

Application notes:

NEW KINETIC APPROACH FOR EVALUATION OF THERMAL HAZARD INDICATORS BASED ON DSC AND LARGE SCALE TESTS (DSC&ARC, DSC&Cookoff data)

AKTS/Thermokinetics & Thermal-Safety (Version 4.44) による操作手順書
DSC データと ARC データによる反応速度論解析：測定事例 AIBN

取扱説明書 Version 1.31

作成年月日 2017_04_26 2021_06_22(追加)

株式会社パルメトリクス

The following screen captures and notes present the work-flow of kinetic analysis based on DSC and ARC traces (or other techniques). 以下に示す表示画面とノートは DSC 曲線と ARC 曲線を基に反応速度論解析をするワークフローを示します。

(1) The procedure requires performing single DSC experiments measured at e.g. 0.5 K/min or 1 K/min but it is also possible to use DSC runs under isothermal conditions (i.e. 0K/min) followed by construction of a baseline. It is recommended to use the Baseline type 'Tangential Sigmoid' for dynamic curves and 'Horizontal last point' for isothermal runs as shown below.

実験手順として DSC 測定データは例えば **0.5 K/min (推奨)** または 1.0 K/min で測定された 1 個の DSC データを必要としますが、**例に示すように DSC ベースラインを定義しやすい等温条件 0K/min を使うこともできます。** 表示画面の DSC データは DSC ベースラインを horizontal で定義してピーク積分したものです。なお DSC ベースライン定義は昇温測定データでは 'Tangential Sigmoid' を使用しますが、等温条件では "horizontal" を使用します。

注：DSC データは 0K/min の等温測定データを使用しています。

DSC 昇温測定データは 5,10K/min など昇温速度が大きなデータは適当ではありません。

ARC データほどではなくても 1K/min 以下であることが 1 つの目安です。

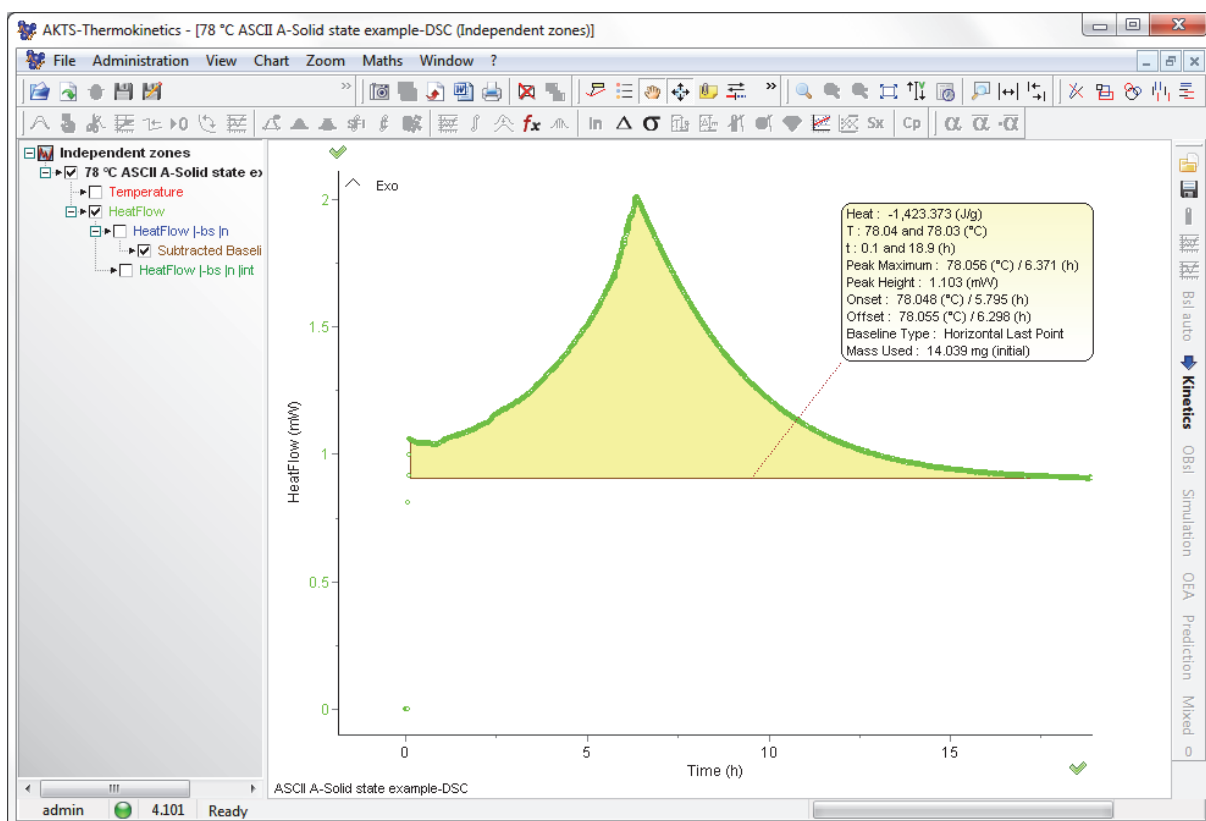


Fig. 1 : Baseline type 'horizontal last point' is recommended for isothermal DSC runs

(2) To perform a kinetic analysis it is necessary to select required curve by a right click on the name of the curve in the 'tree view' and activate the option 'Apply other data types'.

(Remark: The kinetic evaluation based just on one curve is allowed only in the evaluations based on simultaneous application and combination of DSC and ARC (or other techniques). In the case of kinetic analysis based on DSC traces **only** it is necessary to perform several DSC experiments at 0.5, 1, 2, 4 and 8K/min following the 'standard' procedure.

反応速度論解析を実行するには (DSC) 曲線のデータの名前を右クリックして'tree view'の中にある必要とする曲線を選択します。オプションの'Enable for other data types'.を activate します。

追加訳注 :

DSC データ 1 点と DSC は異なるデータの 1 点の合計 2 点の測定データから isoconversional 法で 解析するときの、解析手順を可能とする “開けゴマ” コマンドは'Enable for other data types'.をクリックすることです。(ここが操作上、一番重要な部分です。！

(注意 : ただ 1 個の測定データをベースにする反応速度論解析は DSC データと ARC データのコンビネーションデータを同時に応用して解析することを基礎とする評価方法です。

DSC データを基礎とする反応速度論解析における通常の標準的な解析手順は AKTS/Thermokinetics が推奨するように 0.5, 1, 2, 4 と 8K/min の複数測定データで実行します。)

追加訳注 :

この操作マニュアルでは DSC データは等温データになっている理由は測定サンプルが AIBN という室温で固体状態、融解後急激に熱分解するもので、かつ自触媒反応を示します。昇温モードで融解後の発熱ピークを解析すると融解後の溶液状態での発熱特性データを使って、固体状態での SADT や TMR を評価することになります。この場合、熱危険予測値が低い値となり 安全側への過大評価になります。

より現実に近い、熱危険特性値の SADT や TMR を算出するために AIBN では等温測定データを使っています。AIBN の場合は昇温速度が 0.5K/min では固相を越えて液相における熱分解反応となります。幸い、AIBN は融解前の適当な等温条件を選ぶことにより、DSC により固体(固相)状態で発熱ピークを測定することができます。

