ピッチ中のメソフェースの生成におよぼす共存物質の影響(3)

—メソフェース小球体の生成、成長過程におよぼすフェロセンの影響—

大井章市*・山田泰弘**・本田英昌**

(昭和50年8月2日受理)

Influence of Coexistent Materials on the Formation of
Carbonaceous Mesophase in Pitch (3)
—Effect of Ferrocene on Nucleation and Growth Processes of Mesophase—

Shoichi OI*, Yasuhiro YAMADA** and Hidemasa HONDA**

* Mitsui Mining Co., Ltd., Chuo-ku, Tokyo

** National Industrial Research Institute of Kyushu, Tosu, Saga

The effect of ferrocene in pitch on nucleation and growth processes of mesophase was investigated from the behavior of iron. The quinoline soluble coal-tar pitch to which ferrocene was added, was heat-treated at 430 °C for a certain period. Quinoline insoluble part in the heat-treated pitch was separated by solvent extraction with quinoline. Then, the quinoline insoluble part was treated with HCl. Iron contents in the heat-treated pitch, the quinoline insoluble part, and the quinoline insoluble part treated with HCl were examined. The obtained results are as follows.

Ferrocene added in pitch was already decomposed at 430 °C and changed into the fine crystals of α -Fe and FeS, which covered the surface of mesophase spherules formed in pitch. The mesophase spherules were found to have almost the same size. Amounts of mesophase formation in the ferrocene-added pitch were larger than those in the pitch having no ferrocene content. From these results, it is considered that the iron crystals control the size of mesophase spherules and accelerate the mesophase formation. Furthermore, when the mesophase coalesces each other, the crystals not only covers the surface of the coalesced mesophase but also exists inside the mesophase.

It is also made clear that the shape of mesophase spherules changes from lemon-like form to spherical form with growth of mesophase spherules.

1. 緒 言

既報¹⁾においてフェロセンを添加したピッチ中に生成するメソフェース小球体は無添加の場合と比較して、その生成は促進されるが、成長は阻害されると報告した。Marshら²⁾はアントラセンにフェロセンを添加し、加圧下で熱処理した場合、メソフェース小球体の成長が阻害されるのを見出ししている。このように、フェロセンはメソフェース小球体の生成、成長過程に大きな影響をおよぼすと考えられるが、その原因については明らかでない。

*三井鉱山(株)・東京都中央区日本橋室町

**九州工業技術試験所・佐賀県鳥栖市宿町

ピッチ中に共存するメタフェース、カーボンブラック、硫黄、酸素および窒素がメソフェース小球体の生成、成長過程に与える影響についてはよく知られている。これらのものがメソフェースに対する作用としては、ピッチ中にメタフェースおよびカーボンブラックが共存する場合、これらはメソフェース小球体の周囲に存在してメソフェース小球体の成長を阻害する^{3)~6)}。また、硫黄、酸素および窒素が共存すると、これらはピッチの重縮合反応を促進してメソフェース小球体の生成を促進するが、同時に架橋結合を起こしてピッチの粘度を上昇させるため、その成長を阻害する^{3),7)}と考えられている。

一方、ピッチ中のヘテロ元素および金属類はピッチマ

トリノクスよりメノフェースの領域に多く存在すること
が知られている^{8)~10)}。とくに、濃縮された金属メソフ
ェース小球体の表面に存在する場合、この金属は塩酸に
よって容易に除去される¹⁰⁾。

本報はフェロセンを添加したピッチ、それから分離し
たメノフェース小球体およびこのメソフェース小球体を
塩酸処理したものの鉄の含有量を測定することから、ピ
ッチ中に添加したフェロセンの存在状態を調べ、このフ
ェロセンがメノフェース小球体の生成、成長過程に与え
る影響を検討したものである。

2. 実 験

2.1 試料ピッチの調製とキノリン不溶分の分離

実験に用いた原料ピッチはコールタールピッチをあら
かしめキノリンで処理し、その可溶分、すなわち、キノ
リン可溶コールタールピッチである。このピッチに市販
のフェロセン（特級相当品）を鉄の量に換算して1wt%
になるように加えたのち、窒素気流中、毎分3℃の昇温
速度でかくはんしながら430℃まで加熱し、この温度に
達したら、たたちに室温まで冷却した。ついて、このピ
ッチを直径20mmφの試験管に約10g採取し、窒素気流
中、毎分3℃の昇温速度で再び430℃まで加熱し、この
温度で所定時間熱処理したのち、室温まで冷却してピ
ッチを得た。以下、これを試料ピッチという。なお、この
とき、かくはんは行っていない。

