



熱重量測定法によるコークス炉付着カーボンの酸化反応速度の定式化

吉田 恵子*・呼和涛力*・松下 洋介*²・青木 秀之*²
丹野 庄二*²・三浦 隆利*²

Formulation of Oxidation Reaction Rate for Deposit Carbon in a Coke Oven Chamber by Thermogravimetry

Keiko YOSHIDA, HUHETAOLI, Yohsuke MATSUSHITA, Hideyuki AOKI,
Shoji TANNO and Takatoshi MIURA

Synopsis : Deposit carbon on the wall disturbs a stable operation in a coke-oven battery while it plays an important role to seal up the liner bricks between a coking chamber and a combustion chamber. Therefore it is important to control the thickness of deposit carbon. Thus, it is necessary to estimate oxidation reactivity of deposit carbon.

In this study, the thermogravimetry was carried out and the oxidation reaction rate was formulated for deposit carbon.

In the measurement, deposit carbon samples were heated up to 1273 K at four different heating rates using thermogravimetric analyzer (TGA). It was found the deposit carbon has lower oxidation reactivity than coal char and coke and higher oxidation reactivity than graphite material.

In the formulation, the activation energy and the reaction mechanism model were determined by Friedman method and by master-plot method, respectively. The evaluated equation well predicted experimental data on the oxidation reaction rate of deposit carbon.

Key words: deposit carbon; thermogravimetric analyzer (TGA); formulation; oxidation reaction rate; coke oven chamber.

1. 緒言

コークス炉命延長が非常に重要な課題となっているが、炉の寿命を短縮させている理由として、レンガの薄壁化および亀裂とその拡大が挙げられる。そのため、炉構造強度の維持、炉壁への負担軽減が必要となる¹⁾。コークス炉炭化室に付着するカーボンはコークス押出時の抵抗となり押し詰まり等を発生させ、炉壁損傷を引き起こし、さらには炭化室の内容積を減少させてコークス炉の生産性を低下させる²⁾。また、カーボンが付着して上昇管が閉塞すると、炉蓋や装入口から乾留生成ガスが漏洩する原因にもなり、安定操業に支障をきたす。一方、付着カーボンには耐火物レンガの目張りの役目もあり、適量のカーボンが付着していないと炭化室のシール性が悪化し煙突黒鉛が増加する³⁾。そこでカーボン付着量の適正な制御が重要となる。カーボンの付着量の制御技術として、例えばランスを用いて外気を高速で強制的に炭化室へ吹込み付着カーボンを燃焼除去する方法（ランス法）がある⁴⁾。この方法において、過剰通気による目地カーボンの焼失あるいは炉壁の過冷却などの弊害を避けるために、適正な空気量を導入することが必要である。Nakazakiら⁴⁾ および松尾ら⁵⁾ は、コークス炉炭化室に実際に高流速空気を吹込み、付着カーボンの燃

焼除去実験を行った。実験より吐出方向および吐出流速などの最適・必要吹込み条件を探索し、この手法が局所冷却を避け、付着カーボン除去に有効であることを示した。永田ら⁶⁾ はコークス炉付着カーボンの燃焼速度を算出するため、40×40×10 mm の直方体に切り出した付着カーボンを反応管に吊り下げ、温度、酸化剤濃度およびガス流速を変化させ、燃焼速度データの取得を行っている。さらに、温度、酸化剤濃度およびガス流速をパラメータとし、付着カーボンの燃焼速度を定式化している。この実験結果より、上坊ら³⁾ は境膜拡散律速条件であると示唆される900~1100°Cの範囲で実験を行い、供給空気量や供給方法により燃焼速度が変化するため、適正な空気量の制御を行うことが重要であるとした。Honnartら⁷⁾ は、体積が10×15×2.5 mm、質量が約500 mgの付着カーボン試料について等温条件で空気流量を変化させ熱重量測定を行った。測定結果より表面反応速度の定式化を行い、実験炉内のシミュレーションを行うことで得られた式の妥当性を確認した。