AIBN を固相状態の熱分解反応を示す ARC,DSC データで解析した例としてユニークな測定事例です。

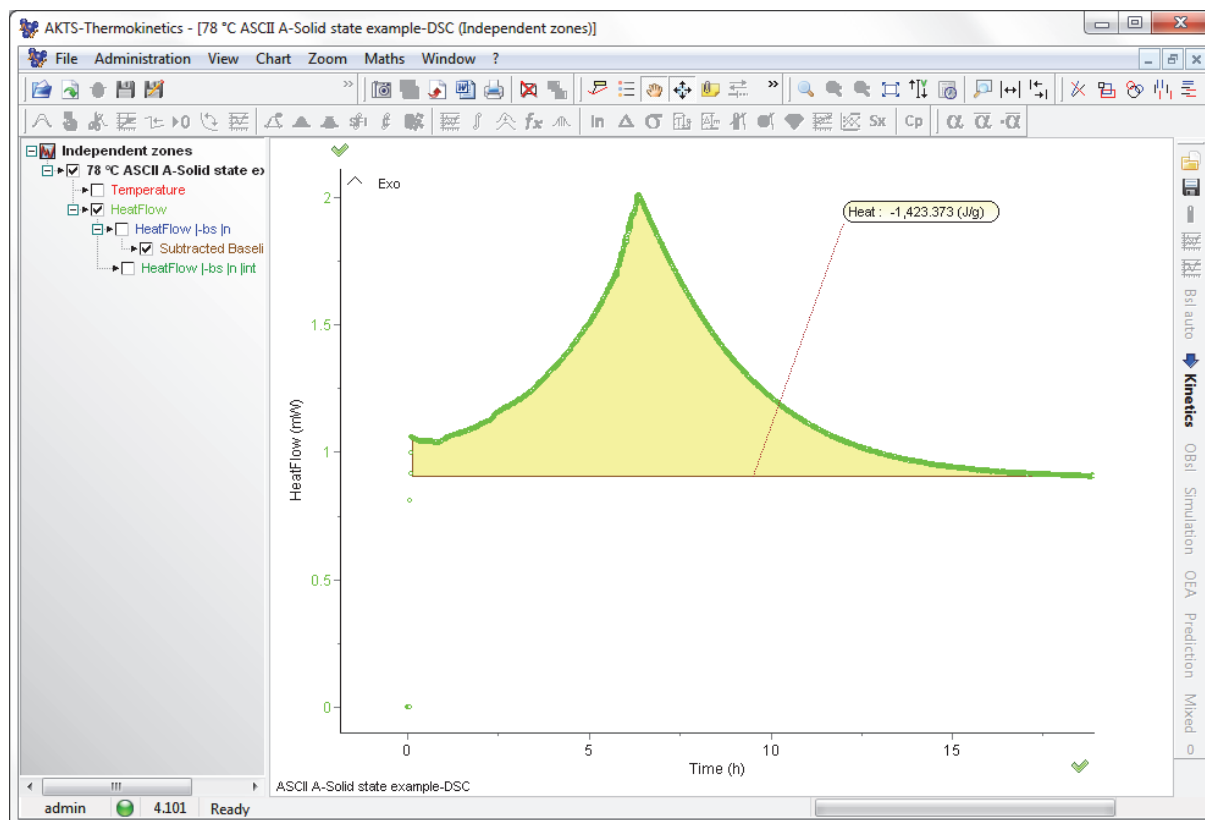


Fig. 2 : Baseline integration with modified notation

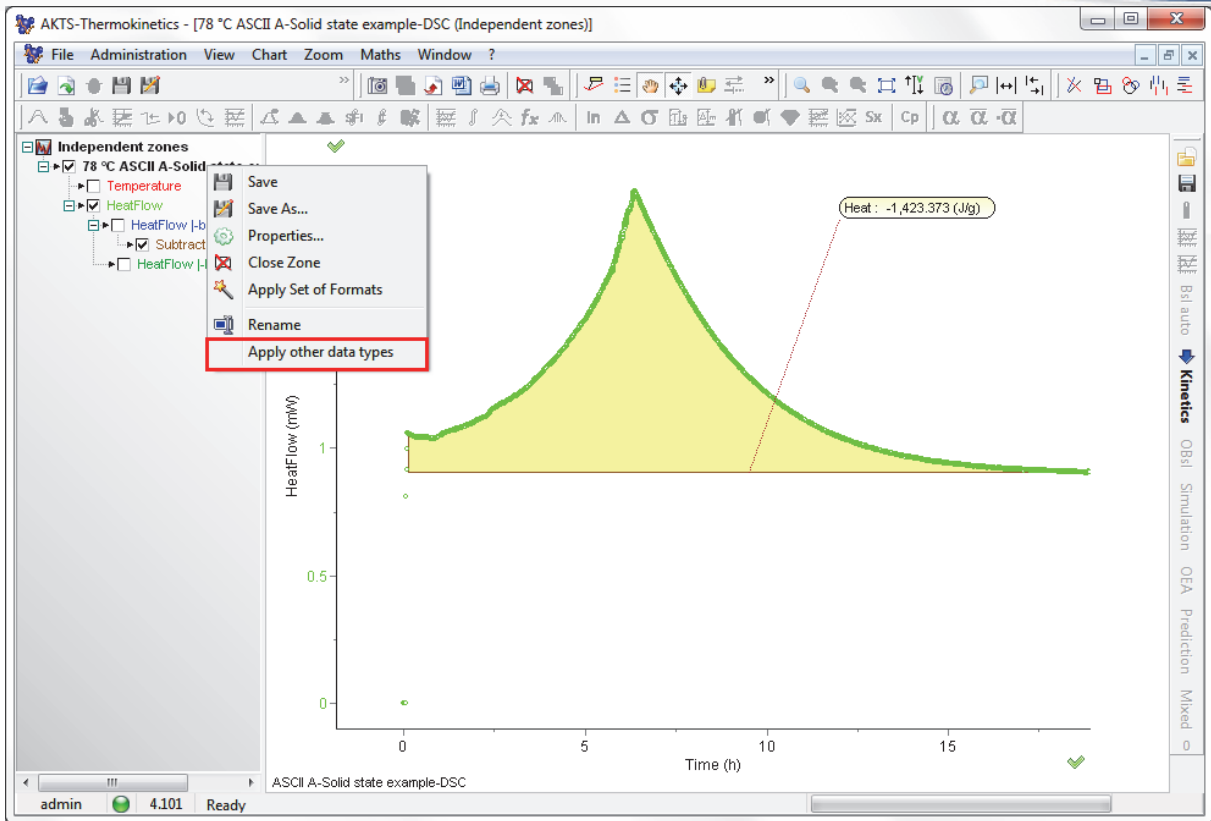


Fig. 3 : Selecting 'Apply other data types' for treatment of DSC and ARC data

(3) To introduce the results of an ARC or any other experiment it just requires importing the requested data file under 'File', 'Import ASCII Data...' and selecting the corresponding ARC data.

ARC データあるいはその他の測定データの結果を導入するには赤丸で囲った'File'をクリックして'Import ASCII Data'から要求されるデータ、関連する ARC データを選択して import する必要があります。

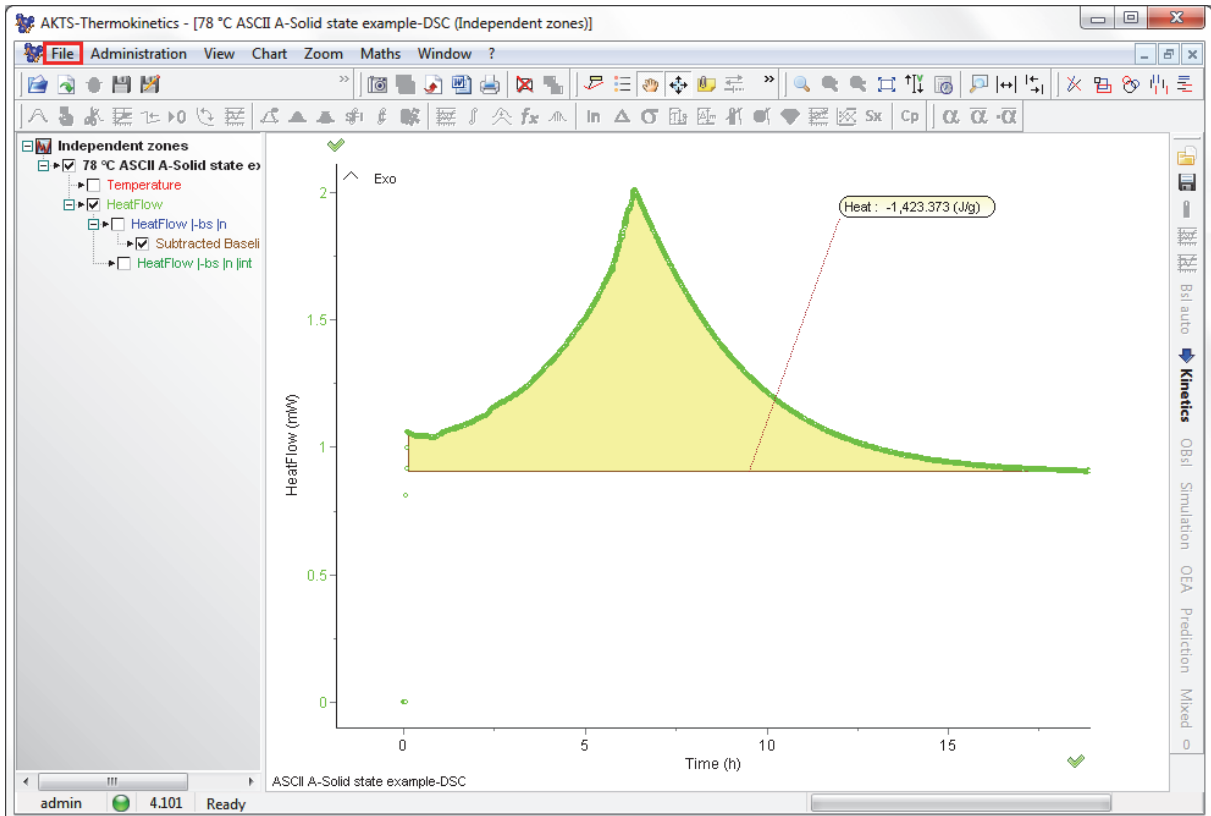


Fig. 4 : Opening ARC data file

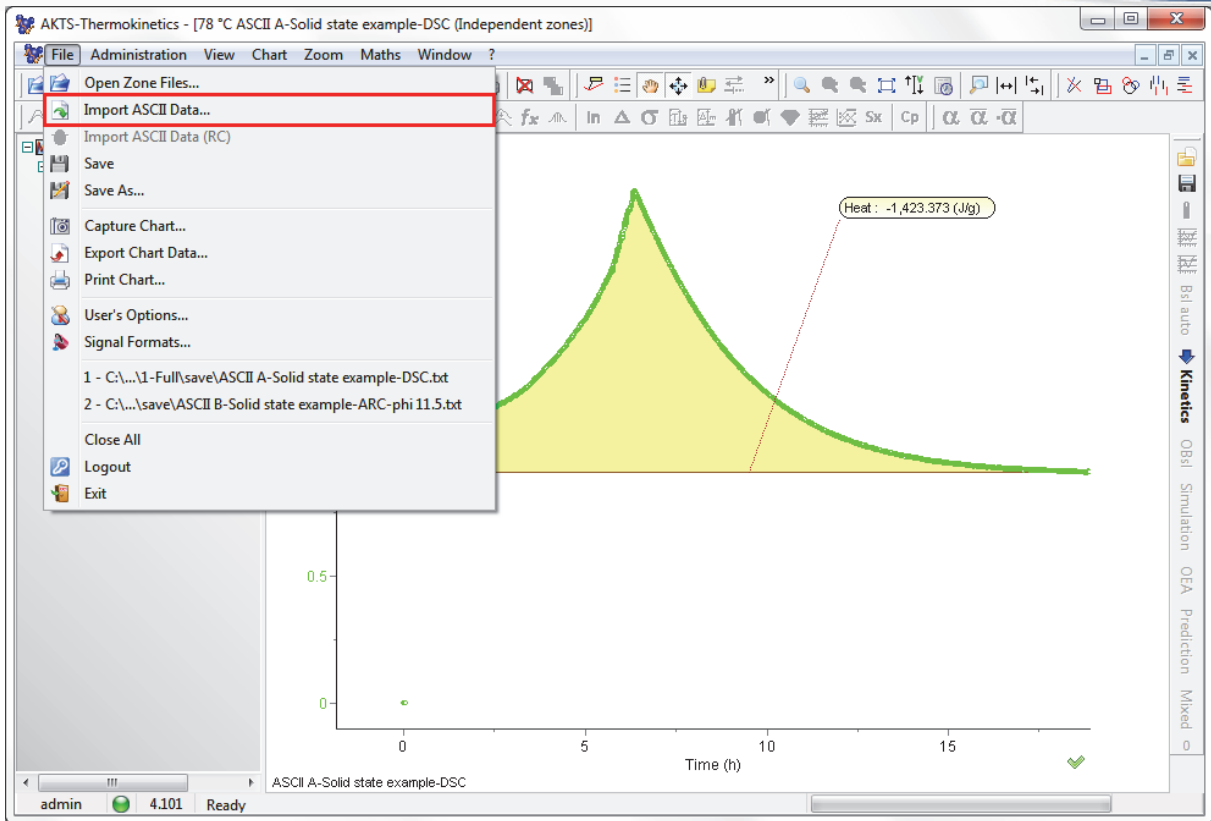


Fig. 5 : Importing ASCII data

ARC の測定データを選択します。

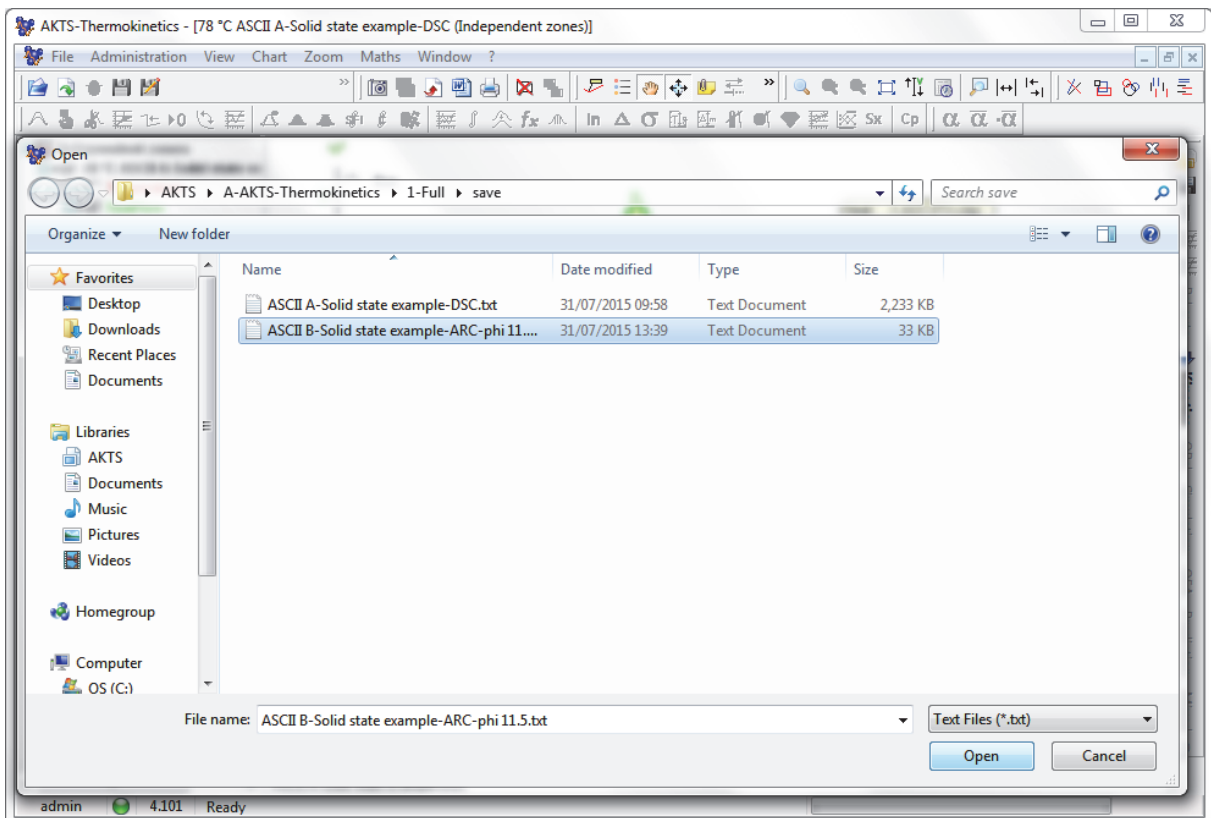


Fig. 6 : Selecting requested data file (example: ARC)

(4) To complete the data import one has to specify the temperature and time columns and the type of measurements as shown below. In case of an ARC it is required to provide values for heat capacity (Cp) and phi-factor.

