

TG-EGA による炭素基複合材の酸化挙動の 精密分析・解析システムの構築

佐野秀明*・鄭 国斌*・内山休男*

Establishment of precise analysis system for oxidation behavior of carbon based composites via thermogravimetry-exchanged gas analyzer

by

Hideaki SANO*, Guo-Bin ZHENG* and Yasuo UCHIYAMA*

The novel thermogravimetry-exchanged gas analyzer and analysis system for oxidation of the carbon composites was established in order to clarify their oxidation kinetics. Accuracy of the system was improved through fixing nine kinds of calibrated parameters and using analysis software containing their correction terms. The analysis system can estimate successfully the experimental result of oxidation kinetics of the carbon / B₄C / SiC composite by means of calculation using a parameter concerning with mass change, gas formation of CO and CO₂, and oxygen gas consumption.

Key words : Carbon composites, Oxidation, Thermal analysis, Kinetics

1. はじめに

炭素材料は耐熱構造材料として優れた物理的・化学的特性を有するが、酸素の存在する 500℃以上の高温で酸化消耗することにより、その使用が著しく制限されている。それゆえ、炭素材料の耐酸化性を向上させるために古くから多くの研究がなされている¹⁾。Ogawa ら²⁻⁴⁾ は、マトリックス炭素中に B₄C および SiC などの非酸化物セラミックス粉末を酸化インヒビターとして添加した C/B₄C/SiC 系の炭素基複合材を作製し、その機械的特性と耐酸化性を向上させることを見出した。本複合材は比較的低温である 500℃から B₂O₃ が、また 1100℃以上の高温で SiO₂ が生成し、平滑で緻密なボロシリケート酸化保護膜を自己形成し、1400℃までの高温で優れた耐酸化性を示すことが判っている⁵⁻⁶⁾。非酸化物セラミックスを含有する炭素系複合材の耐酸化性評価は主に酸化中の質量変化から評価され²⁻¹⁰⁾、多くの有用な知見が得られている。この B₄C および SiC をマトリックス炭素に適量添加する

ことにより、1400℃まで顕著な質量変化を示さない程度に耐酸化性を向上させることが可能となっている⁵⁾。しかし、この質量変化には、酸化に伴うマトリックス炭素の酸化焼失による質量減少と同時に B₂O₃ や SiO₂ などガラスの生成に伴う質量増加が含まれ、見かけ上質量変化が見出せてない場合が考えられる。よって、単に質量の変化から本複合材の耐酸化性の評価やそのメカニズムを解明することは難しく、組織変化や成分分析などによる多元的な解析により酸化挙動を評価することが一般に行われている。

近年、C / SiC / B₄C 系の炭素基複合材はそのガラスに対する濡れ性の低さと優れた高温耐酸化性により、ガラスレンズのモールドとして多く使用されている。このモールドとして使用する際、ごく微量の酸化に伴う表面性状変化が、得られるガラスレンズの歩留まりに大きく影響を与えている。そのため、本複合材に更なる耐酸化性の付与が望まれている。この微量の酸化を評価・解析するためには、新たな評価法の確立が

平成19年12月17日受理

* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

必要であり、我々は精密な酸化評価・解析システムを構築する必要があると考えた。ここで、炭素の酸化に関する基礎的研究において、ガス分析によりその酸化挙動を定量的に評価する方法が多く見られる^{1) 1-1) 2)}。これらは、昇温過程中に生成する CO および CO₂ ガス量の分析や消費される O₂ ガス量を分析することにより、炭素の速度論的解析を行っている。特に、熱重量天秤 (TG) と発生気体分析 (EGA) 法によりコークスの自然酸化挙動を評価し、付加した酸素と炭素および水素の反応による CO、CO₂ および H₂O ガスの発生量と質量収支を考慮した定量分析を行った研究^{1) 3)} があり、多くの知見が得られている。本研究では、TG による質量変化測定、CO および CO₂ ガス量の測定に加え、酸化ガスおよび排出ガス中の酸素量の測定により、高純度黒鉛焼結体の酸化に伴う質量・ガス収支の変化の温度と時間の依存性を評価・解析する。この方法は、旧来の TG-EGA 法とは異なり、発生ガスのみでなく反応前後のガス分析と質量変化の均衡を評価するものであり、熱重量天秤-ガス収支分析(TG-Exchanged Gas Analysis: EGA)法と言えらる。本報告では、この TG-EGA 法により黒鉛の酸化挙動を精査し、その測定法を確立すること、また、B₄C および SiC を添加した炭素系複合材の酸化挙動を測定・解析し、本測定・解析システムの有効性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

標準試料としての高純度黒鉛焼結体 (日本カーボン (株) 製 : IGS-743、純度 99.9%) および、以下に示す方法で作製した C/B₄C/SiC 複合材試料を酸化実験に供した。C/B₄C/SiC 複合材の原料粉末として、仮焼ピッチコークス粉末 (新日鐵化学 (株) 製)、B₄C 粉末 (電気化学工業 (株) 製) および SiC 粉末 (昭和電工 (株) 製) を用い、各粉末が C : B₄C : SiC = 51.2 : 10.0 : 38.8 (mass%) になるように秤量し混合した。混合粉末に対し 24 時間の混合磨砕処理を行い、続いて金型で 98MPa 加圧下 1 分間保持の仮成形と、冷間静水圧プレス (CIP) にて 196MPa 加圧下 1 分間保持の本成形で複合材成形体を得た。次に、窒素雰囲気下 1000°C で 1 時間保持の炭素化処理、さらに、アルゴン雰囲気下 2150°C で 1 時間保持の黒鉛化処理により C/B₄C/SiC 複合材試料を得た。これら試料を #1200 の研磨紙で表面研磨し、4×3×1mm³ の寸法に整えた酸化用試料片を酸化実験に用いた。

2.2 評価方法

Fig.1 に TG-EGA 装置の概略図を示す。本装置は、熱重量分析装置 (TG; 島津製作所製 : TGA-50H、質量分解能 1μg)、非分散型赤外 (non-dispersive infrared) 式ガス分析装置 (NDIR ; 島津製作所製 : CGT-7000、測定範囲 CO : 0-100ppm、CO₂ : 0-1000ppm、精度 : ±2% F.S.以内)、2 台のジルコニア固体電解質を用いた限界電流型 (limiting current-type) 酸素センサー (フジクラ : FCX-MW、0-95%O₂、精度 : ±0.5%F.S.以内) および 4 台のマスフローコントローラー (MFC; 堀場エステック製 : SEC-E40、精度 : ±1%F.S.以内) より構成され、これらより出力される計 14ch のデータをデータロガーにより 1s 間隔で取得した。

まず、酸化用試験片を 110°C の乾燥機で 24h 以上乾燥させ、分銅内蔵型電子直視天秤 (最小読み取り質量 10μg) 2 台で質量を測定した。1400°C-1h で空焼きし恒量としたアルミナ製のつぼに試験片を載せ、同じく恒量とした白金試料ホルダーに設置した。高純度 N₂ ガス (99.999%) および高純度 O₂ ガス (99.995%) をそれぞれ 40.0ml·min⁻¹ と 10.0ml·min⁻¹ 混合し、流量 R_{in} (= 50 ml·min⁻¹ = 7.44E-5mol·s⁻¹) の酸化ガス (N₂-20.0 vol%-O₂) を調製し、TG 上部より流し込んだ。TG 天秤部の死容積部分は、酸化ガスにより完全に置換し、系内の CO₂ ガスを予め排除した。NDIR 装置の CO および CO₂ ガスのスパン調整は、標準ガス (CO:101.6ppm、CO₂:996ppm) を用いて試験前に行った。なお、酸素センサーの校正は行っていない。これは、後述する補正操作で試験前の校正の必要性が低いと判断したことによる。TG の昇温は 500°C まで 20°C/min で行い、500°C から 1400°C は 10°C·min⁻¹ とした。酸化処理中は雰囲気供給側と排気側の二つの酸素センサーと続く NDIR 装置により酸素、CO および CO₂ のガス濃度測定を行っ