この試料ピッチ中に含まれるキノリン不溶分は次のよ
うにして分離した。すなわち、試料ピッチに3倍量のキノ
リンを加え、95℃の湯浴上でかくはんしながら1時間加
熱して試料ピッチを溶解、分散させたのち、カラス
フィルター（No 4）を用いて戸別した。不溶分はさらに
3倍量のキノリンを加え、上記と同様の操作を行った。
この操作を3回繰返したのち、不溶分をヘンセルおよび
アセトンで洗浄した。このようにして得られたものをキノ
リン不溶分とした。

ついて、キノリン不溶分を塩酸処理した。キノリン不
溶分1gに対して5%の塩酸水溶液を20ml加え、95℃の
湯浴上で2時間加熱したのち、カスフィルター（No 4）で
戸過し、残渣を蒸留水で塩素が検出されなくなるまで洗
浄した。これをキノリン不溶分の塩酸処理物とした。

2.2 鉄の含有率

試料ピッチ、キノリン不溶分およびキノリン不溶分の
塩酸処理物中の鉄の含有量を求めた。その方法は、これ
らの試料を硫酸で前処理し、525℃で灰化したのちJIS
K-0102に規定された吸光光度法にしたがって測定した。

2.3 偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡ならびにX 線回折法

試料ピッチの組織をライノ社製反射偏光顕微鏡を用い
クセノノークを光源として、直交ニコル下で観察した。
観察試料は試料ピッチを樹脂に埋め込み常法にしたがっ
て研磨して調製した。

走査型電子顕微鏡は日本電子(株)製UV-3型を使用し
た。観察試料はキノリン不溶分およびその塩酸処理物を
アセトン中に分散させ、これをアルミ箔でおおったホル
ター上に置き、アセトンを蒸発させて調製した。なお、
加速電圧は25kVである。

X線回折装置は理字電機製D-1型を使用した。測定
は粉末法で行い、測定条件はCuK α 線、Niフィルター、
管電圧40kV、管電流30mA、走査速度1°/min、チャ
ート速度1cm/min、スリット系1°-1°-0.3mmである。

3. 実験結果

3.1 試料ピッチの組織とキノリン不溶分量

原料ピッチにフェロセンを添加し、430℃で熱処理し
て得られる試料ピッチ中のメソフェースの生成状態を偏
光顕微鏡で観察した。その結果をFig 1に示す。熱処理
時間0分*の場合、試料ピッチ中にはメソフェースの生
成は認められないが、30分ではFig 1-aに示すように球
径約3 μ mのメノフェース小球体の生成が認められた。60
分間熱処理すると(Fig 1-b)、球径約10 μ mのメソフェ
ース小球体が、90分では(Fig 1-c)、球径約20 μ mの
メソフェース小球体とそれが数個合体したと考えられる
「まゆ状」の形状をもつメノフェースの生成が認められ
た。このように試料ピッチ中に生成するメソフェース小
球体は430℃で熱処理した場合、その球径がほとんど均
一であり、熱処理時間が長くなるにしたがって成長し、
90分以上では合体し始めることがわかった。なお、比較
のためにFig 1-dにフェロセン無添加の原料ピッチを
430℃、90分処理した場合について示す。フェロセンを
添加した場合、無添加の場合とくらべて、①メノフェ
ース小球体の球径がほぼ均一であること、②約20 μ m以
上の小球体が存在しないこと、③小球体を石コウ検板を
そう入した偏光顕微鏡で観察すると、いずれの場合もア
イソナーで区分される第1、第3象限は青色を示し、
第2、第4象限は黄色を示すことから、小球体の分子配
向は同一であることが認められた。

試料ピッチ中のキノリン不溶分量の熱処理時間に対す
る変化をFig 2に示す。熱処理時間0分ではキノリン不
溶分量は2.4%である。ところが前述のように偏光顕微
鏡観察の結果からはメソフェースの生成は認められな
かったで、この試料ピッチ中には偏光顕微鏡下では観察

*試験管内で430℃まで昇温し、この温度に達したらた
たちに冷却したものを意味する。

Fig. 1 Polarized light micrographs of pitch added ferrocene and raw coal-tar pitch