データのインポートを完結するには温度と時間のコラムと以下に示す測定信号を特定する必要があります。

以下に示す1個のARCデータの場合は比熱容量(Cp)と熱慣性係数φファクターを提供することが要求されます。

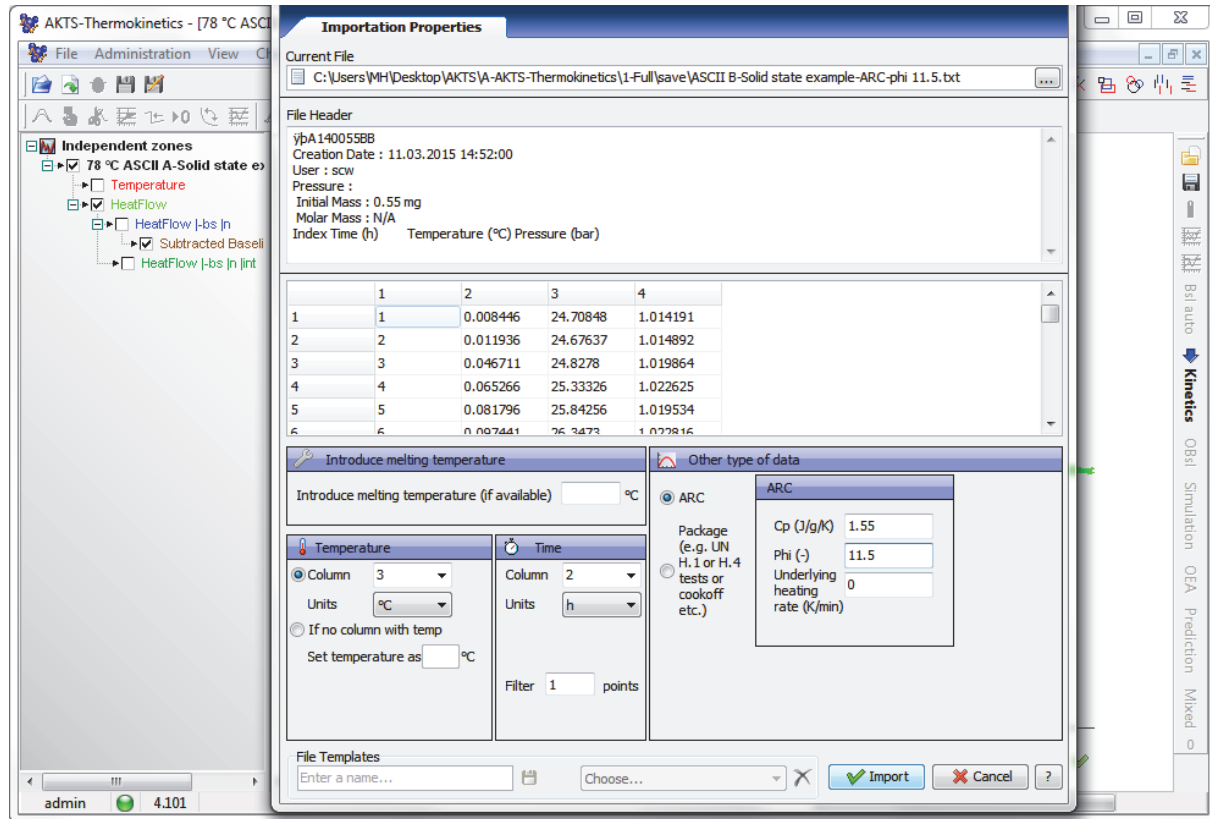


Fig. 7 : Selecting the right columns for temperature, time and adding values for 'heat capacity' and 'phi-factor'

(5) To perform the kinetic evaluation one has to click on the button 'Kinetics' (placed on the right margin of the plot) and one gets the plots of DSC, ARC, reaction progress and 'default values' for the kinetic parameters A and E.

反応速度論による評価を実行するには“Kinetics”右端垂直軸の赤枠ボタンをクリックします。するとDSCとARCプロットが得られ(上段の図)、下段に示すようにReaction progressと反応速度論パラメータのAとEとしてその“default value”の図が表示されます。

注：幸いにARCデータも100°C以下の固相における熱分解プロセスがほぼ測定されています。

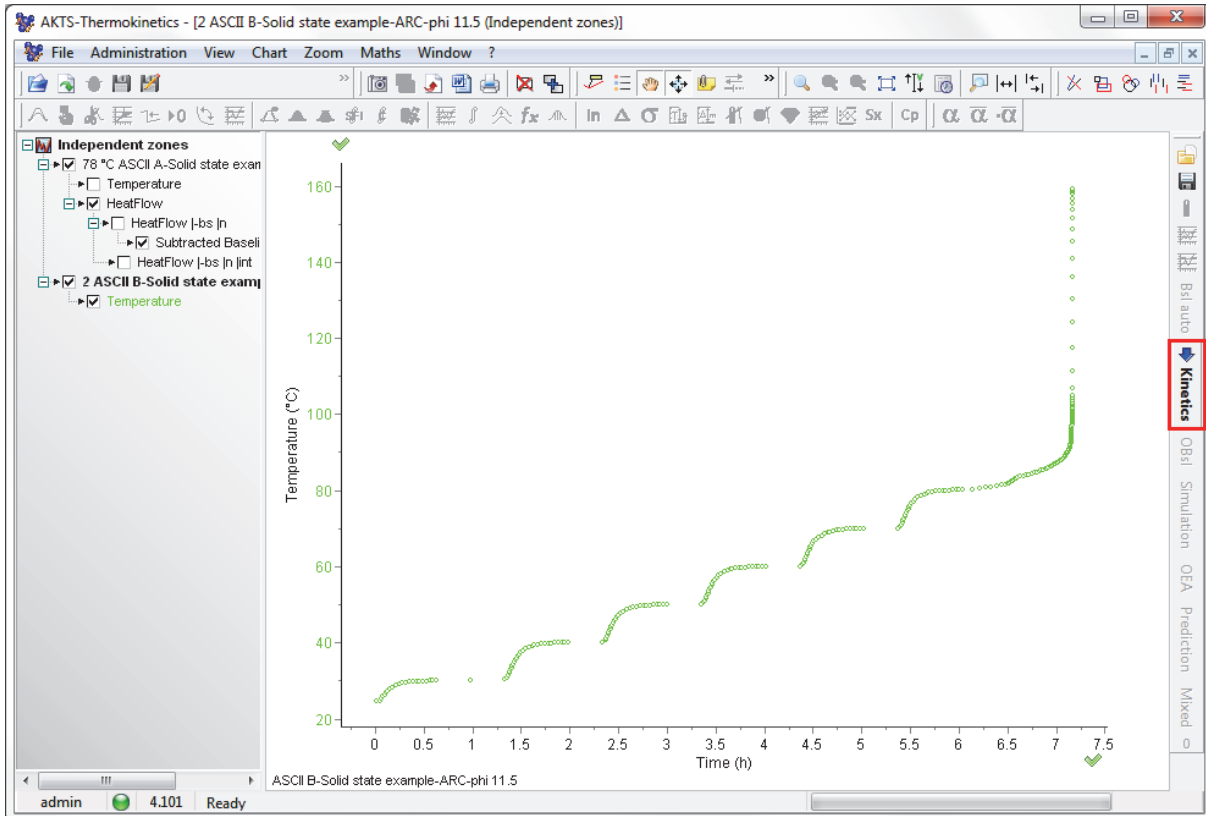


Fig. 8 : Selecting 'Kinetics' to perform the kinetic analysis

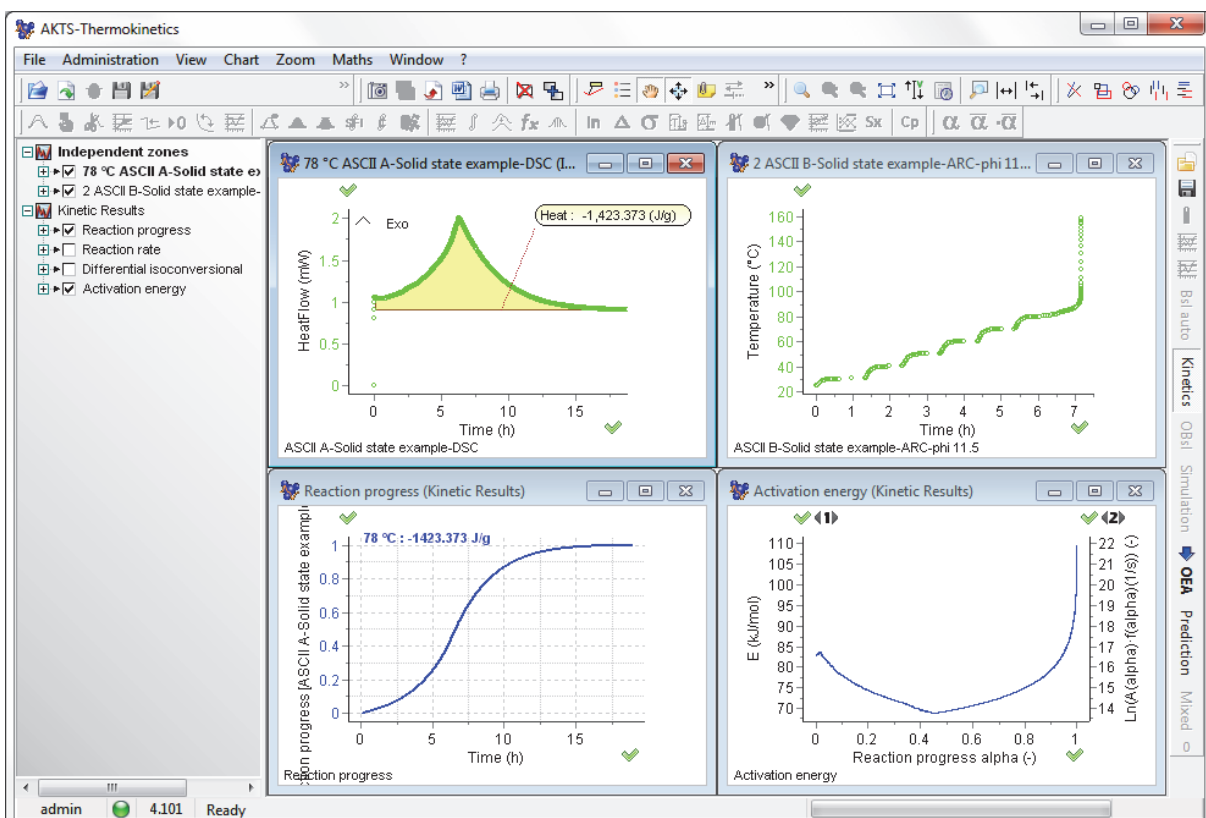


Fig. 9 : Kinetic analysis based on default values for kinetic parameters A and E

(6) Before one can calculate the kinetic parameters the left and right limit of the ARC experiment has to be defined by clicking on 'OEA' (right margin). Firstly one selects the starting point when the 'ARC' is switching from Heat-Wait-Search (HWS) to adiabatic mode.