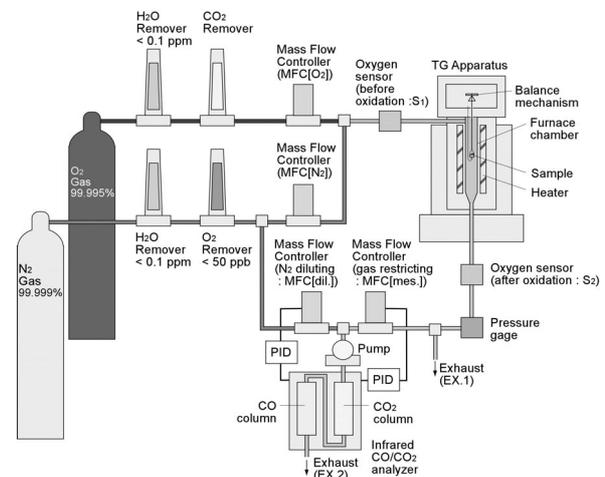


Fig.1 Schematic diagram of the TG-EGA apparatus.

た。酸化ガスの酸素濃度 C_{ox1} および排出ガスの酸素濃度 C_{ox2} [vol%] の測定後、排出ガスの一部を測定ガス量調整用マスフローコントローラー (MFC [mes.]) で流量 (R_m [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)]) を調整し、余剰の排出ガスは EX.1 より系外へ放出した。CO もしくは CO_2 のガス濃度が測定範囲の 70% 以上となった場合は、ガス希釈用マスフローコントローラー (MFC [dil.]) で高純度窒素を最大 $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 流し込み、ガスの測定範囲を超えないように PID 制御で希釈用ガスの流量を制御した。なお、濃度が同範囲の 90% 以上となる場合、MFC [mes.] により排ガス流入量の制限を PID 制御することで、ガス分析のダイナミックレンジを確保することを試みた。加えて、圧力計により系内の圧力と装置近傍の室温も連続的に測定し、体積からモル量へ換算するための計算に用いた。ここで、EX.1 より余剰の排出ガスを放出しているため、系内の圧力はほぼ常圧となる。TG 炉内温度が 1400°C に到達した後に、シロッコファンで強制空冷を行い、室温まで冷却した。高純度黒鉛焼結体を用いた実験では、室温までの冷却過程の質量変化およびガス濃度測定も行い、実験開始時の値の比較により、ドリフトの有無を確認した。

これら測定により得られた測定値を基に、次より示す解析を実行した。得られたデータは、PC の自作プログラムで解析処理を行った。プログラムは IgorPro® を用いて作成し、TG 質量補正処理、同期処理およびガス分析の定量補正処理を行った。なお、TG の質量変化値をそのまま用いず、上述電子天秤で測定した質量を試料初期質量値とした。すなわち、TG で測定した初期質量は、電子天秤で測定した値に置き換え、質量変化曲線は、TG で得られた質量変化率を試料初期質量値にかけることで補正することとし、酸化に伴う質量変化と酸化温度の関係を調べた。本システムの各ガス測定部と試料質量測定部の間には、装置やガス配管の有限の体積があることから、ガス流速に逆比例したラグタイムが生ずる。これを補正するための同期処理を行い、定量分析の高精度化を行った。なお、本解析の基本時刻を、TG の質量変化が生じた時刻とした。同時刻にデータロガーに記録された CO や CO_2 ガスの測定値は、その測定部がガス流路の末端にあることから、TG の質量変化と比べ相対的に過去のデータであることを意味することとなる。また、ガス分析の定量補正処理も TG の質量を基本とした。TG の質量は、電子直視天秤で測定した質量で補正されているため、結果、本測定の解析を行う際の定量性の起源は、2 台の電子直視天秤となる。

3. 結果と考察

3.1 高純度黒鉛焼結体の標準試料による検量

(1) TG の質量補正

高純度黒鉛焼結体の酸化に伴う質量変化と温度の関係を Fig. 2 に示す。得られた測定データの TG プロファイル m_{TG}^{Mes} は、破線で示してある。質量減少は 600°C より始まり、 700°C 付近より高温域で直線的な質量減少を示した。その後、約 850°C で質量が 0.049 mg を示した後、 1000°C までなだらかに質量増加を示した。試験後のアルミナ製のつぼ内の残留物は、目視により認められなかった。ここで、用いた高純度黒鉛焼結体の純度が、99.9mass% と非常に高いこと、また、 850°C から 1000°C まで質量増加の傾向を示すことより、 850°C で質量が 0 mg でなく 0.049 mg を示す理由は、系統誤差である可能性が高い。一般に、本研究で用いた吊下げ零位法の TG では、浮力、対流および流通ガスの影響を受け、系統誤差を含む見かけの質量変化が測定されることが知られる^{14, 15)}。そこで、これら偏差を定量する目的で、ベースプロファイルの測定を行った。Fig. 3 に TG のベースプロファイルの測定結果と 3 回分の TG プロファイルの平均と、平均プロファイルを減算したベースプロファイルをそれぞれ示す。TG プロファイルは、試験開始直後に $15 \mu\text{g}$ 程度急激に上昇した後、 600°C 付近までなだらかに質量増加を示す。 600°C から 1100°C までその増加傾向が若干増し、 1250°C 付近の 60 から $70 \mu\text{g}$ 程度のピーク値を示した後、質量減少が生じた。これらベースプロファイルを考察する上で重要な要素の一つである流通ガス量を実際に測定した結果を Fig. 4 に示す。TG 試験のガス流量は、酸化ガスの流

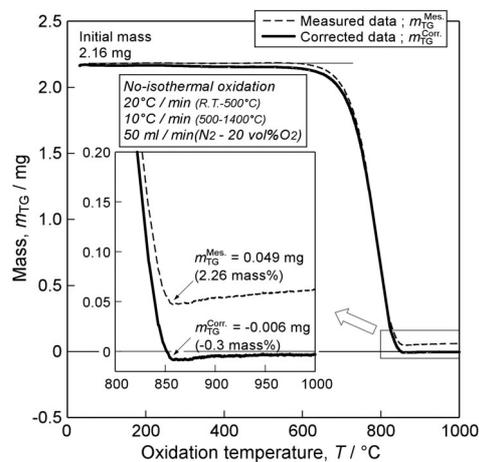


Fig.2 TG curves of the high purity graphite block with oxidation temperature during non-isothermal heating in 20vol% O_2 gas with flow rate of $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

量 $R_{in}^{Mes} = 50.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ としたが、TG 出口の排出ガスの流量 R_{ex}^{Mes} は、温度や炉の条件により大きく変化することが判った。ベースプロファイルの測定実験で TG 炉の温度によって変化する流量割合を Φ_{TG} とすると、

$$\Phi_{TG}(t) = R_{ex}^{Mes}(t) / R_{in}^{Mes}(t) \quad (1)$$

で表され、特に Φ_{TG} は試験直後の急激な流量上昇し、800°Cからのプラトー領域までのなだらかな減少を示し、 Φ_{TG} の値は 1400°Cの温度下降時までガス流入量より多くなった。これは、昇温時の気体の体積膨張が連続的に生じ、TG の排出ガスの量が増加するためだと考えられる。事実、TG 炉の外周部の冷却を行った際 TG 出口のガス流量が急激に減少したことや、温度下降時にガス流入量より少なくなることなどは、この考えを支持することになる。この流量変化は、後に示すガス分析の定量計算にも重要なファクターとなる。流量変化や浮力・対流の影響などが複雑に関与した結果、Fig.3 の TG ベースプロファイルが現れることから、その値を温度の関数として減ずることにより、TG の質量の精度を向上させることとした。すなわち、3 本のベースプロファイルの平均値を算出し、この平均プロファイルをもとに TG プロファイルより減算することにより補正操作を行う。この補正操作により、質量のばらつきは、Fig.3 の上側に示すように、 $\pm 15 \mu\text{g}$ 程度の範囲内になることが期待される。なお、1100°C以上の質量減少は、白金製の試料ホルダーからの白金の揮発（白金製の試料ホルダーは試験前後で約 $30 \mu\text{g}$ の質量減少）によると考えられる。Fig.2 の実線で示した TG プロファイル m_{TG}^{Corr} は、上述平均ベースプロファイルを減算した結果である。酸化焼失時の質量 m_{TG}^{Corr} は $-6 \mu\text{g}$ であり、初期質量の $-0.3 \text{ mass}\%$ となった。以上の操作により、