このように、実際のコークス炉付着カーボンを採取し燃焼速度の定式化を行った研究はなされているが、等温条件で実験を行っており、連続的に等速昇温することにより高精度な反応速度の定式化を行った例は見当たらない。等速

平成19年6月7日受付 平成20年2月13日受理 (Received on June 7, 2007; Accepted on Feb. 13, 2008)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, 6-6-07 Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

*2 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

昇温条件での測定では、連続した試料温度および質量を得ることができ、温度だけでなく転化率の関数としてモデル化されたアレニウス型の反応速度式を用いて定式化を行うことが容易である。

そこで、本研究では付着カーボンの反応性を明らかにすることを目的として、コークス炉炭化室炉壁から採取した付着カーボンを対象に熱重量分析器を用いて異なる昇温速度において重量変化を測定し、炭素を含有する材料と反応性を比較するとともに、付着カーボンの酸化反応速度の定式化を行った。

2. 実験

2.1 試料

Fig. 1 にコークス炉炉壁から採取した付着カーボンの外観を示す。コークス炉の炉壁から採取した付着カーボンを粉碎し粒径 90~150 μm にふるい分けしたものを試料とした。比較のために、発電用の石炭チャー、製鉄用コークスおよび黒鉛材料についても同様に粉碎およびふるい分けを行った。Table 1 に付着カーボン、チャー、コークスおよび黒鉛材料の灰分量、揮発分量、元素分析値および見かけ密度を示す。測定を行っていない値については文献値を引用した。

2.2 実験装置および実験条件

熱重量測定には熱重量分析器（島津 DTG-60H）を使用した。実験条件を Table 2 に示す。ふるい分けした付着カーボンとその他の試料の質量は約 10 mg とした。分析器内に空気 150 mL/min を流入させ、378K で 120 分間保持した後、昇温速度を 1, 2, 5 および 10K/min とし 1273K まで加熱し、重量と温度を 15 秒間隔で測定した。昇温速度は実際に炭化室の付着カーボンを燃焼除去する際の条件とは異なるが、試料全体の温度と試料下部に設置された熱電対の示す温度が等しくなるよう、また解析する際のことを考え、等速昇温速度中に反応が完了するよう、低い値に設定した。

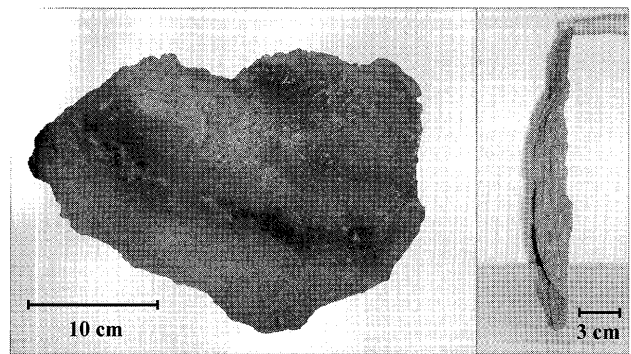
3. 定式化手法

不均一反応の進行の割合である転化率 α は一般的に式 (1) で定義される。

$$\alpha = \frac{M_i - M}{M_i - M_f} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式 (2) にアレニウス型の反応速度式¹¹⁾を示す。ここで $f(\alpha)$ は微分型の速度論的モデル関数である。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \dots\dots\dots (2)$$



(a) Brick wall side (b) Side view

Fig. 1. Image of deposit carbon sample.

Table 1. Properties of deposit carbon and other samples.

	Ash	Volatile matter	C	H	N	Apparent density
	[d.b.%]	[d.b.%]				[g/cm ³]
Deposit carbon	1.59	0.5 ⁷⁾	96.7	0.8	0.3	1.71
Char ⁸⁾	2.7	25.1	80.8	3.0	0.8	0.77
Coke ⁹⁾	10.8	0.6	97.4	0.2	1.7	0.81 ¹⁰⁾
Graphite material	0.3	-	93.5	0.8	0.0	1.68

Table 2. Experimental conditions.