Kinetics parameter を計算する前に ARC 実験データの Tracking モードの起点 (左側) と Tracking モードの終了点 (右側) は OEA(右端の垂直軸の赤枠)をクリックして定義します。
 要は ARC データの HWS モードから断熱モードにスイッチした部分を起点と定義します。

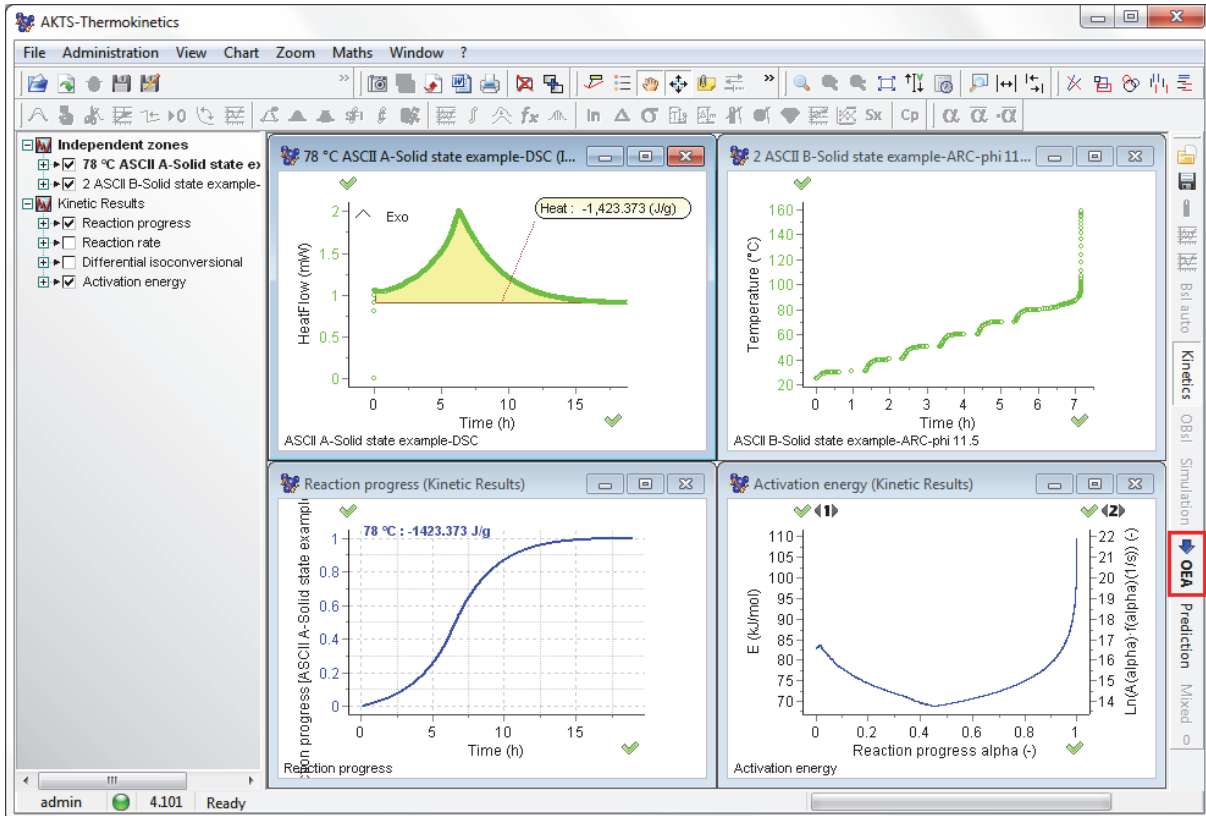


Fig. 10 : Selecting 'OEA' for specifying the area of the adiabatic condition

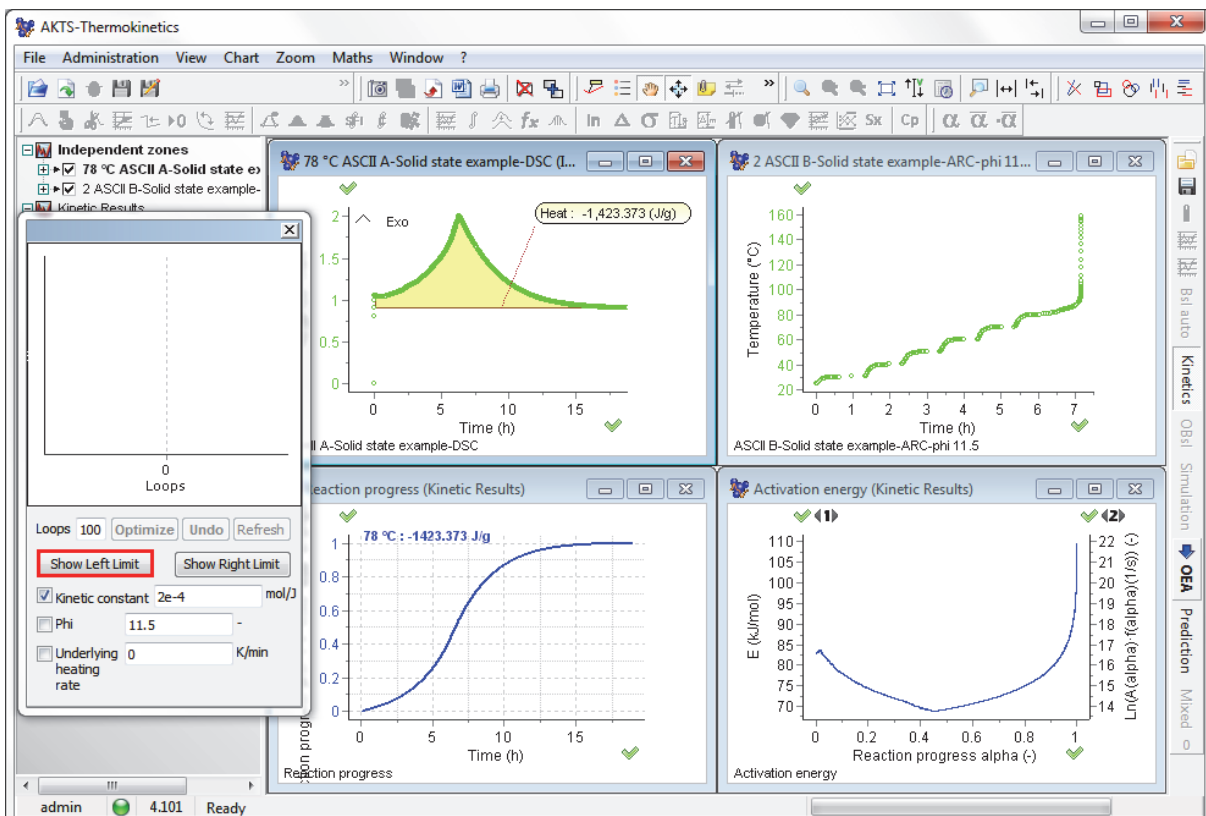


Fig. 11 : Starting point ('left limit') when 'ARC' is switching from Heat-Wait-Search (HWS) to adiabatic mode

(7) For a better view one should maximize the ARC curve window. Thereafter one can easily move the left limit to the beginning of the adiabatic mode.

画面の解像度をよくするために ARC データ曲線 window のサイズを最大にすべきです。そうすれば断熱モードの初期の左端の限界位置のカーソルを動かすことができます。