1-a 430°C, 30min pitch added ferrocene
1-c 430°C, 90min pitch added ferrocene

1-b 430°C, 60min pitch added ferrocene
1-d 430°C, 90min raw coal-tar pitch

できないほど小さなキノリンに不溶な物質が存在するものと推定される。熱処理時間が長くなるにしたがってキノリン不溶分量は増加した。

このように、ピッチにフェロセンを添加することによって、そのピッチ中で生成、成長するメソフェースの状態はフェロセンを添加しないピッチの場合と比較して異なる。これは添加したフェロセンの影響によるものであることは明らかである。その影響として、次の2つのことが考えられる。すなわち、①ピッチ中のメソフェースの生成、成長過程でフェロセンがピッチを構成する分子と同様の挙動をなし、メソフェースの構成成分となること。②ピッチ中のフェロセンが分解して鉄化合物となり、その化合物の周囲よりメソフェースが生成する。換言すれば、メソフェース生成の活性点となることである。

フェロセンはその分解温度が470°C以上である。しかし、熱硬化性樹脂の中では比較的低温で分解する¹¹⁾ため、本実験の場合の430°Cの熱処理温度においても、分解する可能性のあることが推定される。

以上のことを確かめるために、試料ピッチおよびキノリン不溶分中の鉄の含有量、存在状態を調べた。

3.2 ピッチ中の鉄の存在状態

Fig. 3に430°Cでの熱処理時間に対する試料ピッチおよびキノリン不溶分中の鉄の含有量の変化を示す。試料ピッチ中の鉄の含有量はいずれの熱処理時間においても0.9~1.0%とほぼ一定である。これは、原料ピッチに添加したフェロセンは鉄に換算して1%であるので、添加した鉄はほとんど全量、試料ピッチ中に含まれていることを示している。一方、キノリン不溶分中のそれは熱処

Fig. 2 Relation between amounts of quinoline insolubles and residence time

Fig. 3 Changes of iron contents in pitch and quinoline insolubles.

理時間とともに減少した。そこでFig 2および3から試料ピッチ中に存在する鉄のうちキノリン不溶分中存在する鉄の量の割合を求め、その結果Fig 4に示す。この図から、試料ピッチ中の鉄はキノリン不溶分中に熱処理時間0分で72%, 30分以上ではほぼ100%存在していることが認められる。すなわち、熱処理時間30分以下のいわゆるメソフェースの生成初期段階において、すでにピッチ中に存在する鉄の大部分がキノリン不溶分中

Fig. 4 Change of amounts of iron concentrated in quinoline insolubles

存在するようになる。これは、われわれが先に報告¹⁰⁾した石油系重質油中に含まれる鉄の挙動と同様である。すなわち、石油系重質油の場合、鉄は鉄化合物として存在するので、本実験の場合もフェロセンはすでに熱分解され鉄化合物となっている可能性のあることを示唆している。しかも、キノリン不溶分中に存在する鉄は、メソフェースとともに試料ピッチ中から分離されたものであるから、キノリン、ヘンセンおよびアセトンなどの有機溶剤に可溶なフェロセンとは異なる構造をもつことは明らかである。

そこで、キノリン不溶分中に存在する鉄がどのような状態で存在するかを調べるために、キノリン不溶分を塩酸で処理した。これは、鉄がメソフェースの周囲に存在しているとすると、塩酸処理によって鉄は容易に除去されるが、メソフェース内部に存在する場合には、その除去は困難である¹⁰⁾と考えられるからである。

430℃での熱処理時間を変えて得た試料ピッチから得られたキノリン不溶分を塩酸処理し、この塩酸処理物中の鉄の残存量*を求めた。得られた結果をFig 5に示す。60分以下の熱処理で得た試料ピッチ中のキノリン不溶分の塩酸処理物中の鉄の残存量は、0.5~3.2%であり、塩酸処理によってキノリン不溶分中の鉄は大部分、除去されてしまう。90分以上熱処理したものでは、その量は急激に増加し、塩酸処理で鉄は除去され難いことを示している。このことから、ピッチ中の鉄の大部分は60分以下の熱処理で生成したメソフェースの表面に存在するが、90分以上熱処理したものではメソフェースの表面ばかりでなく、その内部にも多く存在するものと考え

