

[概要]

使用していたグリースが4年で硬化し、不具合が発生した。硬化原因は、元素分析(C/O)、赤外分光分析、プロトン核磁気共鳴分光分析により、酸化劣化であることが判明した。

グリース使用のランニングコストを押さえることを目的に、耐用年数を最短7年にできる使用温度条件を調べるために熱重量分析/示差熱分析(以下、TG/DTAと略記)による反応速度論的解析評価を行った。

[特徴]

- ・少量試料で評価できる(10mg程度/測定)
- ・評価時間が短い
- ・高精度で相対的な寿命評価が可能

[分析原理と手順] アレニウスプロットによる解析

昇温速度を変えてTG測定を行い、劣化反応の活性化エネルギーおよび任意の重量減少反応がおこるまでの寿命を求める方法。

分析原理

劣化反応(定温劣化の場合)

物質 + 熱 $\xrightarrow{\text{劣化反応}}$ 化学構造変化 \rightarrow 特性変化
(単一反応と仮定) (分解・酸化等) (硬化等)

劣化反応の反応速度は、**アレニウスの式**にしたがうと仮定


アレニウスの式(化学反応速度と温度の関係を示した式)

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

k : 反応速度定数
 A : 頻度因子
 (反応する分子の衝突回数)
 ΔE : 活性化エネルギー[kJ/mol]
 R : 気体定数=8.314[J/K·mol]
 T : 絶対温度

手順

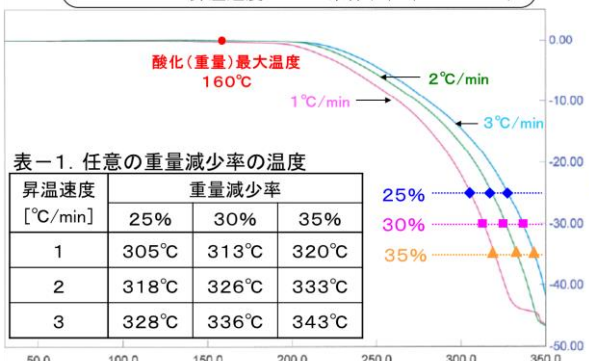
- ① TG/DTA測定(昇温速度:3条件 1, 2, 3°C/min)
任意の重量減少率に達した温度を計測
5%以上減少した温度から、3点以上
→ 25, 30, 35%減少した温度とした
- ② アレニウスプロット作成
横軸 温度の逆数、縦軸 昇温速度の対数
傾きより活性化エネルギー算出
- ③ 劣化温度・寿命算出



TG/DTA6200
エスアイアイテクノロジー製

[分析結果] TG/DTA およびアレニウスプロットによる寿命7年の使用温度

[測定条件] 試料量 : 10mg
雰囲気ガス : 空気
ガス流量 : 100mL/min
昇温速度 : 3条件(1, 2, 3°C/min)



酸化(重量)最大温度 160°C

2°C/min
1°C/min
3°C/min

25%
30%
35%

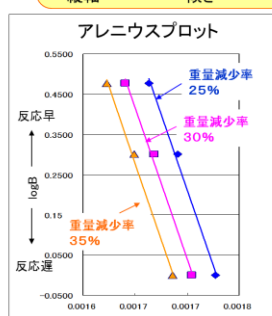
表-1. 任意の重量減少率の温度

昇温速度 [°C/min]	重量減少率		
	25%	30%	35%
1	305°C	313°C	320°C
2	318°C	326°C	333°C
3	328°C	336°C	343°C

アレニウスの式(変形)

$$\log B = -0.4567 \cdot \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{定数}$$

縦軸 傾き 横軸 B : 昇温速度[°C/min]



アレニウスプロット

重量減少率 25%
重量減少率 30%
重量減少率 35%

反応早
反応遅

高温 ← 1/T → 低温

表-2. アレニウスプロットの傾き

重量減少率	傾き
25%	-7487.219
30%	-7492.193
35%	-7523.783

良好な直線性!
傾きのばらつきなし!

アレニウスの式(変形)より
活性化エネルギー = 137kJ/mol

アレニウスプロットから求めた活性化エネルギー ΔE

新品グリースの TG/DTA

$$\tau = \frac{\int_{T_0}^{T_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT}{B \exp\left(-\frac{\Delta E}{R(T_c + 273.15)}\right)}$$

τ : 定温劣化時間[年]
 T_c : 劣化時間算出温度[°C]
 T_0 : 昇温開始温度(30°C)[K]
 T_1 : 任意の重量減少率に対応した温度
 (160°C)[K]酸化(重量)が最大となった温度

4年で劣化する使用温度 **73°C**

寿命7年以上の場合
69°C以下で使用

定温劣化時間の計算式