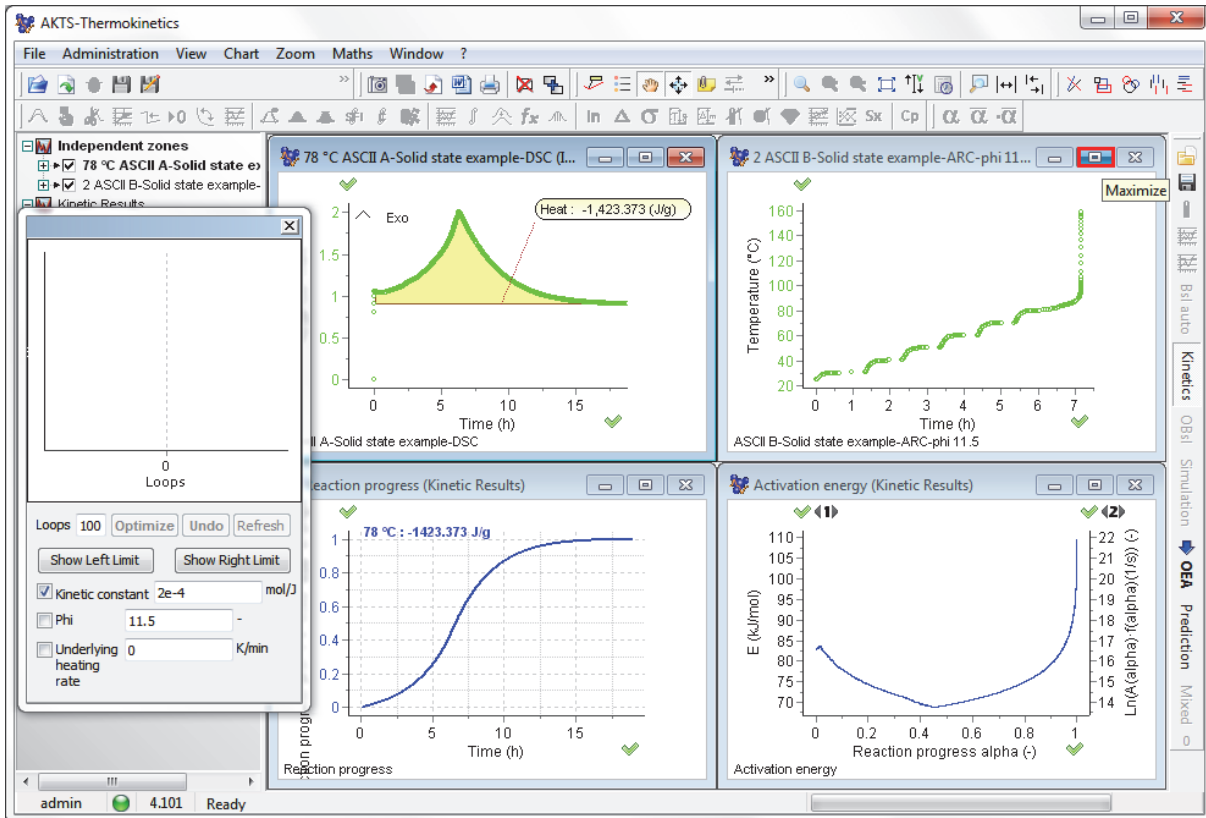


Fig. 12 : Maximizing the ARC plot window for a better view

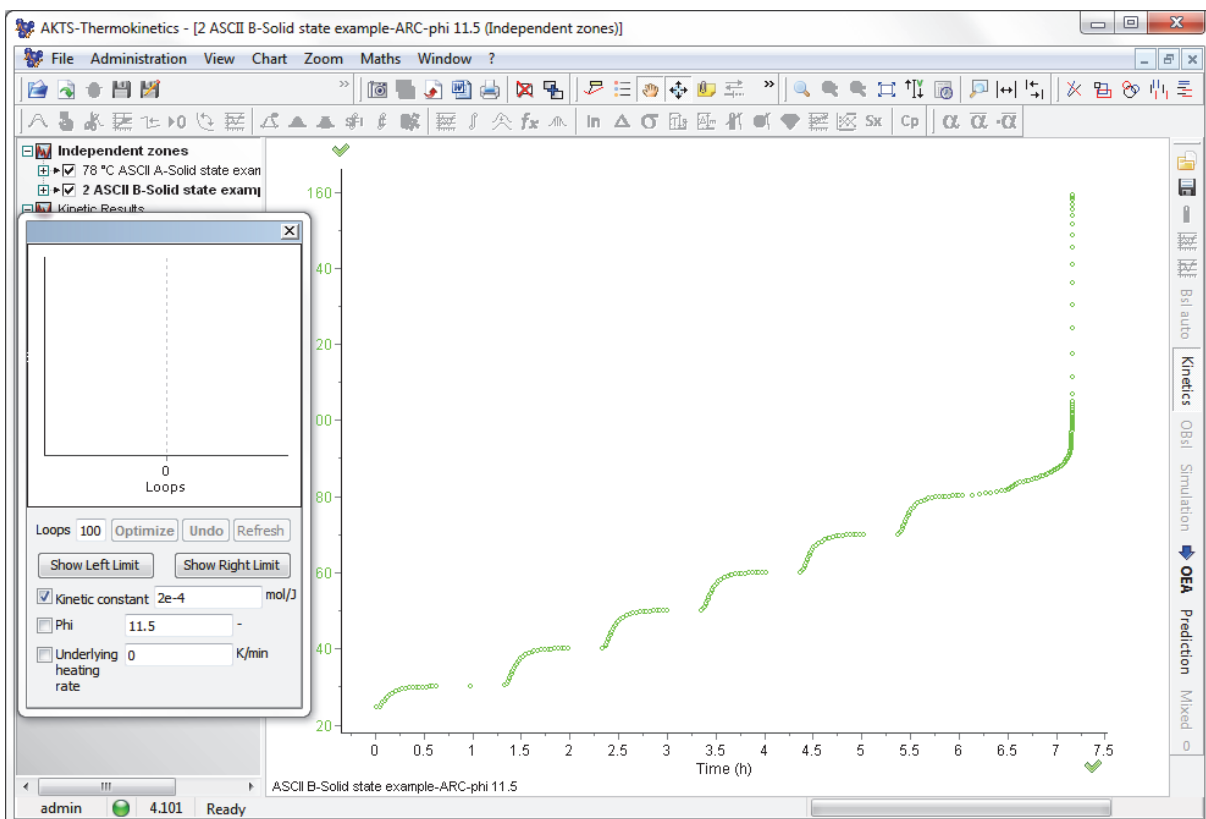


Fig. 13 : Heat-Wait-Search (HWS) profile and runaway curve of the ARC

(8) To move easily the 'left and right limits' to the requested point one can do a right click on the chart and select the option 'Sharp Cursor', i.e. the cursor moves now from point to point.

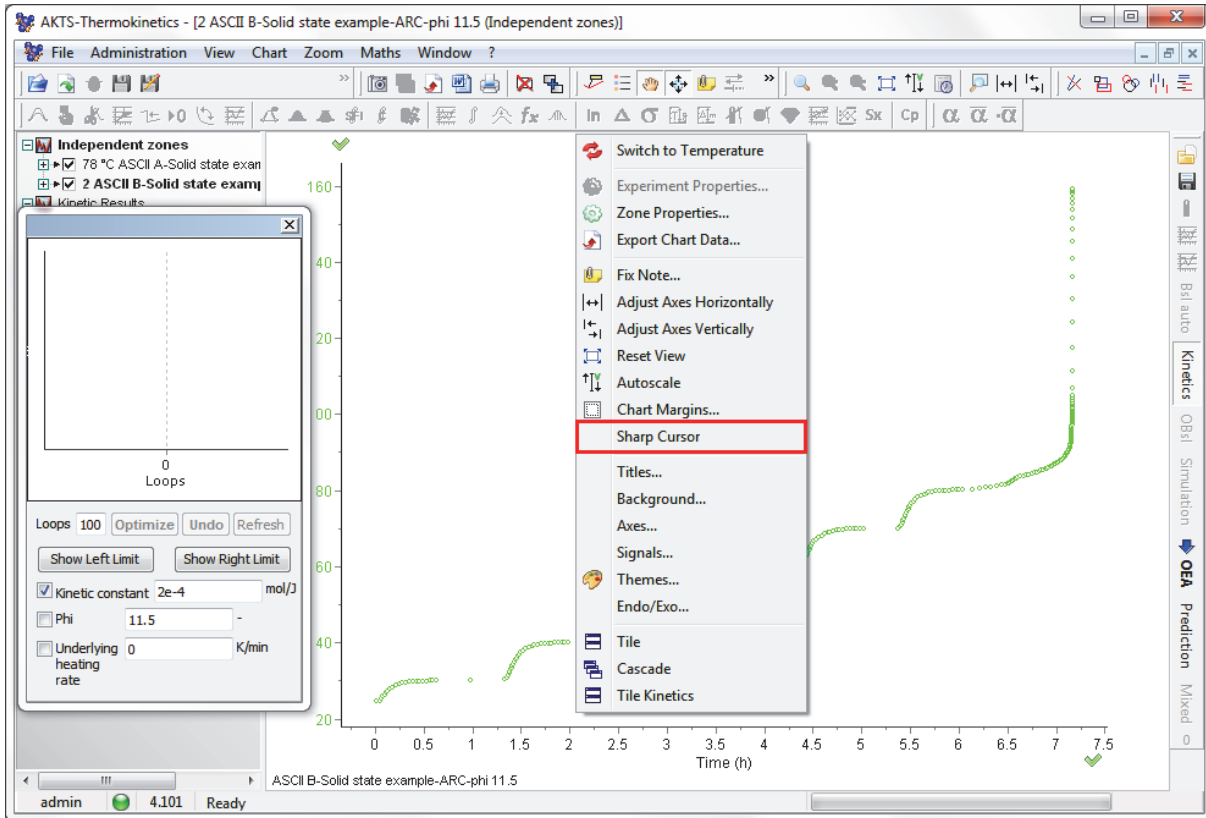


Fig. 14 : Selecting option 'Sharp Cursor' to move the cursor from point to point

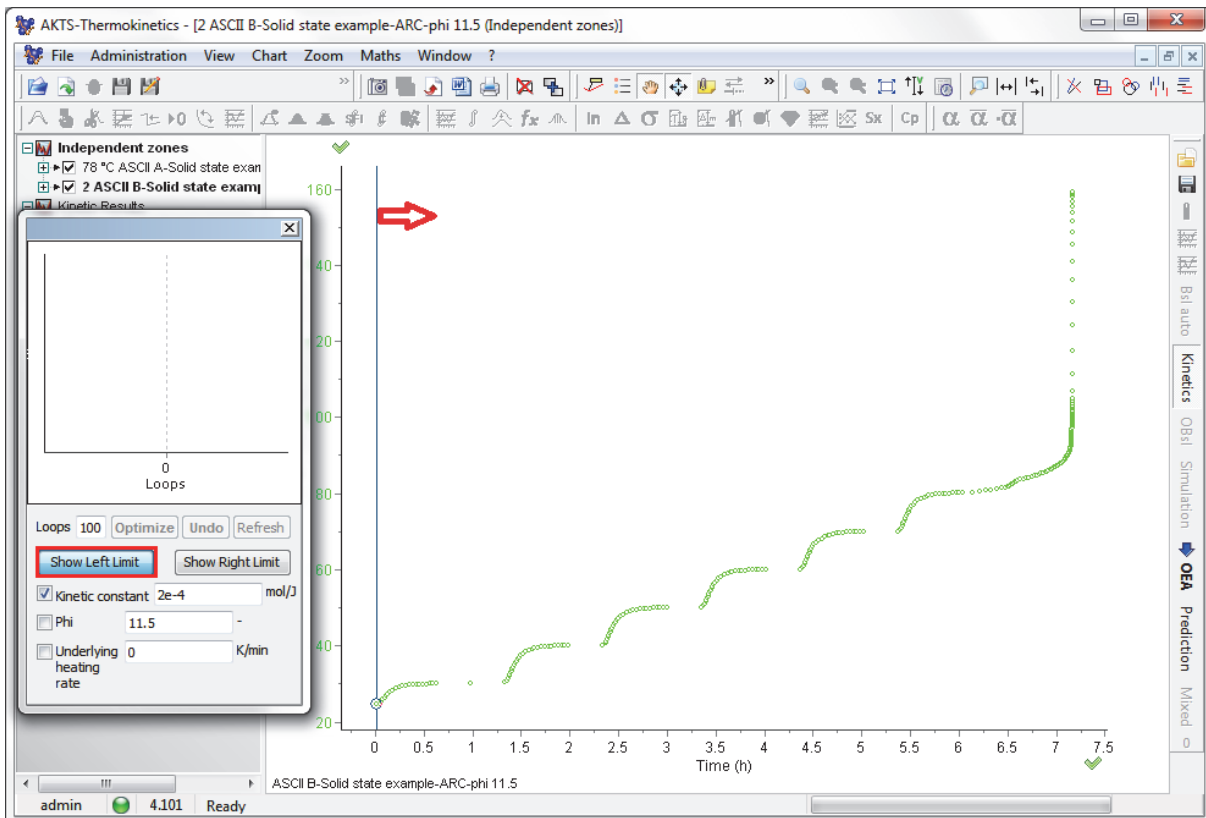


Fig. 15 : Selecting starting point of adiabatic mode 'Left limit'

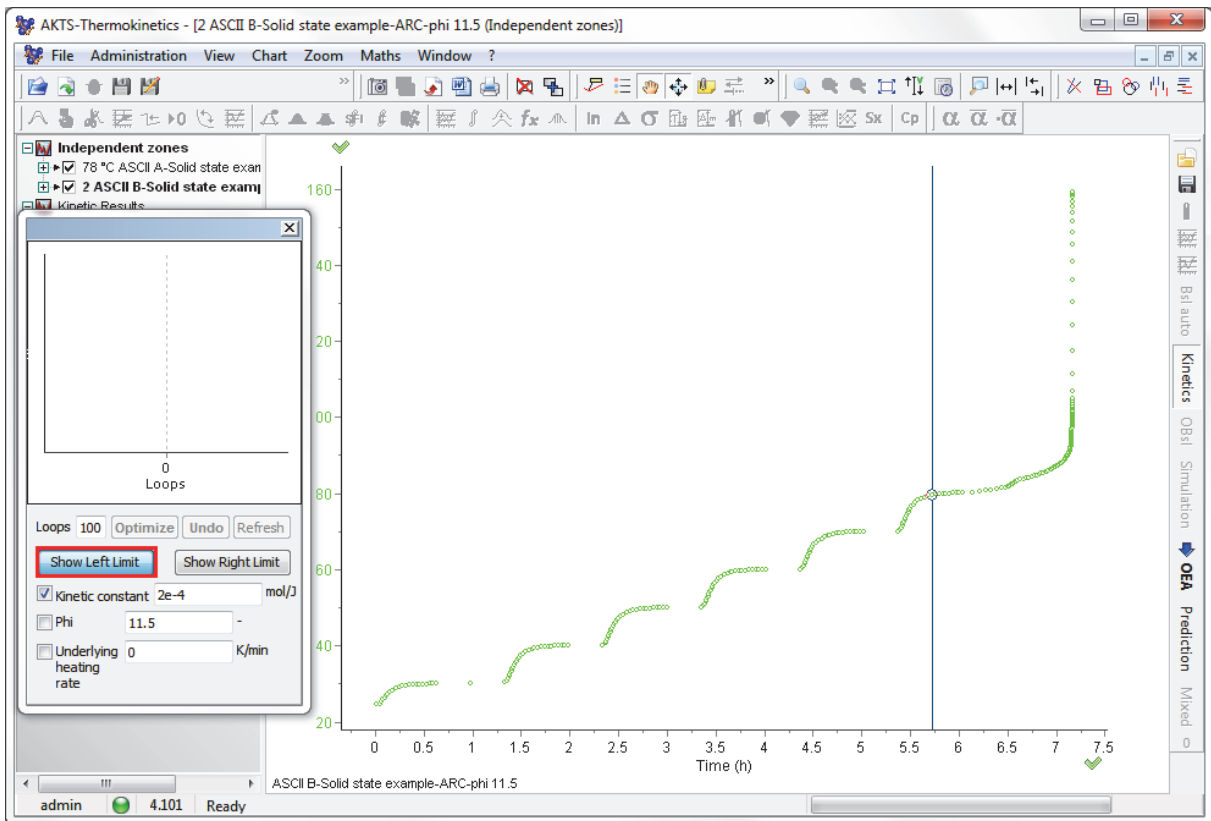


Fig. 16 : Starting point of adiabatic conditions 'Left limit'

(9) The same has to be done for the right limit (ending of the runaway curve) as shown below.