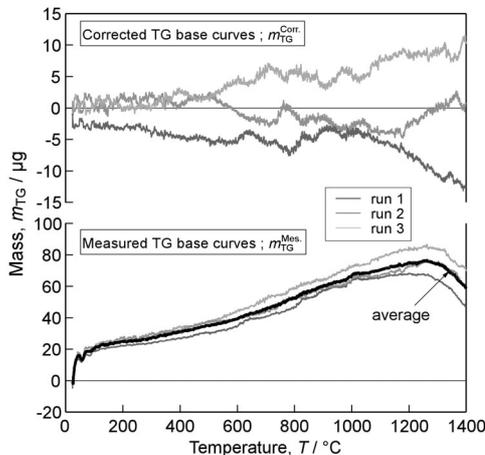


Fig.3 TG base curves and their average curve of the blank alumina crucible. Three corrected TG base curves were calculated by subtraction the average curve from the base curves.

TG による質量変化の精度を向上させることができた。

(2) ガス分析の同期補正

Fig.5 に酸素の濃度割合を変化させた場合の TG 装置入り口および出口付近の酸素濃度計で測定した酸素濃度と時間の関係をこれらの差分曲線とともに示す。TG 入り口付近の酸素濃度計 1 で測定した酸素濃度 C_{ox1}^{Mes} と同出口付近で測定した酸素濃度 C_{ox2}^{Mes} との値の差は、ほとんどないが、時間軸でずれが生じた。この結果、両者の差分が最大で 5 vol%程度現れることとなった。これは、装置やガス配管の有限の体積があることから生じ、ガス流速に逆比例したラグタイムが生ずる。これを補正するため、次式に示すような一連の同期処理を行った。

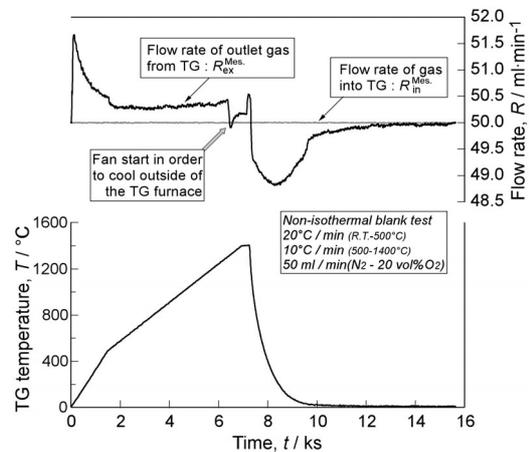


Fig.4 TG temperature with time and inlet gas flow rate and outlet gas flow rate of the TG furnace with

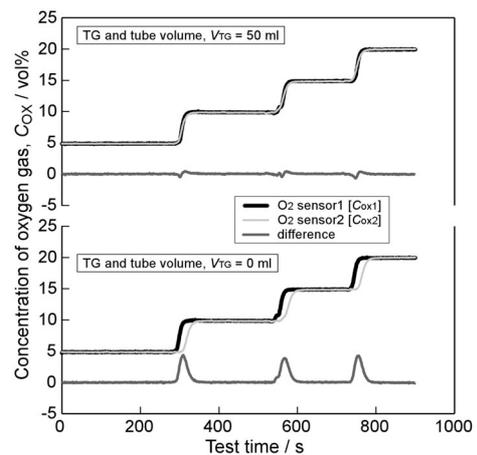


Fig.5 Concentration curves of oxygen gas with time measured by two oxygen sensors. Synchronous calculation of concentration of oxygen gas detected by sensors was performed using Eq.(4) and Eq.(6). Difference curve is calculated by subtraction the curves of the oxygen sensor1 from the oxygen sensor2.

$$R_{in}^{Mes.}(t) = R_{N2in}^{Mes.}(t) + R_{O2in}^{Mes.}(t) \quad (2)$$

$$R_{out}(t) = R_{in}^{Mes.}(t) \times \Phi_{TG}(t) \quad (3)$$

$$C_{ox1}^{Mes.}(t) \Rightarrow C_{ox1}^{Corr.}(t + V_1 / R_{in}^{Mes.}(t)) \quad (4)$$

$$R_{out}(t) \Rightarrow R_{out}^{Corr.}(t - V_2 / R_{in}^{Mes.}(t)) \quad (5)$$

$$C_{ox2}^{Mes.}(t) \Rightarrow C_{ox2}^{Corr.}(t - V_2 / R_{out}^{Corr.}(t)) \quad (6)$$

ここで、 \Rightarrow 記号は左辺の値を右辺に代入することを意味する。酸素ガス濃度 $C_{ox}(t)$ [vol%] は計測時間 t の関数であり、 $C_{ox1}^{Mes.}$ および $C_{ox2}^{Mes.}$ の同期補正後の酸素濃度をそれぞれ $C_{ox1}^{Corr.}$ および $C_{ox2}^{Corr.}$ とした。また、センサー間の TG 装置・配管部の体積 V_{TG} [ml] は、 $V_{TG} = V_1 + V_2$ で表され、酸素センサー (S_1) と試料間の装置・配管の体積 V_1 [ml]、および試料と酸素センサー (S_2) との間の装置・配管の体積 V_2 [ml] の合計とした。また、酸化ガスの流量 $R_{in}^{Mes.}$ は、ガスフローコントローラー MFC[N₂] および MFC[O₂] で調整した窒素ガス流量 $R_{N2in}^{Mes.}$ および酸素ガス流量 $R_{O2in}^{Mes.}$ の和として計算した。式(5)により同期補正の流量 $R_{out}^{Corr.}$ を算出した。式(4)、(5) および(6)による同期処理演算を数値解析することにより、TG 測定部の体積 V_{TG} が 50ml とした場合、Fig.5 に示すように差分曲線はほぼ直線となった。若干生じる偏差は、装置・配管内を流通する際の気体の拡散により、面状に形成した酸素濃度境界部分が不明瞭になることに起因すると考えられる。同様の同期処理は、CO および CO₂ ガス測定部にも必要となる。Fig.6 に CO および CO₂ 標準ガスの濃度変化と時間の関係を示す。NDIR 装置の CO と CO₂ ガス検出部の間の体積を V_5