Diameter of sample	90~150	μm
Mass of sample	10 $\pm$ 1	mg
Flow rate	150	ml/min
Heating rate for deposit carbon	1, 2, 5, 10	K/min
Heating rate for other samples	5	K/min
Range of temperature	378~1273	K
Sampling interval	15	sec

活性化エネルギー E の算出には、Friedman 法¹²⁾を用いた。式 (2) の両辺の自然対数をとると、式 (3) を得る。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

1/T に対して式 (3) の左辺を同一転化率ごとにプロットし、その傾きより活性化エネルギー E が算出できる。

反応機構モデルは、実験母曲線法 (Master plot method)¹³⁾により決定した。式 (2) に昇温速度 $\beta = dT/dt$ を代入し、変数分離を行い、左辺を α で積分、右辺を $x = E/RT$ とし置換積分すると式 (4) を得る。

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$g(\alpha)$ は積分型の速度論的モデル関数である。 $p(x)$ の値は、漸近級数展開により求める。式 (4) の両辺を $\alpha = 0.5$ のときの値で除すると、式 (5) に示す実験母曲線法のための式を得る。

$$\frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0.5})} = \frac{p(x)}{p(x_{0.5})} \dots\dots\dots (5)$$

式(5)の両辺を転化率に対してそれぞれプロットすると、左辺は種々の速度論的モデル関数を仮定した理論的母曲線に、右辺は測定データから得られる実験母曲線になる。理論的および実験母曲線の概形を比較し、実験母曲線に近い理論的母曲線を有する反応機構モデルを選定する。

4. 実験結果および考察

Fig. 2 に結果の一例として、各昇温速度において付着カーボンを加熱した場合の、温度に対する転化率および反応速度を示す。いずれの昇温速度においても 800K 付近で反応が開始し、反応速度は転化率がおおよそ 0.6 となる温度で最大になった後、未反応分の減少に伴い減少した。昇温速度の増加に伴い反応の完了する温度は高温側に移動しており、最大反応速度も上昇した。これは、アレニウス型の反応速度式である式(2)より説明することができる。昇温開始直後は α が小さいため、ある温度において加熱され

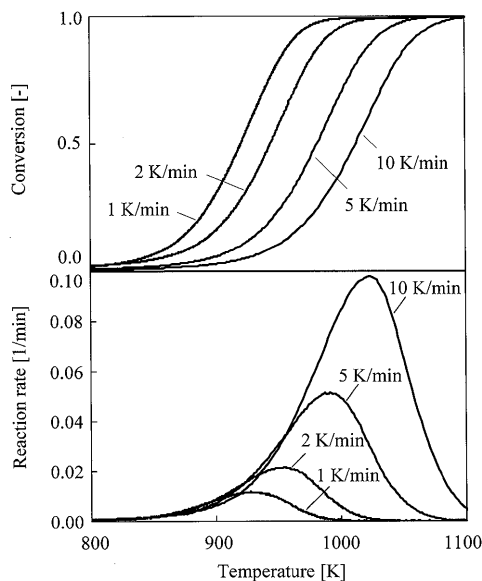


Fig. 2. Oxidation profiles with various heating rates.

たときの単位時間当たりの転化率の変化 $d\alpha/dt$ 、つまり反応速度は、昇温速度にかかわらずほぼ一定である。このことは Fig. 2 から確認できる。昇温速度が大きい場合、ある温度における加熱時間は短くなり、小さい場合よりも昇温過程の各温度での転化率の変化は小さくなる。そのため、昇温速度が大きい場合、より高温域で転化率が急激に増加する。

Fig. 3 に付着カーボン、比較のための石炭チャー、製鉄用コークスおよび黒鉛材料を昇温速度 5K/min において加熱したときの、温度に対する転化率、反応速度を示す。付着カーボンは反応が開始する温度が黒鉛材料よりも低い、石炭チャーおよびコークスよりも高い。よって、付着カーボンの酸化反応性は石炭を原料とする他の炭素材料よりも低いことがわかった。