* 鉄の残存量 = $\frac{\text{キノリン不溶分の塩酸処理物中の鉄の含有量}}{\text{キノリン不溶分中の鉄の含有量}} \times 100$

Fig 5 Change of iron content in quinoline insolubles treated with HCl

られる。このことは、つぎのメソフェースの表面状態の観察からいえる。

Fig 6にキノリン不溶分およびその塩酸処理物の走査型電子顕微鏡写真を示す。Fig 6-aおよびcは430℃、30分および120分熱処理した場合のキノリン不溶分であり、同図bおよびdはそれぞれのキノリン不溶分の塩酸処理物の場合である。Fig 6-a, cで認められるようにキノリン不溶分の球体の表面には1μm以下の微細な塊状物質が多数付着しているが、同図b, dにみられるように、その塩酸処理物の表面は微細な塊状物質の存在はほとんど認められない。この結果から、キノリン不溶分の球体の表面に存在する微細な塊状物質はフェロセンがピッチ中で分解して生成した鉄であり、キノリン不溶分の塩酸処理物ではこれらの微細な鉄が塩酸によって溶解、除去されたため認められなくなったものと考えられる。

Fig 6 Scanning electron micrographs of quinoline insolubles and quinoline insolubles treated with HCl

6-a 430℃, 30min

6-b 430℃, 30min treated with HCl

6-c 430℃, 120min

6-d 430℃, 120min treated with HCl

Fig 7 X-ray diffraction pattern of quinoline insolubles

このように、キノリン不溶分を塩酸で処理することによってキノリン不溶分表面に存在する鉄は大部分除去されるが、これは、表面に存在する鉄は有機物のフェロセンとしてでなく、無機物の鉄であることを示している。この無機物の鉄の構造をX線回折法によって調べた。

Fig 7に430℃で30分熱処理して得た試料ピッチから分離したキノリン不溶分のX線回折図形を示す。回折角 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ にかけてのフロードなピークはメソフェースの偏平な芳香族分子の積層効果によるものである。そして、 $2\theta = 29^\circ$ 以上に認められるシャープなピークは、 α 相の鉄とFeSの組成をもつ硫化鉄である。フェロセンを添加していない原料ピッチ中に生成するメソフェースのX線回折図形には、 α 相の鉄および硫化鉄の存在は認められない⁸⁾。したがって、Fig. 7にみられる α 相の鉄および硫化鉄はフェロセンがピッチ中で熱分解して生成したものである。このことは、ピッチ中でフェロセンは430℃ですでに分解して鉄原子となり、それらが結合して α 相の鉄を生成するとともに、1部の鉄原子はピッチ中の硫黄*と結合して硫化鉄になったものと考えられる。

4. 考 察

以上の結果から、フェロセンを添加したピッチ中のフェロセンとメソフェースの挙動は次のようであると考えられる。

すなわち、ピッチ中のフェロセンは430℃の熱処理によって分解し、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な α 相の鉄と硫化鉄の結晶体となる。このフェロセン分解は、430℃、0分熱処理した試料ピッチ中にはメソフェースの生成は認められないにもかかわらず、2.4%のキノリン不溶分が存在することから、メソフェースの生成と同時に、あるいはそれ以前であると考えられる。そして、メソフェースはこれらの結晶体の周辺から生成する。メソフェースの生成時において、鉄の結晶体はピッチ中に均一に分散して

* 原料ピッチ中には0.3%の硫黄が含まれている。

いるため、メソフェースはピッチ中でほぼ同時に生成する。そして、熱処理時間の経過とともにメソフェースは成長し、いずれの熱処理時間においても球径の均一なメソフェース小球体が生成することから、個々のメソフェース小球体の成長速度は同じであると考えられる。しかし、このメソフェース小球体の周囲には鉄の結晶体が存在するため、本実験の場合には球径約 $20 \mu\text{m}$ で球体同志の合体に移行し、これ以上の成長が阻害されるものと考えられる。

このメソフェースの生成、成長過程は、メタフェースやカーボンフラックが共存するピッチの場合と同様である。したがって、フェロセンが分解して生成する結晶体はメソフェースとの間に相互作用をもつ微細粒子としてピッチ中に存在し、メソフェースはピッチ全体に分散したこの微細粒子の周辺から同時に生成し、同時に成長する。このことは、ピッチ中の微細粒子の量によって生成するメソフェースの大きさが限定されてしまう事実^{1), 12)}からも支持される。

つぎに、Fig. 2に示した熱処理時間に対するキノリン不溶分量の変化から、メソフェースの生成量におよぼすフェロセンまたは鉄の影響について調べた。そのために、フェロセンを添加しない原料ピッチそのまゝをフェロセ