とした場合、 $V_5 = 32$ [ml] とすることにより CO ガスおよび CO₂ ガスの濃度の時間依存性が一致した。

高純度の高純度黒鉛焼結体の酸化に伴う CO および CO₂ ガス濃度測定結果と温度の関係を Fig.7 に示す。CO ガスの発生量は、CO₂ のそれに比べ 1000 分の 1 程度と非常に低い。これは、TG 装置の反応炉中に用いた白金製吊糸および試料ホルダーの影響であることが考えられる。実際、白金製部材のない炉中で同試料を酸化させた場合、生成する CO₂ 量の 5 分の 1 程度の CO ガスが検出される。一般に、生成した CO ガスは、白金上に負電荷吸着した酸素原子や酸素分子と反応し CO₂ ガスになることが知られる [16]。よって、本測定システムでは、定性的なガス分析を行うことができないが、酸化により放出される C 量を定量的に測定するガス分析には影響ないと考える。Fig.7 中の CO₂ ガスのピークトップに不自然な変形したプロファイルが見られる。これは、CO や CO₂ ガスの測定可能範囲を広げるための計測を行うために生じた人工的なプロファイル形状である。以下に CO および CO₂ ガス測定の測定範囲を広げる手法を説明する。Fig.8 に計測された CO₂ 濃度および算出した CO₂ 生成速度の酸化温度依存性を希釈ガスおよび測定ガス流速とともに示す。酸化時に被検物質から放出される CO もしくは CO₂ 濃度が、装置の測定限界値 (CO:100ppm, CO₂:1000ppm) よりも低い場合、これらガスの測定範囲を広げる必要はない。しかし、微量の CO および CO₂ ガス生成挙動とともに測定限界以上の大量のガス生成挙動を同時に評価するために本実験では、①CO および CO₂ ガス測定部に最大 1000ml·min⁻¹ の N₂ ガスを流入させること、②測定するガスの量を制限すること、の 2 操作により、これらガスの測定範囲を広げている。測定ガス濃度が設

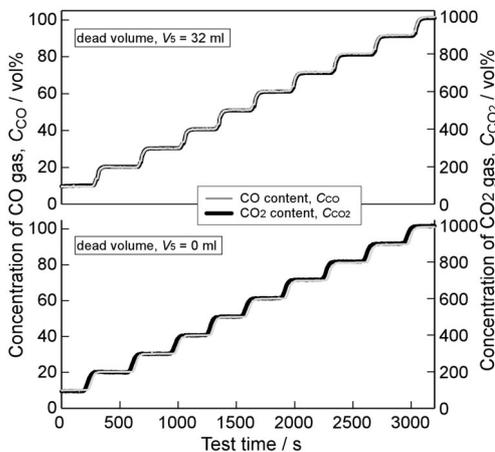


Fig.6 Concentration of CO and CO₂ gas with time measured by NDIR. Synchronous calculation of concentration was performed using Eq.(8).

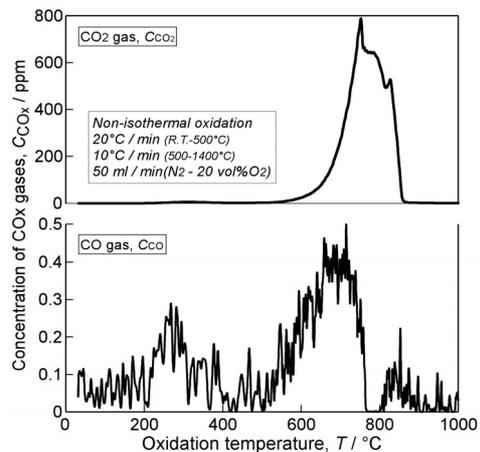


Fig.7 Concentration of CO and CO₂ gas formed during oxidation of the high purity graphite block with time.

定した閾値を超えた場合、N₂ ガスをマスフローコントローラー-MFC[dil.]で所定量流入させ、CO および CO₂ ガスを希釈する。流入量は、計測した CO および CO₂ ガス濃度 $C_{CO_2}^{Mes.}$ に応じて PID 制御している。さらに高濃度のガスを検出した場合は、測定ガスの流入量 $R_m^{Mes.}$ を同様に MFC[mes.]で PID 制御して制限することになる。このような操作により、生成ガス中に 1vol% の CO ガスおよび 10vol% の CO₂ ガスを含む気体の定量分析が可能となる。CO₂ ガスの生成速度 R_{CO_2} [mol·s⁻¹]は、次に示す式(7)から式(10)により算出した。

$$R_m^{Mes.}(t) \Rightarrow R_m^{Corr.} \left(t - V_2 / R_{out}(t) - V_3 / R_m^{Mes.}(t) \right) \quad (7)$$

$$C_{CO_2}^{Mes.}(t) \Rightarrow C_{CO_2}^{Corr.} \times \left(t - V_2 / R_{out}(t) - V_3 / R_m^{Mes.}(t) - V_4 / \left(R_m^{Corr.}(t) + R_d^{Mes.}(t) \right) \right) \quad (8)$$

$$R_{CO_2} = C_{CO_2}^{Corr.} \times R_{out}^{Corr.} \times \left(R_m^{Corr.} + R_d^{Mes.} \right) / R_m^{Corr.} \times \varphi \times 60 \times 10^6 \quad (9)$$

$$\varphi = p_n / R / (T_{room} + 273.15) \quad (10)$$

ここで、 V_3 および V_4 [ml]はガス配管やポンプ部の体積であり、 $R_m^{Mes.}$ に式(7)の同期処理を施した測定ガス流量 $R_m^{Corr.}$ が求まる。CO₂ ガス濃度 $C_{CO_2}^{Corr.}(t)$ [ppm]は測定で得られた実測プロファイル $C_{CO_2}^{Mes.}(t)$ [ppm]に $R_m^{Corr.}$ と希釈 N₂ ガス流量 $R_d^{Mes.}$ を用いて式(8)の同期処理を施している。式(9)は CO₂ ガス濃度 $C_{CO_2}^{Corr.}$ [ppm]を CO₂ ガスの生成速度 R_{CO_2} [mol·s⁻¹]に変換するための式で、気体方程式

を変形した係数 φ (式(10)) をかけている。なお、 φ の算出には TG 装置内の圧力 p_n [Pa]および計測装置近傍の室温 T_{room} [K]を用いた。本 TG 装置を用いた場合、CO ガス発生はほとんど無視してよい程度の量であるが、解析プログラム中では CO ガスに対しても式(7)から式(10)と同様の数値計算を行い、 R_{CO} を算出している。ちなみに、CO ガスの数値計算では、式(8)の V_4 は $V_4 + V_5$ に置き換える必要がある。

Fig.8 の CO₂ ガス濃度 $C_{CO_2}^{Corr.}$ プロファイルより、CO₂ ガスは 600°C 付近より検知され、酸化温度上昇に伴いガス濃度が急激に増加する。750°C および 830°C 付近の CO₂ ガス濃度の急激な減少は、希釈ガスの流入開始と測定ガスの制限開始が急激に行われたことによる。式(7)から式(10)の数値計算より得られた CO₂ ガスの生成速度 R_{CO_2} は、CO₂ ガス濃度 $C_{CO_2}^{Corr.}$ と異なったプロファイル形状として算出され、比較的なだらかなプロファイル形状を呈する。ここで、 V_3 に適切な値 ($V_3 = 11.3$ [ml]) を与え、 V_4 の値を $V_4 = 0$ [ml] および $V_4 = 80$ [ml] とした場合の 750°C および 830°C 付近のプロファイルに注視した (図中矢印)。その結果、 $V_4 = 80$ [ml] で算出したプロファイルには、 $V_4 = 0$ [ml] の計算結果で出現する小さなピークが現れない。これは、当該ガス配管やポンプ部の体積が 80ml 程度であり、同期処理が効果的に行われていることを示す。もっとも、PID 制御に用いるパラメータをチューニングすることにより、Fig.8 のような急激なガスの制御をなだらかな変化を示すものに変えることができる。

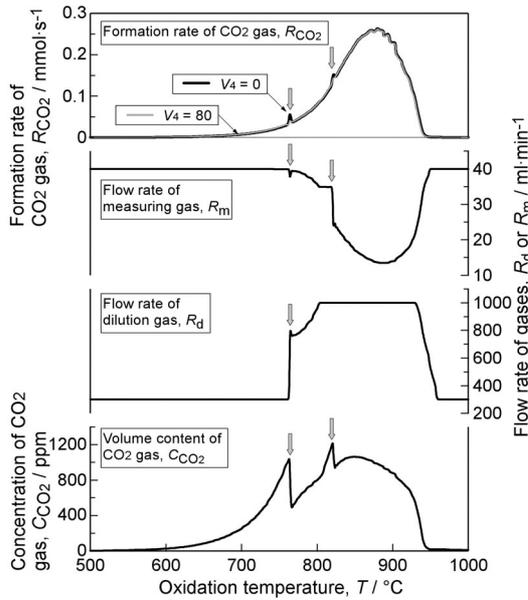


Fig.8 Volume and formation rate of CO₂ gas with oxidation temperature, and flow rate of dilution gas and analyzing gas. The formation rate of CO₂ gas was calculated using Eq.(9).