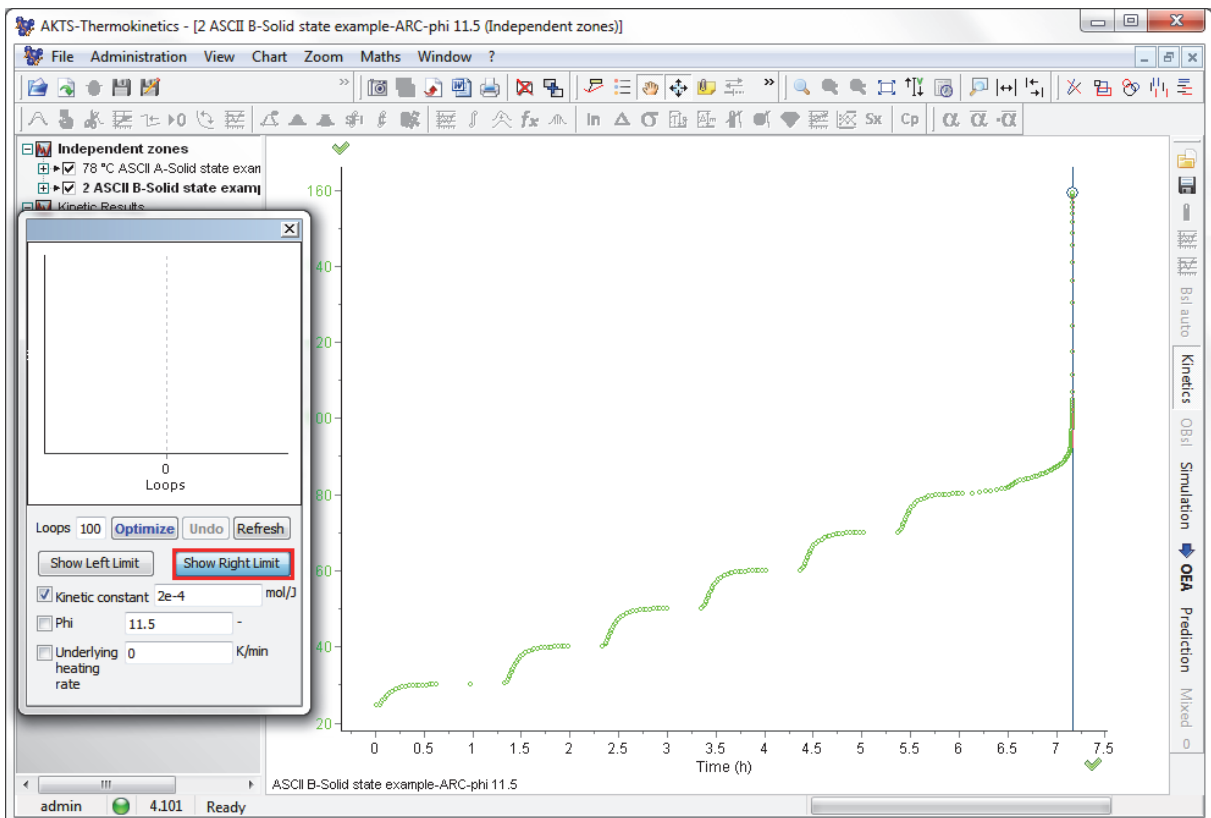


Fig. 17 : Defining end of the runaway curve ('Right limit')

(10) After choosing the end point of the adiabatic runaway curve one can click on the button 'Show Right limit' to 'deselect' it again.

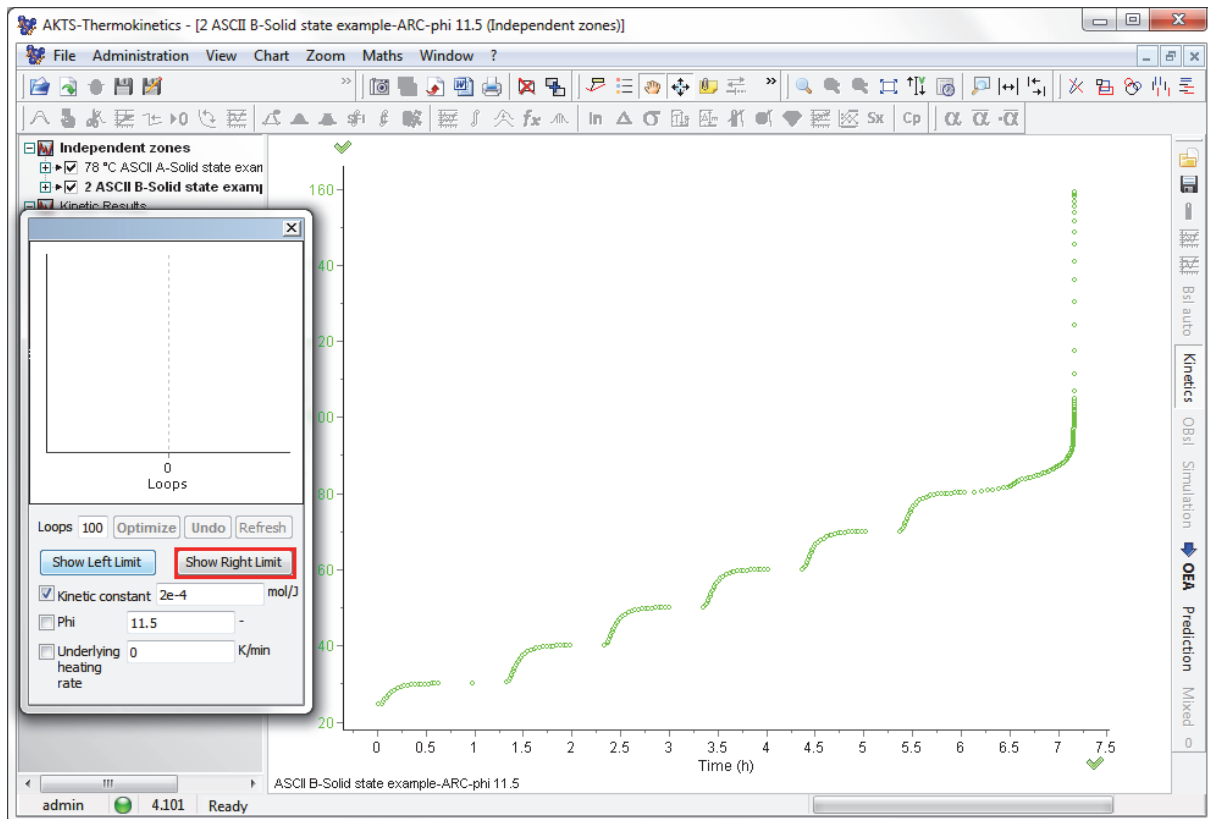


Fig. 18 : Hiding the end point of the runaway curve by clicking on the button 'Show right limit'

以下の次ページが操作上、とくに重要な箇所なので和訳しています。

(11) Before doing simulations it is possible to fix also one of the following parameters: 'kinetic constant', 'phi-factor' and 'Underlying heating rate' by removing the respective tick (window, left, bottom).

Remark: If e.g. experimental phi is 'not selected' the chosen value is fixed and will be not optimized in the following optimization process.

Simulation を実行する前に以下のパラメータである “kinetics constant” と “Phi-factor” と “Underlying heating rate(断熱モードに入るまえの昇温速度)の各々のレ点(右端赤枠内)の1つを固定することができます。(レ点を外すことができます。)

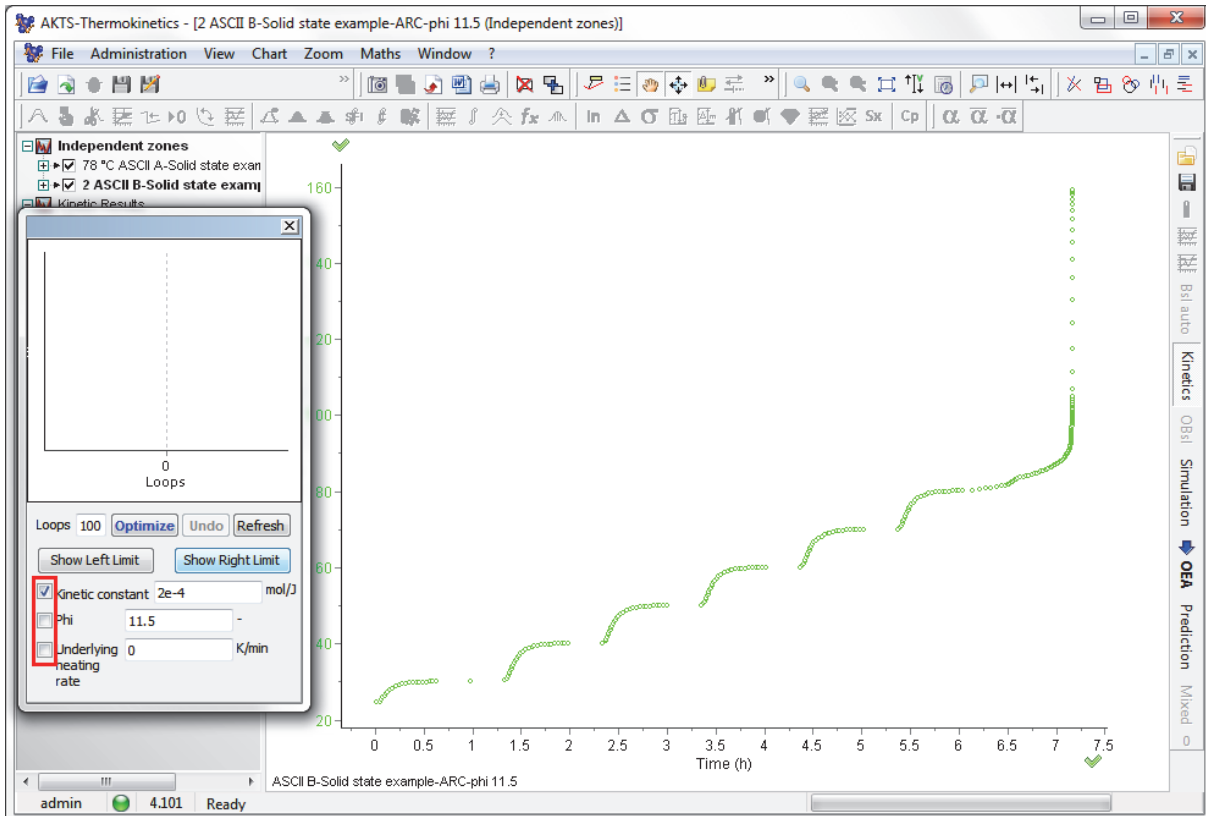


Fig. 19 : Option to fix or optimize the parameters 'kinetic constant', 'phi-factor' and 'underlying heating rate'

(12) By selecting the button ‘Simulation’ (right margin) one gets the comparison between simulated data (black curves) and DSC experiment (coloured curves) based on the selected values for kinetic constant and experimental phi.