Fig 8 Changes of amounts of mesophase formed in pitch added ferrocene and raw coal-tar pitch quinoline insolubles
—— mesophase

ソ添加ピノチと同一条件で熱処理し、そのピノチ中のキノリン不溶分量を測定した。その結果をFig 8に示す。なお、フェロセンを添加した場合についても併記した。この図中、実線で示したものはピノチ中のキノリン不溶分量である。この値から、次式によってメソフェースの生成量を求め、その結果を破線で示した。

$$M = \{(QI) \cdot Y / 100\} - C$$

ここで、 M はメソフェースの生成量(wt%)、 QI はキノリン不溶分量(wt%)、 Y は試料ピノチの収率(wt%)、 C は添加したフェロセンの量(wt%)である。しかし、フェロセンはピノチ中で分解して鉄化合物に変化しているので、この鉄化合物は全て硫化鉄(FeS)と仮定して、 C 値は16*とした。

この図から、同一の熱処理条件下で処理したピノチ中のメソフェースの生成量は、フェロセンを添加した場合の方が高い。これは明らかに、フェロセンの分解によって生成する鉄の影響によるもので、この鉄がメソフェースの生成(分子配向)を促進させ、かつ、ピノチを構成する分子の熱分解反応を促進させる作用を有するものと推定される。そして、この鉄は生成したメソフェースの表面に存在することから、触媒にみられる活性点が、この鉄の場合にも存在すると考えられ、前報のメソフェースの場合¹³⁾と同様の作用をするものと考えられる。

Fig 5に示したキノリン不溶分中の鉄の含有量の変化から、鉄の結晶はメソフェース小球体同志が合体すると、合体したメソフェースの表面ばかりでなく、その内部にも存在するようになることがわかった。一方、メソフェースやカーボンフラノクが存在するピノチ中では、メソフェースやカーボンフラノクは生成するメソフェース小球体の周囲に存在し、小球体同志が合体しても、合体したメソフェースの周囲に存在すると考えられた。すなわち、ピノチ中の鉄の挙動はメソフェースが数個合体しているような状態では、メソフェースやカーボンフラノクが常にメソフェースの表面に存在すると考えられていることと異なる挙動である。本実験で示した鉄の結晶はメソフェースやカーボンフラノクとは異なる物質であるが、メソフェースの生成、成長過程に与える影響は、前述のようにいずれも微細粒子としての挙動を示しているのであって、とくに異なる点は見出し得ない。本実験の場合、メソフェース表面に存在する微細粒子と内部に存在するそれを区別することが可能であったか、メソフェースやカーボンフラノクの場合、この区別は困難である。これらのことから、メソフェースやカーボンフラ

ノクの場合においてもメソフェース小球体の段階でその表面に存在しているメソフェースやカーボンフラノクは、小球体が合体するとき、全てのものがメソフェースの表面に存在するような挙動を示すのではなく、合体したメソフェースの内部にも存在すると考えた方が妥当と思われる。

なお、Fig 6に示した走査型電子顕微鏡観察の結果、430℃で30分間熱処理した試料ピノチから分離したメソフェース小球体の形状は、約3μmの大きさの「レモン」状である(Fig 6-a, b)。ところが、120分間熱処理したものの中には「レモン状」の形状をもつものは認められず、球径約20μmの「球状」のメソフェース小球体とそれが数個合体したと考えられる「まゆ状」の形状をもつメソフェースが認められる(Fig 6-c d)。われわれは先に、メソカーボンマイクロヒースの形状が、その球径が3μm以下のものは「レモン状」であり、5μm以上のものは「球状」であることから、メソフェース小球体は生成段階では「レモン状」の形状をしているが、成長するにしたがって「球状」のものに変化すると考えた⁹⁾。ところが、以前の観察試料中には、「レモン状」のものと「球状」のものが混在しており、「レモン状」のものが成長する過程を明確にすることはできなかった。しかし、今回の実験結果から、上述のようなメソフェース小球体の形状の変化に対する考えは十分支持できることが明らかとなった。

4. ま と め

フェロセンを添加し、430℃で熱処理して得たピノチ中およびメソフェース中の鉄の状態から、メソフェース小球体の生成、成長過程に与えるフェロセンの影響について検討し、次のような結果が得られた。