(3) ガス分析の定量補正

Fig.9 に高純度黒鉛焼結体の TG プロファイル $m_{TG}^{Corr.}$ (Fig.2) と CO および CO₂ ガス測定で得られたプロファイルより算出した計算質量曲線 m_{COx} の酸化温度依存性とそれら差分曲線 $m_{TG-COx}^{Dif.}$ をそれぞれ示す。計算質量曲線 m_{COx} は上述 CO および CO₂ ガスの生成速度 R_{CO} および R_{CO_2} [mol·s⁻¹]よりそれぞれのガス放出量 A_{CO} および A_{CO_2} [mol]を算出 (式(11)および式(12)) し、C のモル質量 $M_C = 12.011$ [g·mol⁻¹]を掛けることにより算出 (式(13)) した。

$$A_{CO}(t) = \int_0^t R_{CO} dt \quad (11)$$

$$A_{CO_2}(t) = \int_0^t R_{CO_2} dt \quad (12)$$

$$m_{COx}(t) = (A_{CO} + A_{CO_2}) \times M_C \quad (13)$$

計算質量曲線 m_{COx} は、3.1 で行った質量補正を施し

たTGプロファイル $m_{TG}^{Corr.}$ とかなり良く一致した。さらに、この $m_{TG}^{Corr.}$ の質量を基準とし、ガス分析の定量結果を補正係数 S_{COx} で補正することを試みた。

$$m_{TG-COx}^{Diff.} = m_{TG}^{Corr.} - m_{COx} \times S_{COx} \quad (14)$$

$S_{COx} = 1$ の場合、すなわち、補正を行わない場合の差分プロファイル $m_{TG-COx}^{Diff.}$ では、その絶対値でもっとも大きな差分が $-50\mu\text{g}$ 程度となり、試料の初期質量に対し約 3mass%の偏差を有することとなった。適切な値を用いた補正 ($S_{COx} = 1.018$) により、差分プロファイル $m_{TG-COx}^{Diff.}$ はほぼ $\pm 20\mu\text{g}$ の範囲の値を示し、試料の初期質量に対し約 $\pm 1\text{mass}\%$ の偏差を有するまでに補正できた。ここで、補正係数 S_{COx} には、標準ガス、NDIR 装置、4台のマスフローコントローラー、データロガーおよび算術計算の偏差 (ゼロ-スパンおよび直線性のずれ) が含まれていることになる。補正值によれば、これら誤差の集積が約 1.8%程度であることを示していることから、本酸化評価システムの CO_2 ガス分析部の精度は非常に高いことが判った。

Fig.10 に酸素センサー1 および 2 で測定した酸素濃度 $C_{ox1}^{Corr.}$ および $C_{ox2}^{Corr.}$ とその差分 $C_{ox}^{Diff.}$ の酸化温度依存性を示す。本実験では、 N_2 ガスおよび O_2 ガスを MFC[N_2] および MFC[O_2] でそれぞれ 40.0 と $10.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ に調整し混合した酸化ガスを用いている。したがって、酸素センサー1 で測定した $C_{ox1}^{Corr.}$ は、 $20.0\text{vol}\%\text{O}_2$ の一定値を示すべきである。しかし、 $C_{ox1}^{Corr.}$ のプロファイルは、 $20.0\text{vol}\%$ より低い値にシフトし、うねりや若干のドリフトを伴う。酸化後雰囲気中の酸素を酸素センサー2 で測定した $C_{ox2}^{Corr.}$ においても、同様のシフト、うねりおよびドリフトが見られる。現時点でこれら現象が生じる原因は不明であるが、以下に示す演算処理により、

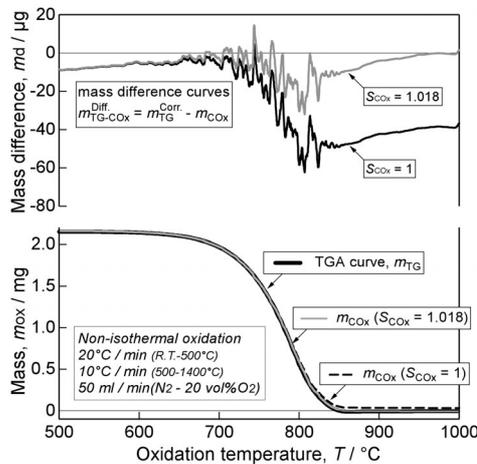


Fig.9 TG curve, calculated mass curve and their difference curve with oxidation temperature. The calculated mass curve was given by Eq.(13).

炭素の酸化に伴う酸素消費速度を算出した。まず、 $C_{ox1}^{Corr.}$ は補正を行わないことにした。 $C_{ox2}^{Corr.}$ は、係数 S_a および S_b を用いる式(15)によりシフトおよびドリフトを補正した。

$$\hat{C}_{ox2}^{Corr.}(t) = (S_a + S_b \times t) + C_{ox2}^{Corr.}(t) \quad (15)$$

得られた補正酸素濃度 $\hat{C}_{ox2}^{Corr.}$ を用いて式(16)により差分を求めた。

$$C_{ox}^{Diff.} = \hat{C}_{ox2}^{Corr.} - C_{ox1}^{Corr.} \quad (16)$$

係数 S_a および S_b をそれぞれ 0 とした場合、差分 $C_{ox}^{Diff.}$ プロファイルは大きなマイナスのベース部分が生じる。係数をそれぞれ $S_a = -0.194$ および $S_b = 0$ とした場合、差分 $C_{ox}^{Diff.}$ プロファイルにドリフト成分が残存する。さらに $S_b = 0.0106$ とした場合、差分 $C_{ox}^{Diff.}$ プロファイルのベースはほぼ 0 となり補正が完了する。なお、ここでは適切な値 ($V_{TG} = 50[\text{ml}]$) で同期補正をしていることから、うねりが消滅している。しかし、この補正操作により、定量性が失われている可能性がある。そこで、既に補正した CO-CO_2 ガス定量結果と比較することにより定量性を確保した。まず、 CO-CO_2 ガス測定結果より得られた黒鉛の酸化に伴う酸素消費速度 $\hat{R}_{O_2}^{COx}$ [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] を式(17)により算出した。なお、 S_{COx} は TG 曲線で補正され、適切な値が与えられている。

$$\hat{R}_{O_2}^{COx} = (R_{CO} / 2 + R_{CO_2}) \times S_{COx} \quad (17)$$

次に、式(18)より 2 台の酸素センサーより求めた黒鉛の酸化に伴う酸素消費速度 $R_{O_2}^{ox}$ [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] を算出した。

$$R_{O_2}^{ox} = (\hat{C}_{ox2}^{Corr.} \times R_{out}^{Corr.} - C_{ox1}^{Corr.} \times R_{in}^{Corr.}) \times \varphi \times 60 \times 100 \quad (18)$$

次に、TG プロファイルにより補正した酸素量 $\hat{R}_{O_2}^{COx}$

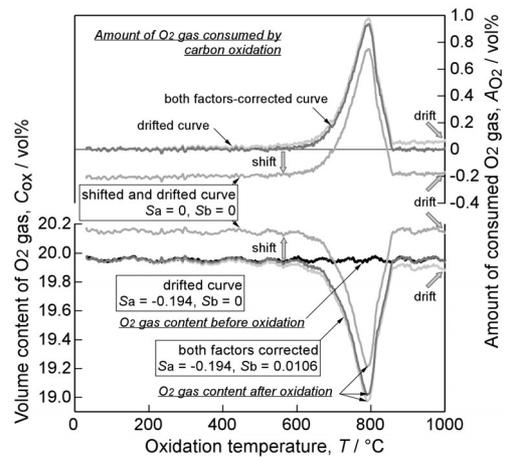


Fig.10 Volume and amount of O_2 gas with oxidation temperature. The amount of O_2 gas was calculated using Eq.(15).