Simulation ボタンを選択することにより、simulation データ（黒色曲線）と DSC 曲線（緑色曲線）は選択された kinetics constant と実験熱慣性係数 ϕ 値によって計算されています。

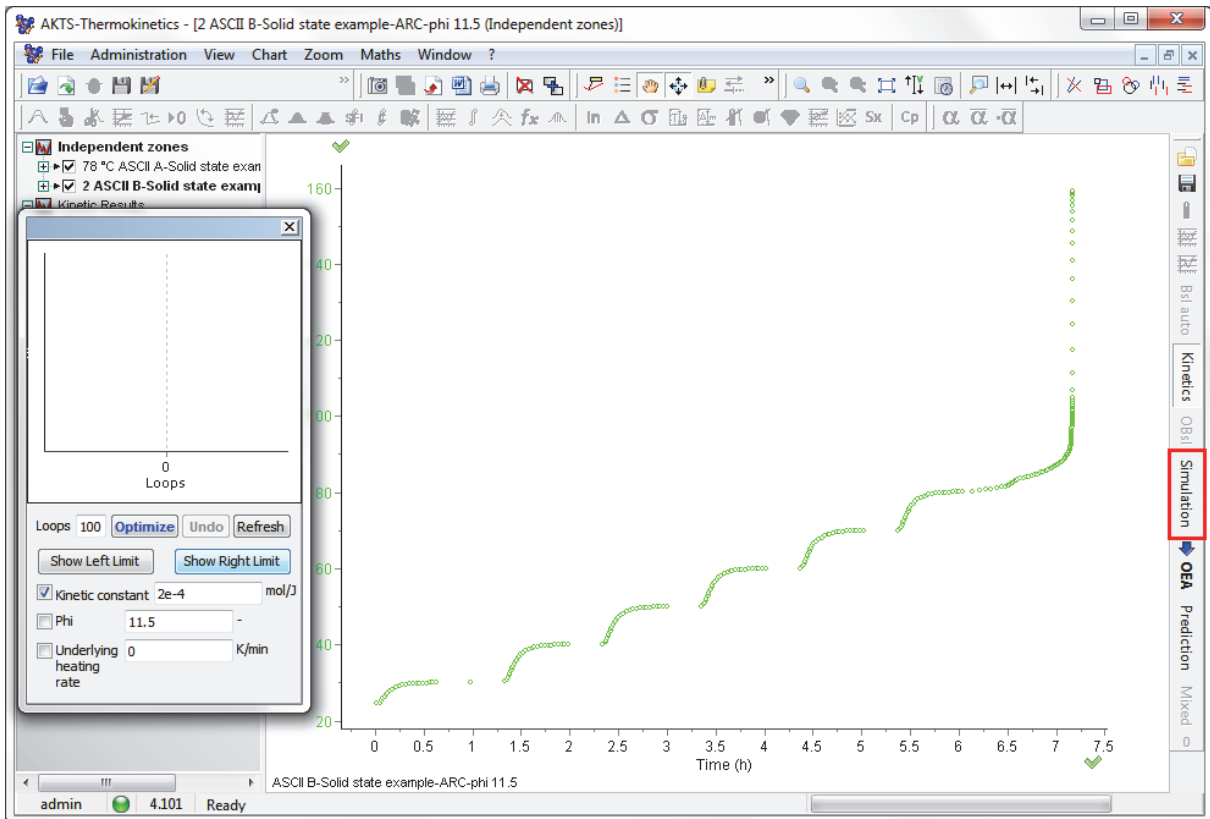


Fig. 20 : Performing ‘Simulation’ means comparison between simulated and experimental data

(13) This approach is based on 'default' values of kinetic parameters A and E which means that one has to check if the 'simulations' (black curves) fit well to the ARC measurement (coloured curve). By changing the values of the kinetic constant in the range of $1e-4$ and $2e-4$ and selecting 'Refresh' button one can improve the fitting 'manually'.

このアプローチは kinetics parameter A と E の default 値が simulation の黒色曲線と ARC 曲線（緑色曲線）と良くフィットするかどうかをチェックする操作をベースにしています。

kinetics constant 値を 0.0001 から 0.0002 の間で変化させ、Refresh ボタンを選択することにより手動でフィッティングの度合いを改善することができます。

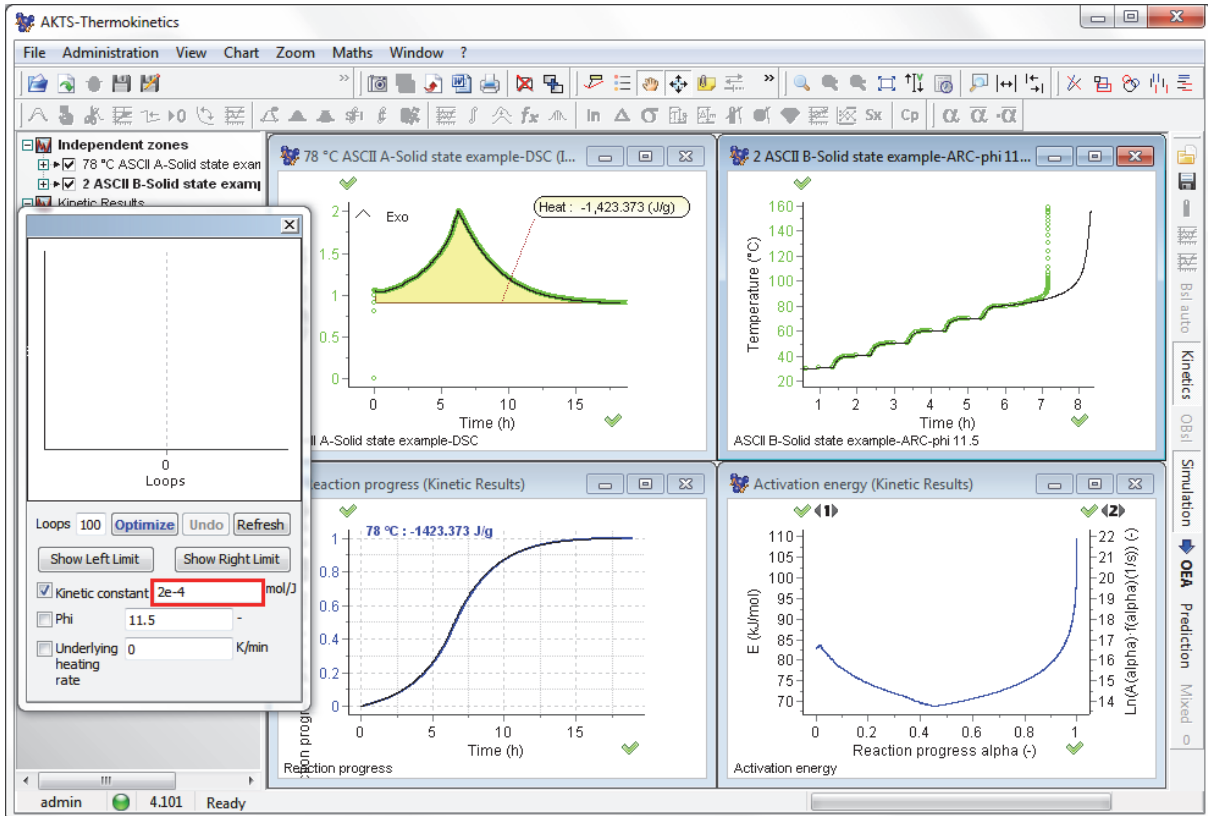


Fig. 21 : Manual improvement of the fitting by changing values of the 'kinetic constant'

(14) This procedure has to be continued as long as a good agreement between simulated and experimental ARC curve is reached.

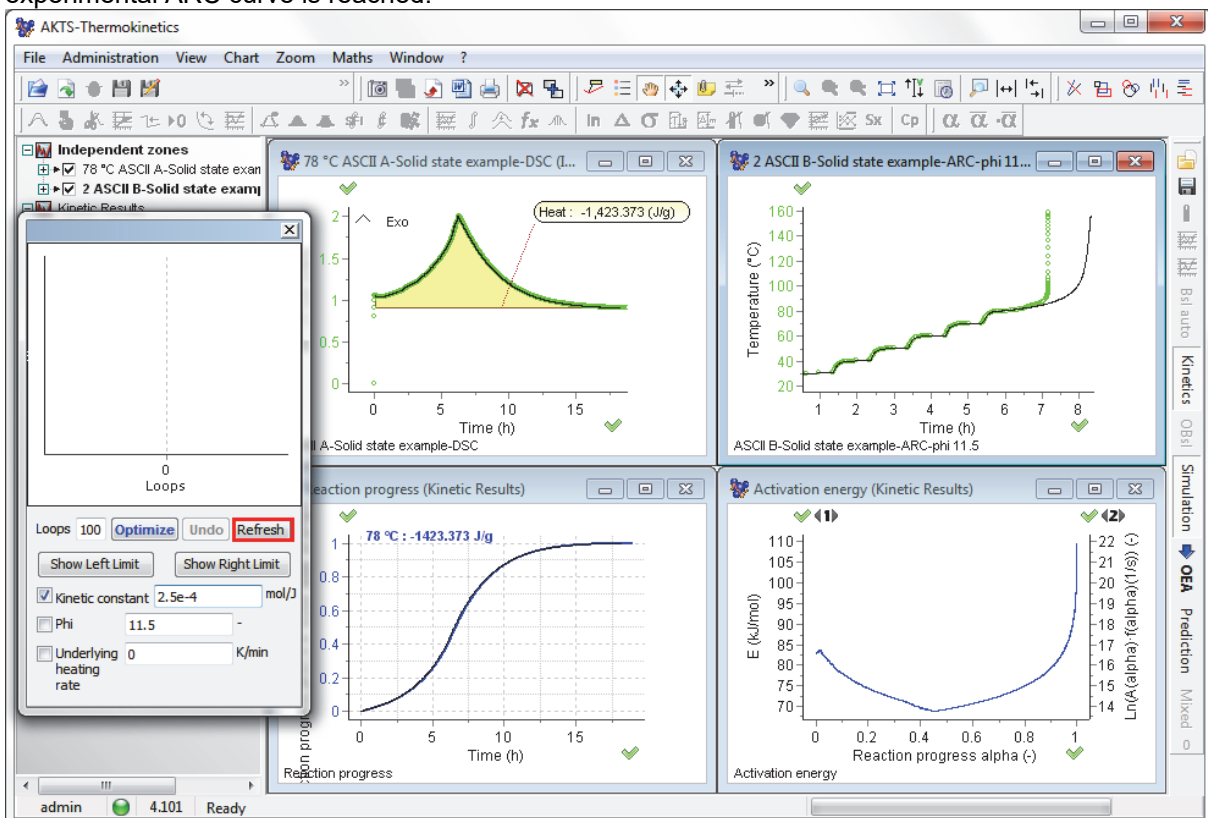


Fig. 22 : Manual adjustment of the fitting curves by clicking 'Refresh'

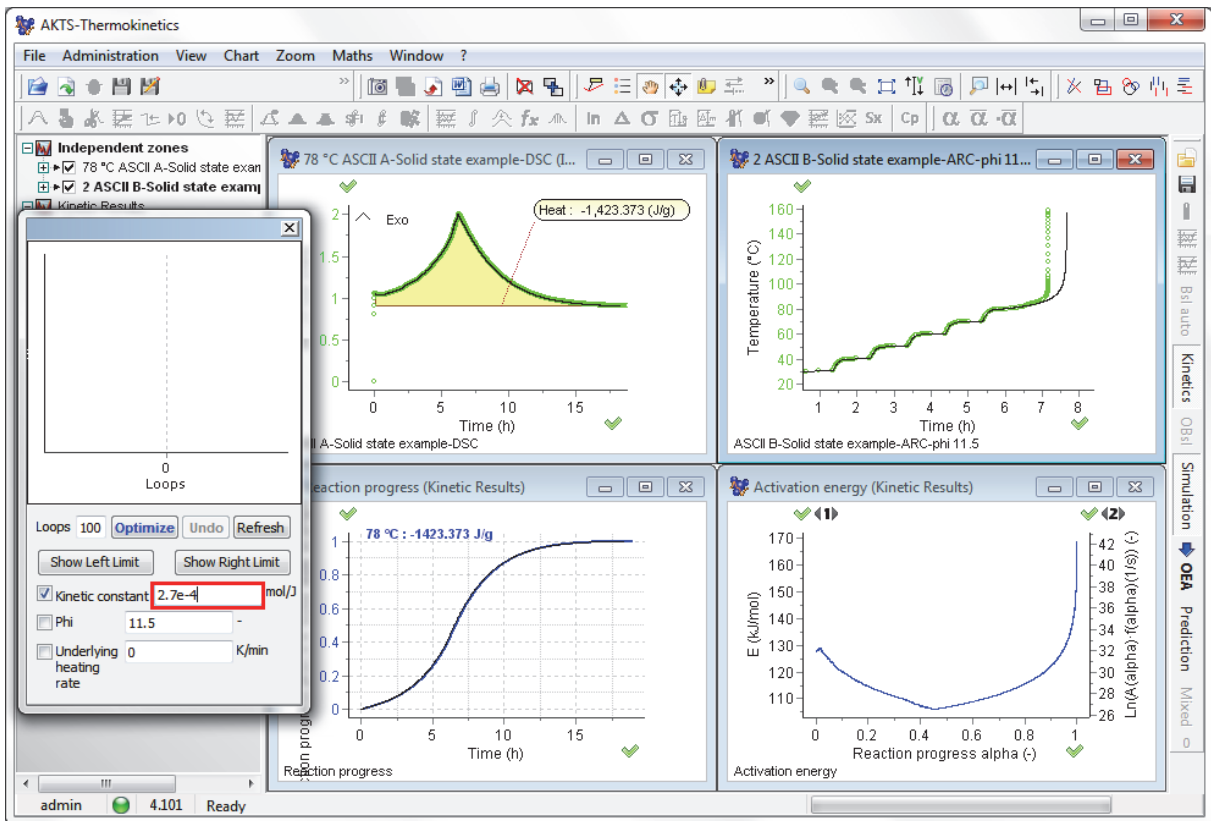


Fig. 23 : Manual adjustment by changing the values for the 'kinetic constant'

(15) ここまでは手動による Fitting でした。さらに可能な限りベストな fitting 状態とするために自動最適化計算プロセスの "Optimize" 機能を使って Kinetics constant と experimental phi-factor の値を最適化計算します。

In order to achieve the best possible fit one has just to click on 'Optimize' using the 'automatic' optimization process for the kinetic constant and experimental phi (if selected).