上坊ら³⁾は付着カーボンを偏光顕微鏡で観察すると、異方性の高い円錐状 (Columnar) カーボンと等方性の微粒状 (Granular) カーボンおよびコークスが見られ、炉壁カーボンはほとんどが円錐状カーボンであると報告している。熱重量測定に用いた付着カーボンの顕微鏡観察を行った。Fig. 4(a) に円錐状カーボン、(b) の左下部に微粒状カーボンの顕微鏡写真を示す。顕微鏡観察の結果、(a) の円錐状カーボンが占める割合が大きい。これは、上坊ら³⁾の報告に一致する。

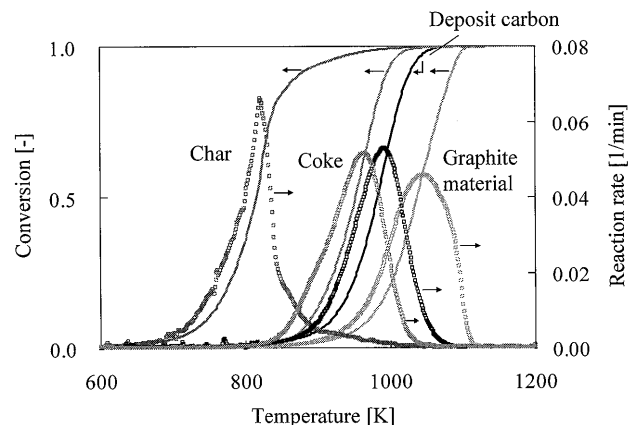
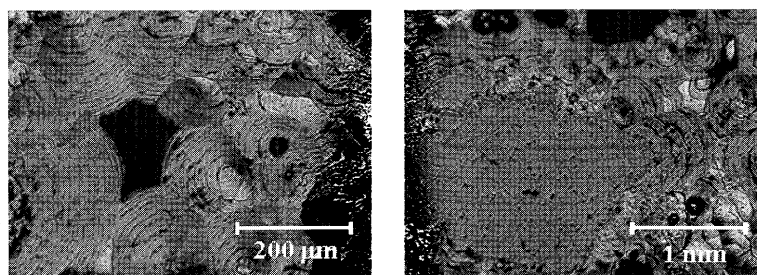


Fig. 3. Oxidation profiles for deposit carbon and various carbon inclusions at 5 K/min.



(a) Columnar carbon

(b) Granular and columnar carbon

Fig. 4. Microphotographs of deposit carbon.

炭素からなる材料の反応性は、その黒鉛化度とともに低下し、逆に無定形炭素に近づくほど活性になると考えられる。一般に固相のまま炭素化されて生じるチャーは難黒鉛化性で、液相を経由したコークスおよび気相を経由した熱分解炭素は黒鉛化しやすいといわれている¹⁴⁾。柏谷ら¹⁵⁾によると、高炉内において約 900°C からコークス中の黒鉛結晶の成長が始まる。一方、城本ら¹⁶⁾はX線回折を行い、1次カーボンとはレンガ面から直接付着成長したものであり、2次カーボンとは1次カーボンが何らかの力でレンガ面から剥離した間隙に、1次カーボン面からレンガ面に向けて泡粒状に成長したものであるといわれている。

本実験において、付着カーボンの反応性はチャーおよびコークスよりも低いことが示されている。Honnart ら⁷⁾は、付着カーボンに含まれるチャーおよび熱分解カーボンについてラマン散乱スペクトルの測定を行った。測定の結果、黒鉛の結晶質炭素に起因するGバンドの強度はほぼ同じであるのに対して、構造の乱れに起因するDバンドの強度はチャーの方が高かった。そのため、炭化室内の温度は1000°C 程度であるが、熱重量測定を行った付着カーボンが多少なりとも黒鉛化している可能性が示唆された。