を基準とし、2 台の酸素センサーから求めた酸素量 $R_{O_2}^{ox}$ を補正係数 S_{ox} で補正することを試みた (式(19))。

$$\hat{R}_{O_2}^{Diff} = \hat{R}_{O_2}^{COx} - R_{O_2}^{ox} \times S_{ox} \quad (19)$$

この補正を行う際に V_3 の体積補正も同時に行った結果を Fig.11 に示す。先に、 V_3 および S_{ox} に適切な値 ($V_3=10[\text{ml}]$ 、 $S_{ox}=0.953$) を与えた場合、差分プロファイル $\hat{R}_{O_2}^{Diff}$ はほぼ 0 の値を示す。 S_{ox} の値を $S_{ox}=1$ 、すなわち、補正を行わない場合、その差分プロファイル $\hat{R}_{O_2}^{Diff}$ は 5% 程度の偏差が生じた。また、 $V_3=0[\text{ml}]$ とした場合、差分プロファイルに正負の差分が生じる。以上の結果より、当該部分の体積補正ができ、また、2 台の酸素センサーおよびデータロガーの誤差が補正できた。

上述式(19)までの数値演算には、実は以下に示す式(20)から式(23)の数値演算を加え、定量補正を行う数値演算部の式(9)から式(23)までの回帰計算を複数回行った。MFC[mcs.]中には残留酸化ガスである N_2 および O_2 ガスと反応ガスである CO および CO_2 ガスが混合した状態で測定される。一般に、マスフローコントローラーは、気体ガスの熱伝導率によりその流量を演算している。MFC[mcs.]には Air 用を使用しているため、異なる気体に対してガス流量を測定する際は、補正が必要になる。したがって、本システムの解析部に式(20)に示す式により、測定ガス流量 $R_m^{Corr.}$ の精密化を次のように行い、補正測定ガス流量 \hat{R}_m を得た。

$$\hat{R}_m = R_m^{Corr.} \times \left((1 - R_{CO} / F_{CO} - R_{CO_2} / F_{CO_2}) + R_{CO} + R_{CO_2} \right) \quad (20)$$

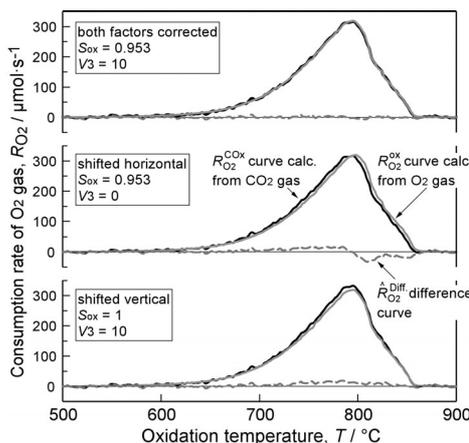


Fig.11 Amount of consumed O_2 gas with oxidation temperature. The consumption rate of O_2 gas estimated from CO and CO_2 gases, and O_2 sensors was performed using Eq.(17) and Eq.(18). Difference curve is calculated using Eq.(19).

ここで、 F_{CO} および F_{CO_2} はそれぞれ CO および CO_2 ガスのコンバージョンファクターで、 $F_{CO}=1.00$ および $F_{CO_2}=0.74$ がそれぞれ用いられている。次に、式(5)で示した酸化ガス R_{out} には、酸化により消費された O_2 ガスの減量と CO および CO_2 ガス発生に伴う流量の増加が考慮されていない。もっとも、原理的には CO_2 の発生は、その量が O_2 ガスの消費量で相殺されることになり、正味の流量の変化は生じない。また、本 TG を用いた評価システムでは、 CO 量が無視できるほど少量のため、酸化ガス流量 R_{out} の再計算は必要ない。しかし、この再計算による R_{out} の精密化は、ガラスの生成を伴う炭素基複合材の耐酸化性を定量的に評価する場合や、 CO ガス発生を伴うシステムでの評価で大変重要となる。ここで、式(3)で示した R_{out} 中の N_2 ガスの流量は変化しないと仮定できるので式(21)により補正酸化ガス流量 \hat{R}_{out} を計算した。

$$\hat{R}_{out} = R_{N_2in}^{Mes.} / \left(1 - \left(R_{O_2in}^{Mes.} / (R_{O_2in}^{Mes.} + R_{N_2in}^{Mes.}) - C_{ox}^{Diff} \times S_{ox} / 100 \right) - C_{CO} - C_{CO_2} \right) \quad (21)$$

$$C_{CO} = C_{CO}^{Corr.} \times (R_m^{Corr.} + R_d^{Mes.}) / R_m^{Corr.} \times 10^6 \quad (22)$$

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^{Corr.} \times (R_m^{Corr.} + R_d^{Mes.}) / R_m^{Corr.} \times 10^6 \quad (23)$$

測定ガス流量 $R_m^{Corr.}$ および酸化ガス流量 R_{out} をこれら得られた補正測定ガス流量 \hat{R}_m および補正酸化ガス流量 \hat{R}_{out} のそれぞれに置き換え、式(9)から式(23)までの回帰計算を各変数が一定値にほぼ漸近する 10 回行った。TG と NDIR 装置間の差分プロファイル m_{TG-COx}^{Diff} および NDIR と酸素センサー装置間の差分プロファイル $\hat{R}_{O_2}^{Diff}$ がゼロになるように 9 種のパラメータを最適化した。求めた 9 種のパラメータの分散度を算出するため、初期質量の異なる高純度黒鉛焼結体を用いた酸化実験を複数回行い集計した。その結果を Table 1 に示す。なお、 V_4 および V_5 に関しては、今回の試験においてこれらのパラメータの定量性に及ぼす影響がほとんどないことが確認できたため、 $V_4=80[\text{ml}]$ および $V_5=32[\text{ml}]$ と固定した。各種パラメータの試料初期質量の影響は、明確には見出せない。概して、 V_1 、 V_2 および V_3 の体積に関するパラメータはプロファイル形状に影響を及ぼすが、定量性に対する影響は比較的少なく、そのばらつきも小さい。また、 S_{COx} や S_{ox} の直接的に定量結果に及ぼすパラメータの分散も小さく、精度が非常に高いことが判った。加えて、 S_a もばらつきは比較的小さいが、 S_b に関しては最も分散した値を示すことが判った。

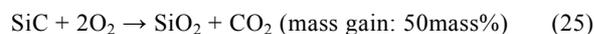
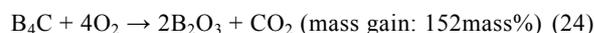
Table 1 The optimized parameters of the numerical fitting calculation for the mass change and gas quantitative analysis data from the TG-Gas oxidation analysis system for graphite block oxidized at 1000°C in N₂-20vol%O₂ gas