すなわち、フェロセンは430℃で熱処理したピノチ中で分解し、 α 相の鉄あるいは硫化鉄の微細な結晶体となり、この結晶体が活性点となってメソフェースの生成を促進する。しかし、個々のメソフェース小球体の成長は、これらの結晶体が生成したメソフェースの周囲に存在することによって阻害される。さらに、メソフェース小球体同志が合体し始めると、表面に存在している結晶体はメソフェース内部にも存在するようになる。

一方、メソフェース小球体は生成初期段階で「レモン状」の形状をもつが、それが成長する過程で「球状」のものになることを明確にした。

文 献

- 1) 大井, 山田, 本田, 炭素, 1974(No 77)61
- 2) H Marsh, J H Foster, G Hermon and M Iley, Fuel, 52, 205 (1973)

* ピノチに添加した鉄の量は1wt%である。そして、フェロセンからの鉄化合物は α -FeとFeSであるが、この量比が不明であるので分子量の大きいFeSの値をとった。

- 3) 木村, 真田, 菅原, 古田, 本田, 杉村, 熊谷, 炭素, 49, 752(1970)
- 4) 本田, 山田, 大井, 福田, 炭素, 1973[No 72]3
- 5) 山田, 本田, 大井, 炭素, 1973[No 73]51
- 6) 真田, 古田, 木村, 広木, 石油誌, 15(11)936 (1972)
- 7) 真田, 古田, 熊井, 木村, 石油誌, 16(5)404 (1973)
- 8) Y Yamada, T Imamura, H Kakiyama, H Honda, S Oi and K Fukuda, Carbon, 12, 307 (1974)
- 9) 真田, 古田, 熊井, 木村, 石油誌, 16(11)902 (1973)
- 10) 今村, 山田, 本田, 北嶋, 植谷, 石油誌, 18(9)35(1975)
- 11) 矢島, 大森, 平井, 第26回炭素材料研究発表会要旨集, (1973)25
- 12) 福田, 大井, 山田, 有田, 中川, 本田, 日本学術振興会第117委員会資料, 117-117-A-1(1971)
- 13) 筒井, 大井, 山田, 本田, 炭素, 1975[No 82]93

記 事

学振第117委員会第138回会議

学振第117委員会第138回会議が, 昭和51年2月5日(木), 6日(金)の両日, 東京神田学士会館にて開催された。A, B, Cの各分科会に下記の資料が提出され, 活発な討論が交わされた。

- 117-138-A-1 炭化原料としての各種石油系重質油の化学構造指数(中間報告) (北大工) 真田雄三ほか
- 117-138-A-2 3-5ノメチルフェノール樹脂の炭化反応とメソフェース生成時の構造(公資研) 山下安正ほか
- 117-138-A-3 常圧並びに減圧下におけるメソフェース球体出現の相違 (北大工) 真壁正孝ほか
- 117-138-A-4 熔融塩炭素化法と $AlCl_3$ 添加炭素化法との比較 (群大工) 堀口正裕ほか
- 117-138-A-5 石油系重質油の炭化に関する研究 — 原料油組成とコークス特性について — (興亜石油) 角田三尚ほか
- 117-138-A-6 石油系重質油の炭化に関する研究 — o-phenanthroline と S/L saturates の混合炭化 (興亜石油) 角田三尚ほか
- 117-138-A-7 コークスの黒鉛化におよぼす B_2O_3 の影響 (九工試) 山崎龍夫ほか
- 117-138-A-8 コークス—炭化珪素のホットプレス焼

- 結 (九工試) 宮崎壽治ほか
- 117-138-A-9 TS カーボンの構造 (名大工) 稲垣道夫ほか
- 117-138-A-10 各種加圧下熱処理炭素の低温熱容量 (東大工) 高橋洋一ほか
- 117-138-A-11 芳香族炭化水素から触媒を利用して得られる炭素の電子顕微鏡観察像 (九大生研) 持田 勲ほか
- 117-138-A-12 Modifying carbonization properties of pitches 2 Attempts to improve the yield of fusible material from the quinoline-insoluble fraction of a petroleum pitch (別刷) (九大生研) 持田 勲ほか
- 117-138-B-1 炭素繊維—塩類水溶液型二次電池の充放電過程における陰極炭素繊維の構造変化 (群大工) 大谷杉郎ほか
- 117-138-C-1 石油系重質油から得られた炭素化物のX線回折(II) (九工試) 柴田 薫ほか
- 117-138-C-2 Estimation of the Size and Shape of the Graphite Layer in Carbon Fibre (別刷) (金材研) 富塚 功ほか