5. 定式化

5.1 活性化エネルギーの算出

活性化エネルギーを決定する方法である等変化率法として、Friedman 法および Ozawa 法¹⁷⁾がよく知られている。Friedman 法および Ozawa 法により算出した活性化エネルギーの値はそれぞれ 181.1 および 183.8 kJ/mol であった。Ozawa 法は Friedman 法と同様に転化率ごとの活性化エネルギーを算出する手法であるが、解析式を導出する過程で $x (=E/RT)$ の関数を近似している。また、Ozawa は $x > 20$ においてこの近似式が成り立つとしているが、近似式の偏差が 5% 以内である x の範囲は $28 < x < 50$ である¹⁸⁾。本実験において x の値は 20.6~25.2 であったため、Ozawa 法は適用できないと判断した。

Fig. 5 に、付着カーボンの測定データを用いて式(3)の左辺を同一転化率ごとにプロットした Friedman プロットを示す。横軸に $1/T$ をとり、転化率 0.1 から 0.9 まで、転化率ごとの傾きからそれぞれの活性化エネルギーが算出できる。活性化エネルギーは転化率によらず一定であり、酸化反応が $C + O_2 \rightarrow CO_2$ という単一の反応機構で進行していることを示している。八木ら¹⁹⁾は、C の酸化による CO の生成および CO からの CO_2 生成などを総括し、石炭チャーと酸素の反応は見かけ上 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ という反応式で表現されるとしており、付着カーボンについても同様であると考えられる。本論文では各転化率の活性化エネルギー

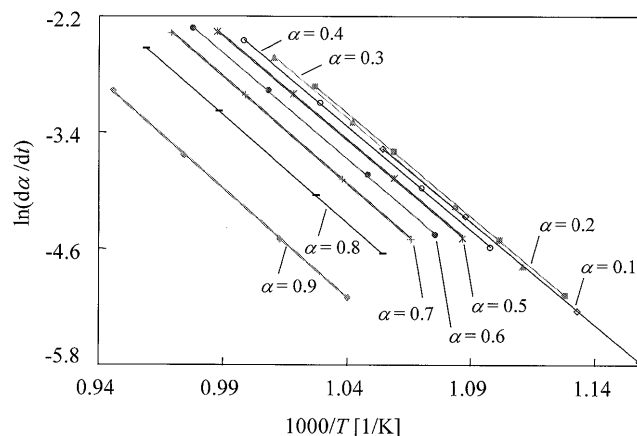


Fig. 5. Friedman plots at different conversions ($\alpha=0.1-0.9$).

の平均値 181.0 ± 1.25 kJ/mol を付着カーボン酸化反応の活性化エネルギーとした。なお、平均値からのずれが最も大きかったのは $\alpha=0.9$ のときで 3.6% であった。Honnart ら⁷⁾は、熱重量測定器を用いて 773~973K の範囲で等温測定を行い、反応初期の付着カーボンの燃焼速度から活性化エネルギー 170 kJ/mol を算出している。よって本実験で得られた活性化エネルギーの値は炭素材料として妥当であると言える。

5.2 頻度因子および速度指数の算出

5.2.1 反応機構モデルの選定

活性化エネルギーの算出に続いて、反応機構モデルの選定を行った。

固体が関与する反応では、一次反応などの n 次反応速度式に従うよりもむしろ反応界面での化学反応、結晶核生成または生成物の拡散過程が律速段階となる場合が多い²⁰⁾。そのため、定式化の際には適切な反応機構モデルを採用する必要がある。

モデルの決定は、式(5)に示す実験母曲線法のための式に従い、種々の速度論的モデル関数を仮定し理論的母曲線を、測定データから実験母曲線をプロットした。式(5)の右辺に含まれる $p(x)$ は解析的に解くことができないので、既に提案されている近似式を用いて近似を行った。本研究では、漸近級数展開の第2項目までを用いた。式(6)に用いた p 関数の近似式を示す。