Run	Sample initial mass / mg	V ₁ / ml	V ₂ / ml	V ₃ / ml	S _a	S _b	S _{COX}	S _{ox}
1	2.16	17.5	32.5	10.0	-0.194	-0.0106	1.018	0.953
2	3.92	17.5	32.5	12.0	-0.191	-0.0090	1.010	0.950
3	3.56	17.5	32.5	12.5	-0.194	-0.0106	0.993	0.933
4	10.09	18.5	31.5	12.0	-0.196	-0.0068	1.026	0.953
5	9.86	19.0	31.0	11.0	-0.191	-0.0068	0.996	0.942
6	9.66	19.0	31.0	11.0	-0.164	-0.0113	0.992	0.956
7	20.64	17.5	32.5	11.0	-0.199	-0.0143	1.010	0.952
8	19.02	17.5	32.5	11.0	-0.199	-0.0143	1.011	0.952
9	19.45	17.5	32.5	11.0	-0.199	-0.0143	1.011	0.952
10	20.17	18.5	31.5	11.0	-0.205	-0.0023	1.011	0.955
11	19.74	18.5	31.5	11.5	-0.197	-0.0023	1.015	0.955
12	19.15	18.5	31.5	11.5	-0.197	-0.0023	1.024	0.955
13	19.30	18.5	31.5	11.8	-0.181	-0.0196	1.004	0.955
Average		18.1 ₂	31.8 ₈	11.3 ₃	-0.192 ₆	-0.0095 ₇	1.009 ₃	0.951 ₀
S.D., σ		0.6 ₂	0.6 ₂	0.6 ₄	0.010 ₃	0.0054 ₀	0.010 ₇	0.006 ₃

特に、 S_a および S_b はそのパラメータの定量結果への寄与は非常に敏感である。以上のことから、9 種のパラメータを最適化の際、 S_a および S_b の 2 つのパラメータ以外を固定しておき、 S_a および S_b を最適化する。その後、他のパラメータを最適化することが有効である。

3.2 C/B₄C/SiC 複合材の酸化挙動の TG-EGA 法による精密解析

B₄C および SiC を粒子分散型で複合化した炭素基複合材は、酸化の際に数種の主化学反応が進行し、複雑な酸化挙動を示す。特に、B₄C および SiC の酸化により生成する B₂O₃ および SiO₂ は、ガラスフィルムとなり試料表面近傍を覆い、酸素の試料内部への進入を物理的に遮蔽する。加えて、B₂O₃ および SiO₂ の生成は CO および CO₂ ガスの発生とともに質量増加をもたらす。そのため、本複合材の酸化に伴う質量変化は非常に複雑な挙動を示す。



このことから、本複合材を TG-EGA 法により分析および解析する場合、高純度黒鉛焼結体で特定した 9 種のパラメータを用い、Table 1 の S_a および S_b 以外のパラメータはそれらの平均値で固定し、複合材の TG プロファイル m_{TG}^{Corr} と次に示す新たな計算質量 $m_{Calc}^{B_4C}$ および m_{Calc}^{SiC} とをフィッティングさせることとした。その際に S_a および S_b のみのパラメータを最適化させることを試みた。この手法を実行するためには、さらに 5 種の酸素消費速度の概念を導入する必要がある。

式(18)で算出した酸素センサー 2 台より測定した酸

素分圧の差分、すなわち、酸素消費速度 $R_{O_2}^{ox}$ は、被検試料の消費したトータルの酸素消費速度とみなすことができる。よって、この酸素消費速度に補正係数 S_{ox} をかけたものを試料の全酸素消費速度 [T.O.R; Total Oxygen molecule consumption Rate] R_{OT} として式(26)で定義する。

$$R_{OT} = R_{O_2}^{ox} \times S_{ox} \quad (26)$$

次に、式(17)で算出した CO-CO₂ ガス測定結果より得られた酸素消費速度 $R_{O_2}^{COx}$ は、試料中の炭素原子が酸化され生成する CO および CO₂ ガスに消費された酸素を示す。B₄C および SiC が混入した複合体を酸化する場合、 $R_{O_2}^{COx}$ は式(24)および式(25)の化学式により発生した CO および CO₂ ガスも測定された値となる。そのため、 $\hat{R}_{O_2}^{COx}$ で算出された酸素の消費がどの成分に由来しているかこの時点では特定できない。そこで、マトリックス炭素、B₄C および SiC 中に含まれる炭素原子の酸化で消費された酸素消費速度を式(27)のように定義する。

$$R_{OC} = \hat{R}_{O_2}^{COx} \quad (27)$$

B₄C および SiC 成分は酸化に伴い B₂O₃ および SiO₂ を生成する。このことは、供給した酸素の一部が試料に固定されることを意味する。質量保存の法則より、次の等式が成立する。

$$R_{OG} = R_{OS} - R_{OC} \quad (28)$$

ここで、 R_{OG} をガラス生成酸素消費速度 [G.O.R; Glass forming oxygen molecule consumption Rate] とし、定義する。続いて、マトリックス炭素の酸化に寄与する酸素消費速度 [M.O.R; Matrix carbon oxidizing oxygen

molecule consumption Rate] R_{OM} を 2 種定義した。

$$R_{OM}^{B4C} = R_{OC} - R_{OG} / 3 \quad (29)$$

$$R_{OM}^{SiC} = R_{OC} - R_{OG} / 1 \quad (30)$$

これは、式(24)および式(25)の化学式に従い、例えばガラスの生成が B_2O_3 のみであると仮定すると B_2O_3 ガラス中に固定される R_{OG} に対し 1/3 の量の CO_2 ガスが発生していることから、 CO_2 ガス中の酸素量 R_{OC} から R_{OG} の 3 分の 1 を減ずることにより、マトリックス炭素の酸化で消費された酸素消費速度 R_{OM}^{B4C} が得られる。同様に、 SiO_2 生成の場合は R_{OG} と同量の CO_2 ガスが発生しているとみなし R_{OM}^{SiC} を算出する。

ここまでで得られた 5 種の酸素消費速度の中で、 R_{OG} 、 R_{OM}^{B4C} 、 R_{OM}^{SiC} および各成分のモル質量 M を用いて計算質量を算出した。

$$m_{Calc.}^{B4C}(t) = \int_0^t \left(\frac{R_{OG} M_{B4C} (2M_{B2O3} / M_{B4C} - 1)}{3 - R_{OM}^{B4C} M_C} \right) dt \quad (31)$$

$$m_{Calc.}^{SiC}(t) = \int_0^t \left(\frac{R_{OG} M_{SiC} (M_{SiO2} / M_{SiC} - 1)}{-R_{OM}^{SiC} M_C} \right) dt \quad (32)$$

なお、 R_{OM}^{SiC} の計算は SiC の酸化が開始する $1000^\circ C$ 以上の高温のみで行った。

TG による複合材の酸化に伴う質量変化の酸化温度依存性を 2 種の計算質量とともに Fig. 12 に示す。TG により得られた複合材の質量は、 $600^\circ C$ までなだらかに減少し、その後 $800^\circ C$ 付近まで急激に増加した。続く $1000^\circ C$ までなだらかに減少し、 $1100^\circ C$ までプラトー領域を示した。 $1100^\circ C$ より高温の質量減少は、非常に急激で、 $1200^\circ C$ 以上でさらに加速した。その後、 $1300^\circ C$

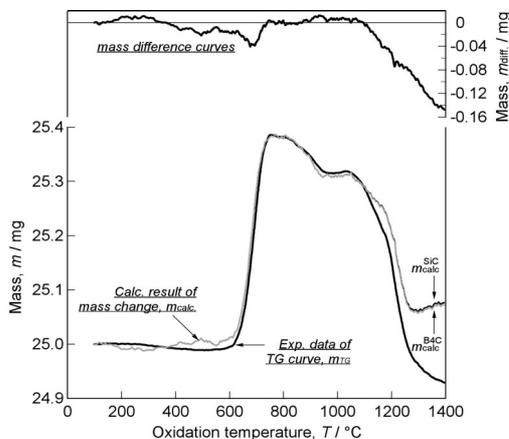


Fig.12 TG curve, calculated mass curves and their difference curve of the C / B₄C / SiC composite with oxidation temperature. The calculated mass curves were calculated by Eq.(26) and (27).

