセスのCALISTO によるピーク分離



反応プロセスがマルチステップで生じる例として、Fig-1に示すアルミと生石灰の粉末混合物(加水型発熱剤)に溶媒の水を加えたとき、アルミが水酸化アルミに変化する発熱プロセスがある。15mLバイアルに発熱剤330mgを入れ、水を1mL加えると誘導時間を経て 8分, 10分, 18分後に3個の発熱ピークが検出される。その発熱量は極めて大きく、発熱剤1g当り7000Jとなる。それぞれのピークはアルミ粉末(球状)の表層、中間層、最下層のアルミが順次、水酸化し、同時に水が還元されて水素を発生するプロセスである。これらの発熱反応は重なりあっている。そこで**CALISTO**によりピーク分離を試みた。



発熱ピークのプロファイルは一見すると3個の発熱に見えるので、**CALISTO**にピーク数を3個と定義して最適化させた結果、Fig-2のように赤、青、緑の各ピークに分離される。しかし時間軸12分~18分付近は元ピークとのフィッティングが不自然である。その理由は熱暴走反応によるものである。とくに18分付近の発熱は10W近くあり、バイアルは、20~30°C/minで温度上昇し、発熱開始から数分でSuperCRCの設定温度20°Cに比較して70~80°C温度上昇する。その結果反応は熱的自己触媒反応により途中から熱暴走反応となる。言い換えると3個目の反応は途中からは発熱速度として完全に別反応になり、反応プロセスが3段階ではなく、4段階あることになる。



そこでピーク数を4個に設定して、最適化計算をすると第3ピークがブロードなピーク(緑)とシャープなピーク(ピンク)の2つに分かれた。この結果、4個のピークの合計は元のピークと良いフィッティングを示した。緑色ピークは熱暴走反応前の発熱反応を示し、ピンク色ピークは熱暴走中の反応を示す。単一ピークに見える熱暴走反応をピーク分離することによりは2つの反応要素に分けて評価できることを示している。

SuperCRCの等温モードの測定でも、発熱速度が数Wを超えると測定サンプル温度は等温保持温度より50~60度加熱され、熱暴走を起こすようになる。反応プロセスが熱暴走となっているか否かを判断する場合、ピーク分離機能で判定することが可能になる。