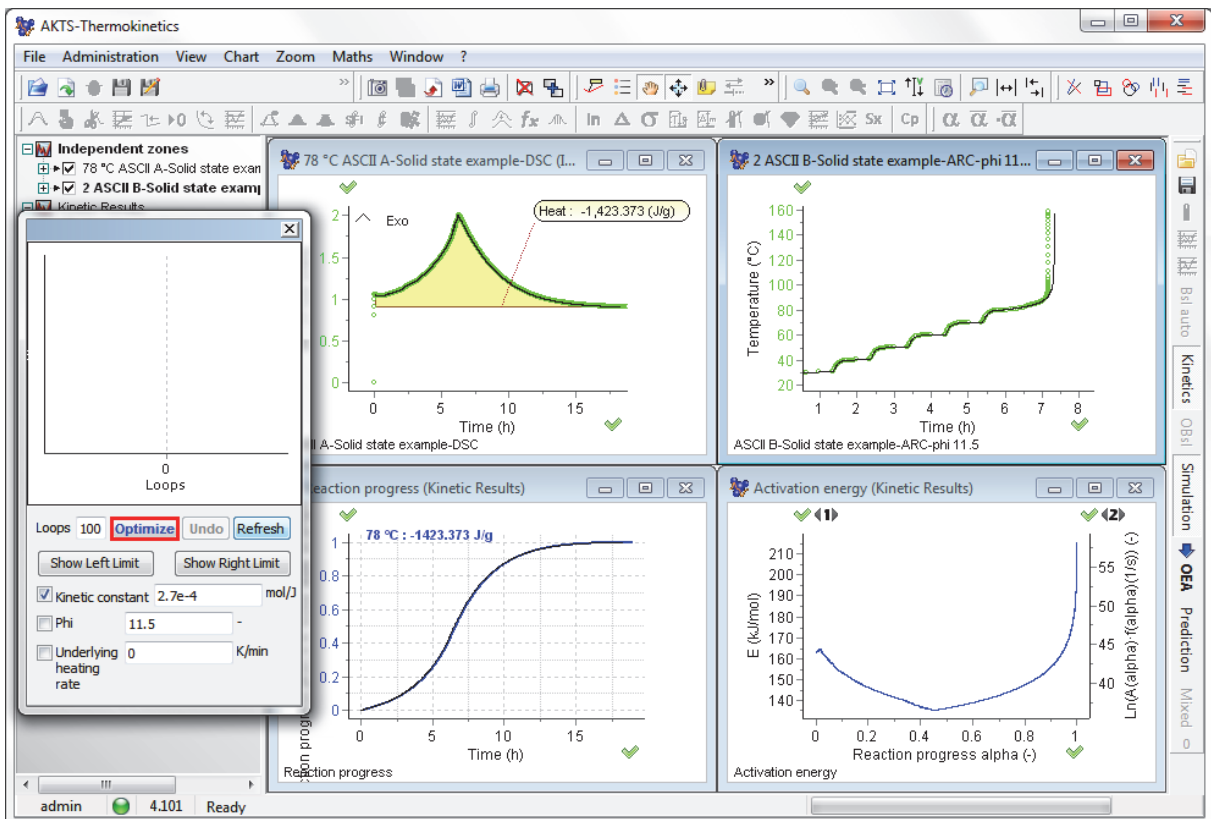


Fig. 24 : Select 'Optimize' to start automatic optimization process to achieve the best fitting

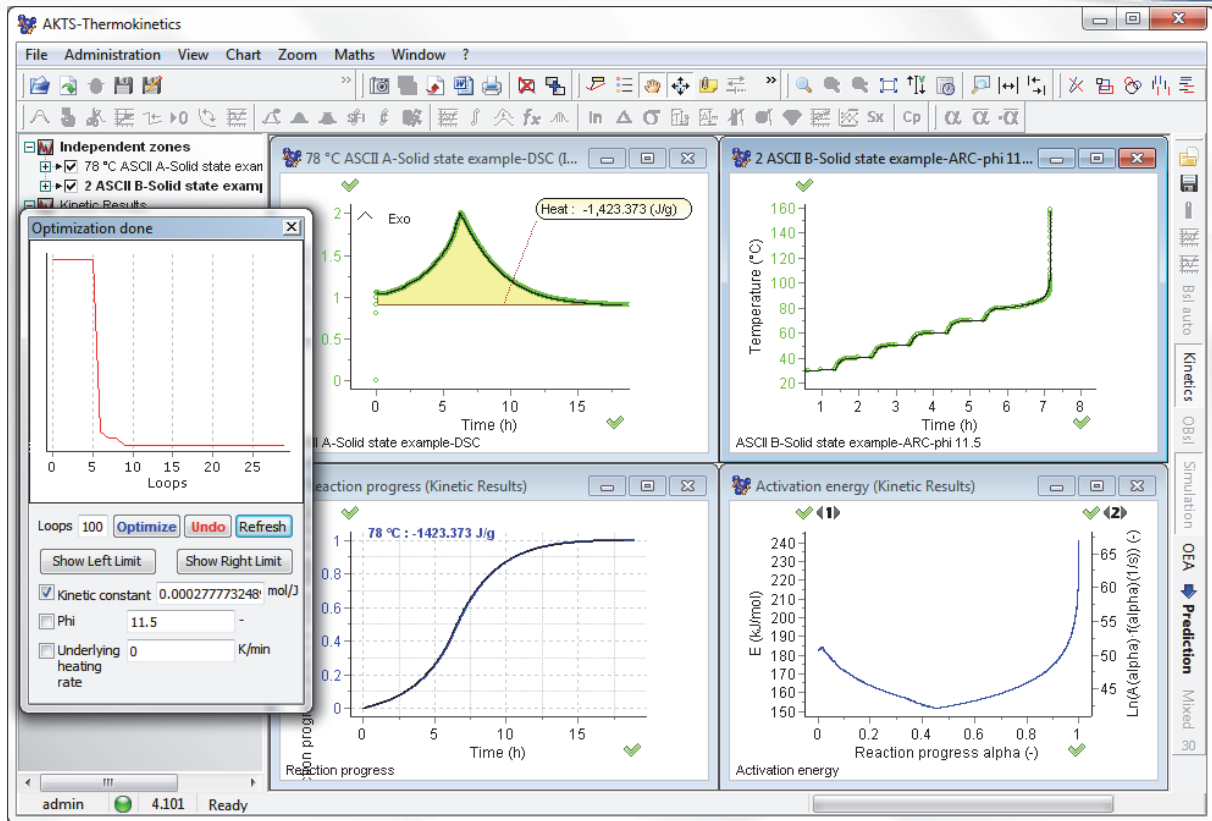


Fig. 25 : Fitting after optimization procedure

(16) After finishing of the optimization procedure one can begin the TMRad, SADT, etc. calculations. In these calculations the optimized parameters evaluated in the above described work-flow will be applied.

(17)

最適化計算が終了すれば TMRad や SADT の予測計算を実行することができます。

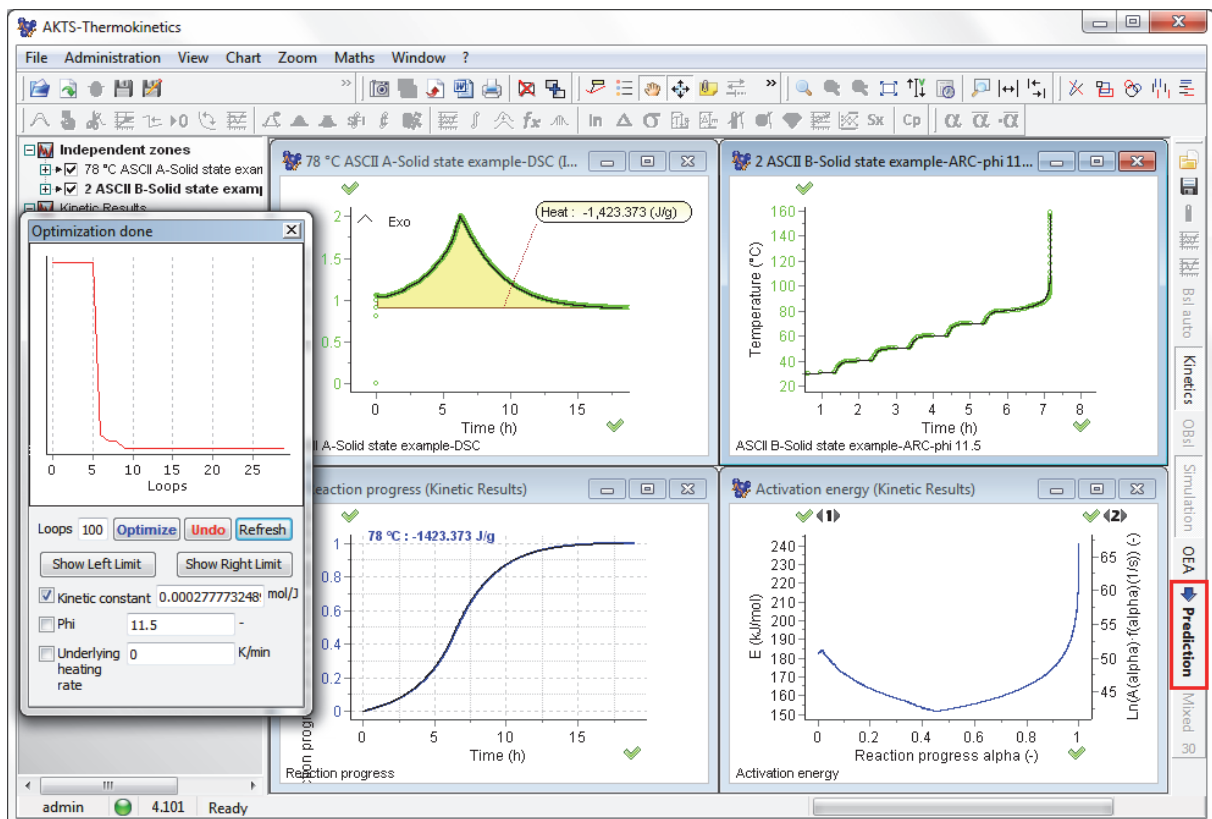


Fig. 26 : Performing predictions, i.e. calculation of TMRad, SADT, etc...