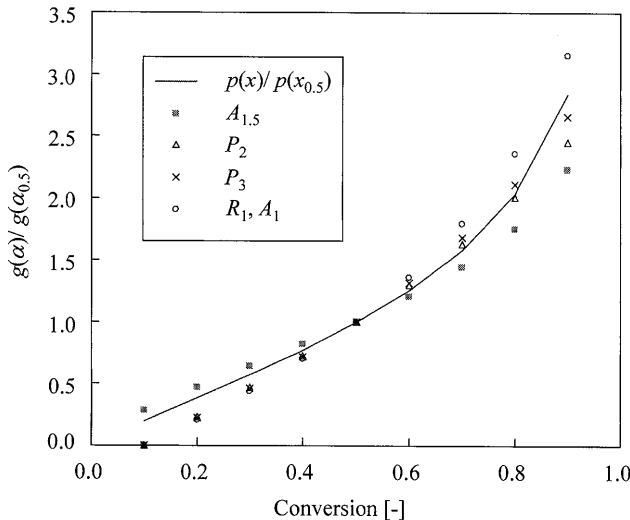
$$p(x) \cong \frac{\exp(-x)}{x^2} \left(1 - \frac{2}{x} \right) \dots \dots \dots (6)$$

複数の次元について核形成・成長、界面律速および拡散律速などを仮定したモデルの中から、実験母曲線と概形が近い理論的母曲線を有する反応機構モデルを選別し、その速度論的モデル関数とともに Table 3 に示す。Fig. 6 に Table 3 に示した反応機構モデルの理論的母曲線をプロットで、実験母曲線を実線で示す。

式(4)の両辺の自然対数をとると、式(7)となる。

Table 3. Integral reaction model $g(\alpha)$ usually employed for solid-state reactions.

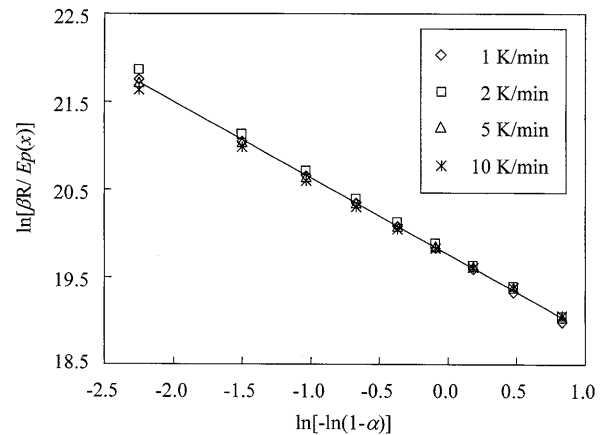
Symbol	Reaction model	$g(\alpha)$
$A_{1.5}$ ^{21, 22)}	Nucleation and growth (Avrami-Erofeev equation)	$(-\ln(1-\alpha))^{1/1.5}$
P_2 ²¹⁾	Phase boundary controlled reaction (contracting area)	$(1-(1-\alpha)^{1/2})$
P_3 ²¹⁾	Phase boundary controlled reaction (contracting volume)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})$
R_1, A_1	Chemical reaction (first order)	$(-\ln(1-\alpha))$

Fig. 6. Masterplots of theoretical $g(\alpha)/g(\alpha_{0.5})$ for various reaction models and experimental $p(x)/p(x_{0.5})$ at 5 K/min.

$$\ln \left[\frac{\beta R}{Ep(x)} \right] = \ln A - \ln[g(\alpha)] \quad \text{.....(7)}$$

最も妥当な反応機構モデルを選定するために、式(7)の左辺を $\ln[g(\alpha)]$ に対してプロットすると、最適な反応モデルを仮定した場合の近似曲線は傾き-1の直線となる。