より質量減少速度が低下する挙動を示した。 S_a および S_b のパラメータを変化させ、 $m_{TG}^{Corr.}$ と $m_{Calc.}^{B4C}$ および $m_{Calc.}^{SiC}$ をフィッティングさせた結果、 $700^\circ C$ 付近の急激な質量増加の部分は、若干のずれが生じるものの、 $1100^\circ C$ まで非常によく一致した。特に、質量変化率で 1.6mass% 程度ときわめて少ない変化であるにもかかわらず、本システムを用いることで精密な定量解析ができることが判った。 $1100^\circ C$ 以上の高温域でのプロファイルの差は、計算質量よりも実測した TG による質量の方が低い値を示す。これは、 B_4C の酸化により生成した B_2O_3 の揮発によるものと考えている。 B_2O_3 の揮発に関する詳しい解析は後の報告で行うことにする。

この質量の比較のために計算した各種酸素消費速度から様々な情報を得ることができる。Fig.13 に TG による質量変化の時間微分曲線と各種酸素消費速度の酸化温度依存性を示す。これら 6 種のプロファイル曲線より、各酸化温度に対応する 3 もしくは 4 つのピークが見て取れる。低温域である $600^\circ C$ から $750^\circ C$ 、中温域である $800^\circ C$ から $1000^\circ C$ 、高温域の $1000^\circ C$ から $1400^\circ C$ の 3 領域にピークが存在する。高温領域はさらに 2 つのピークに分割できそうである。詳しい解析は後の報告に任せることにして、概要を既知の事実とともに説明する。本複合材の低温域での酸化では、主に B_2O_3 ガラスの生成が生じる⁵⁾。本実験より、ガラスの生成に消費される酸素量 R_{OG} が、マトリックス炭素の酸化に消費される酸素 R_{OM}^{B4C} よりも比較的多いことが判った。よって、 $600^\circ C$ から $750^\circ C$ での酸化は、マトリックス炭素中の B_4C が酸化され質量増加が生じる。この際、

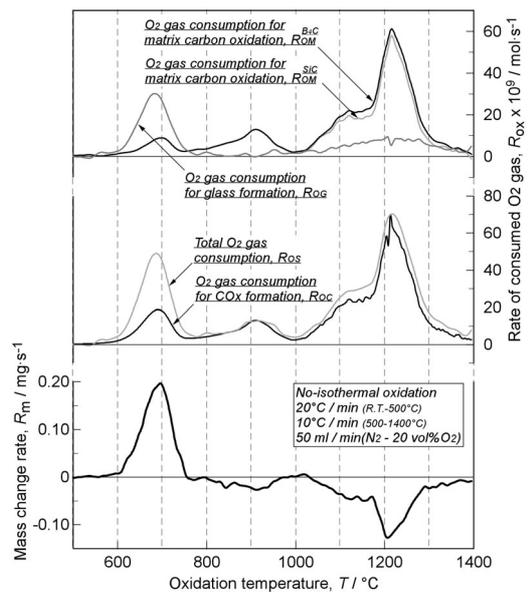


Fig.13 TG differential curve and rate of O₂ gas consumption curves of the C / B₄C / SiC composite with oxidation temperature.

若干量のマトリックス炭素が酸化し、700℃付近でこの領域の最大値を示す。すなわち、 B_4C の酸化開始温度はマトリックス炭素のそれよりも若干低く、加えて B_4C の酸化速度が高い。このことは、マトリックス炭素の酸化を直前に生成した B_2O_3 により保護していることとして理解できる。800℃以上の温度域では、ガラスの生成量に比べマトリックス炭素の焼失量が多い。このことがこの温度域での質量減少をもたらしている。1200℃以上の酸化速度の低下は、1200℃前後で生成する SiO_2 ガラス保護成分が酸化抑制効果を発揮し始めるためだと考えられる。

4. まとめ

熱重量分析(TG)装置部において、高純度黒鉛焼結体の酸化に伴う質量変化の精度をベースプロファイルの演算により向上させることができた。TG に非分散型赤外式 $CO-CO_2$ ガス分析装置および2台の限界電流型ジルコニア式酸素センサーを設置し、高純度黒鉛焼結体および炭素基複合材の酸化挙動に対する精密定量分析システムを構築できた。この分析システムで得られたプロファイルをソフトウェアで解析処理を行うことにより、高精度の解析結果が得られた。解析は、同期処理および定量補正処理に大別され、それぞれに関係する9種のパラメータを定義し最適化値を探索し、これらパラメータの解析指針を得ることができた。 $C / B_4C / SiC = 51.2 : 10.0 : 38.8$ [mass%]の炭素基複合材では3ないし4つの温度域で異なる酸化機構が存在する。これらは、比較的低温域での B_2O_3 ガラス成分の生成と比較的高温域でのマトリックス炭素の消失挙動を明確にすることができた。以上のことから、本熱重量天秤-ガス収支 (TG-ECA) 分析システムの測定・解析システムの有用性が実証された。

参考文献

- 1) D. W. McKee. "Oxidation Protection of Carbon Materials". In Throther P. A. editor, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.23, New York: Marcel Dekker, pp.174-232, 1991
- 2) I. Ogawa and K. Kobayashi, "Oxidation resistance of carbon - ceramics composite materials sintered from ground powder mixtures of raw coke and ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol.23, pp.1363-1367, 1988.
- 3) K. Kobayashi, K. Miyazaki, I. Ogawa and H. Yoshida, "Carbon / Ceramics Composites - Preparation and Properties -", *Materials & Design*, Vol.9, pp.10-21, 1988.
- 4) I. Ogawa and T. Yamamoto, "Effects of additions of ZrC and ZrB_2 on oxidation resistance of $C / SiC / B_4C$ composites", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol.11, pp.296-298, 1992.
- 5) K. Kobayashi, K. Maeda, H. Sano and Y. Uchiyama, "Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of $B_4C - SiC$ powders", *Carbon*, Vol.33, pp.397-403, 1995.
- 6) W. G. Zhang, H. M. Cheng, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi. L. J. Zhou, Z. H. Shen and B. L. Zhou, "The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of $C - SiC - B_4C$ composites", *Carbon*, Vol.36, pp.1591-1595, 1998.
- 7) C. A. A. Cairo, M. L. A. Graça, C. R. M Silva and J. C. Bressiani. "Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol.21, pp.325-329, 2001.
- 8) C. A. A. Cairo, M. L. A. Graça, C. R. M Silva and J. C. Bressiani, "Kinetic study by TGA of the effect of oxidation inhibitors for carbon-carbon composite", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.358, pp.298-303, 2003.
- 9) Z. Fan, Y. Son, J. Li, L. Liu, J. Song, J. Chen, G. Zhai and J. Shi. "Oxidation behavior of fine - grained $SiC - B_4C / C$ composite up to 1400°C", *Carbon*, Vol.41, pp.429-436, 2003.
- 10) A. V. K. Westwood, B. Rand and S. Lu. "Oxidation resistant carbon materials derived from boronated carbon-silicon alloys", *Carbon*, Vol.42, pp.3071-3080, 2004.
- 11) N. R. Laine, F. J. Vastola and P. L. Walker, "Importance of active surface area in the carbon - oxygen reaction", *J. Phys. Chem.*, Vol.67, pp. 2030-2034, 1963.
- 12) C. Li, C. L. Minh and T. C. Brown, "Kinetics of CO and CO_2 evolution during the temperature- programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts", *J. Catal.*, Vol.178, pp. 275-283, 1998.
- 13) J. A. MacPhee, L. Giroux, J. P. Charland, J. F. Gransden and J. T. Price, "Detection of natural oxidation of coking coal by TG-FTIR - mechanistic implications", *Fuel*, Vol.83, pp.1855-1860, 2004.
- 14) 小澤丈夫、吉田博久, "最新熱分析", 講談社サイエンティフィク, pp.27-31 (2005).
- 15) T. Hatakeyama and Z. Liu, "*Handbook of Thermal Analysis*", John Wiley & Sons Ltd., pp.3-42 (1995).
- 16) 例えば, C. Beta, M.G. Moula, A.S. Mikhailov, H.H. Rotermund and G. Ertl, "Excitable CO oxidation on $Pt(110)$ under nonuniform coupling", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.93, pp.188302-1-188302-4 (2004).