まず、 P_2 の反応機構モデルを仮定した場合は、左辺と右辺第二項は比例関係を示さず、モデルは不適当であった。 $A_{1.5}$ 、 P_3 および $R_1(A_1)$ の反応機構モデルを仮定した場合も、傾きがそれぞれ -1.303、-0.968 および -0.869 となり -1 ではないため適当であるとは言えない。しかしながら、 $A_{1.5}$ および $R_1(A_1)$ のモデルを仮定した場合、 P_3 のモデルを仮定した場合と比較して、近似曲線の相関係数が 0.997 と良好な相関を示した。これは、この2つのモデルの速度論的モデル関数が共に、 $1/m$ を指数とする $-\ln(1-\alpha)$ の累乗であるためであり、適当な速度指数 m を持つ核形成-成長型モデル A_m が最適な反応機構モデルであると考えられる。本来、核形成-成長型モデルは固体の結晶化をモデル化したものであるが、本論文のような固体の酸化反応にもこのモデルを用いることができる。López-Fonseca ら²³⁾ は、P.M. (粒子状物質) の燃焼反応に核形成-成長型モデルを適用している。固体の酸化では、最初に反応した活性の高い部分を核、表面積の増加に伴う反応に寄与するサイトの増加を成長であると考えることができる。

Fig. 7. Plots of $\ln[\beta R/Ep(x)]$ versus $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ at various heating rates and their linear-fit drawing.

5・2・2 頻度因子および速度指数の決定

5・2・1 において述べたように、核形成-成長型モデル A_m のモデル関数は $g(\alpha) = \{-\ln(1-\alpha)\}^{1/m}$ である⁸⁾ ため、式(7)は式(8)となる。

$$\ln \left[\frac{\beta R}{Ep(x)} \right] = \ln A - \frac{1}{m} \ln[-\ln(1-\alpha)] \quad \text{.....(8)}$$

Fig. 7 に、式(8)の左辺を $-\ln(1-\alpha)$ に対してプロットした結果を示す。その近似曲線の切片および傾きから、頻度因子 A および速度指数 m を求めたところ、それぞれ $A = 3.8 \times 10^8$ 、 $m = 1.15$ となった。式(7)の左辺を $\ln[g_{A_{1.5}}(\alpha)]$ に対してプロットすると傾きは -0.9992 となり、ほぼ -1 に一致した。よって、適用した反応機構モデルの妥当性が示された。

以上より、空気雰囲気下における付着カーボンの酸化反応速度を式(9)のように定式化することができた。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.8 \times 10^8 \exp \left(-\frac{181.0}{RT} \right) \cdot 1.15(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/1.15)} \quad \text{.....(9)}$$

粒子温度 T を時間 t の関数とし、式(9)に対してオイラー陽解法を用いて温度に対する $d\alpha/dt$ および α を算出した。Fig. 8 に、昇温速度を 1~10 K/min と変化させた時の、実験値と式(9)の計算結果との比較を示す。その結果、1~10 K/min の範囲の全ての昇温速度において、計算値と実験値は良好に一致した。

6. 結言

本論文では、コークス炉付着カーボンを対象に空気雰囲気下で熱重量測定を行い、酸化反応性の評価を行った。

付着カーボンの反応性は、石炭を原料とするチャーおよびコークスよりも低く、同程度の炭素分を含む黒鉛材料よ

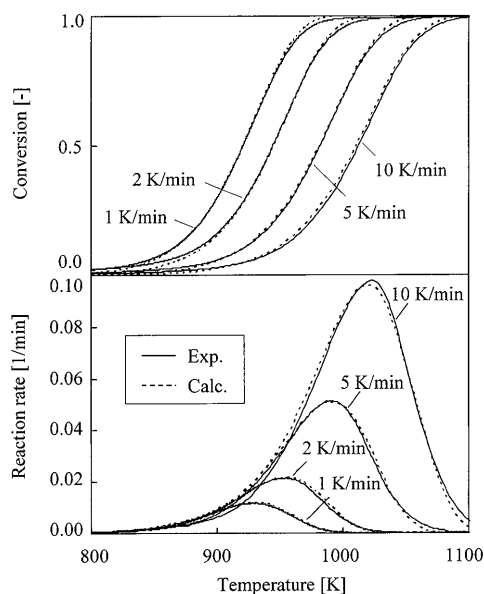


Fig. 8. Experimental and calculated results at various heating rates.

りも高かった。

また、活性化エネルギーおよび反応機構モデルを、Friedman 法および実験母曲線法を用いてそれぞれ決定した。算出された活性化エネルギーは転化率によらず一定であり、酸化反応が単一の反応機構で進行していると言える。実験母曲線法を用いることにより、反応機構は核形成-成長型モデルであることがわかった。その結果、付着カーボンの酸化反応速度の定式化を行うことができ、1~10 K/min の範囲の昇温速度において、計算値と実験値は良好に一致した。

付着カーボン試料は新日本製鐵（株）より、コークス試料は高強度・高反応性コークス製造技術研究会（平成18~22年、日本鉄鋼協会、主査：三浦孝一教授（京都大学））より提供していただいたものであり、謝意を表す。

記号

A : 頻度因子 [1/min]
 E : 活性化エネルギー [kJ/mol]

f : 微分型速度論のモデル関数
 g : 積分型速度論のモデル関数
 M : 試料質量 [mg]
 M_f : 反応後質量 [mg]
 M_i : 反応前質量 [mg]
 m : 速度指数 [-]
 p : p 関数
 R : 気体定数 [kJ/mol K]
 T : 試料温度 [K]
 t : 反応時間 [min]
 x : $=E/RT$ [-]
 α : 転化率 [-]
 β : 昇温速度 [K/min]

文 献

- 1) M.Sakaida, Y.Awa, M.Sugiura, J.Nakashima, I.Nakamura, K.Kasai, T.Noguchi and Y.Yoshinori: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **384** (2006), 63.
- 2) T.Nakagawa, K.Kato and M.Naito: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **384** (2006), 58.
- 3) K.Uebo, T.Chikata and S.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 69.
- 4) A.Nakazaki, T.Matsuo, Y.Nakagawa and K.Asai: *Ironmaking Conf.*, **46** (1987), 261.
- 5) T. Matsuo, Y. Nakagawa, A.Nakazaki and K.Asai: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S-850.
- 6) M.Nagata, K.Nishioka, S.Takase and T.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S-728.
- 7) F.Honnart and V.Zyma: *Proc. 4th Int. Cong. on Sci. and Tech. of Ironmaking, ISIJ, Tokyo*, (2006), 402.
- 8) B.C.Young and I.W.Smith: *Comb. Flame*, **76** (1989), 29.
- 9) M.Sakai, R.Nishimura, M.Nishimura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 164.
- 10) コークスノート, 日本エネルギー学会編, 丸善, 東京, (2004), 34.
- 11) N.Koga and J.M.Criado: *J. Therm. Anal.*, **49** (1997), 1477.
- 12) H.L.Friedman: *J. Polym. Sci.*, **C6** (1964), 183.
- 13) F.J.Gotor, J.M.Criado, J.Malek and N.Koga: *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000), 10777.
- 14) 新・炭素材料入門, 炭素材料学会編, リアライズ社, 東京, (1996), 29.
- 15) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 16) Y.Jomoto, H.Matsuoka and S.Ota: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **48** (1969), 732.
- 17) T.Ozawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38** (1965), 1881.
- 18) 小澤丈夫, 吉田博久編: 最新熱分析, 講談社サイエンティフィック, 東京, (2005), 95.
- 19) J.Yagi and S.Inaba: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 386.
- 20) 熱測定・熱分析ハンドブック, 日本熱測定学会 編, 丸善, 東京, (1998), 31.
- 21) S.F.Hulbert: *J. Br. Ceram. Soc.*, **6** (1969), 11.
- 22) U.R.Evans: *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945), 365.
- 23) R.López-Fonseca, I.Landa, U.Elizundia, M.A.Gutiérrez-Ortiz and J.R.González-Velasco: *Comb. Flame*, **144** (2006), 398.