黒鉛化，選択的配向のパラメーターとしての 易黒鉛化性コークスの磁気抵抗

菱山 幸宥^{*}， 鍋木 裕^{*}

(昭和53年9月22日受理)

Parametrical Representation of Graphitization Degree and Preferred Orientation of Graphitizing Cokes by Magnetoresistance

Yoshihiro Hishiyama and Yutaka Kaburagi

Musashi Institute of Technology
1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158

Conventional parameters derived from the magnetoresistance data have been proposed for the characterization of carbon materials; average transverse magnetoresistance of crystallites $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ for the graphitization degree, and anisotropy factors A_1 and A_2 for the preferred orientation along the virtual axis of extrusion and in the plane normal to it, respectively. The formulation of these parameters is based on an assumption that the field dependence of magnetoresistance can be expressed by the quadratic law in an approximation. A laboratory-made petroleum coke and a gilsonite coke, whose magnetoresistances seem to be not much deviated from this assumption at 77K, were practically examined; the results show that $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ has a correlation with lattice constant c_0 determined by X-ray diffraction as another measure of graphitization degree, and A_1 and A_2 express well preferred orientation of the samples investigated.

1. はじめに

黒鉛材料のキャラクタリゼーションに際し，磁気抵抗はラマン分光強度比 R_{1355}/R_{1575} ，有効デバイ因子 B_{eff} と同様に一つの有効な指標と考えられる¹⁾。 R_{1355}/R_{1575} と B_{eff} は黒鉛材料といっても比較的多量の欠陥を含んでいる場合に多くの知見を得ることができるのに対し，磁気抵抗はより黒鉛化した試料の場合に適することが論じられた¹⁾。しかし，磁気抵抗は使用増幅器の能力によっては非常に高い分解能をもって測定できるので，一般の炭素材料のキャラクタリゼーションについても広範な考察をおこない得る。一方，磁気抵抗の異方性測定は試料中の六方網面の選択的配向に関する知見を得ることを可能ならしめる²⁾。そこで本報では磁気抵抗の異方性測定によってコークスの黒鉛化性と選択的配向性とを同時に表示する方法を考察した。そのメリットを実験的に示し，両特性を簡便的に決定する一つの測定法を提案する。

2. 測定の背景

炭素および黒鉛においては通常測定にかかる磁気抵抗は六方網面内のものである。それは，六方網面に垂直な方向の抵抗率が網面内の抵抗率に較べて非常に大きいために，網面に垂直な方向の電気伝導が網面内の電気伝導によって短絡されてしまうことによる。これまでに得られている測定結果を総合すると，炭素材料の磁気抵抗は，気孔分布，試料形状には殆んど依存せず，かつ液体チッ素温度においては，後述するように試料の結晶性と密接な関係を持つ³⁻⁷⁾。この磁気抵抗は乱層構造の場合負，黒鉛構造の場合正と測定されるが，その絶対値は磁場と網面とが直交するとき最大，平行するとき零となる^{8,9)}。

通常，炭素および黒鉛材料は六方網面の選択的配向を有する。成形体や熱分解炭素などは成形様式，あるいは生成様式に基づくは一軸的な対称性を所持しているが，コークスにはそのような対称性は存在しない。この一軸的な対称性を持たないことはコークスの磁気抵抗表示について一つの問題を与える。本節ではこのことについて

^{*} 武蔵工業大学：東京都世田谷区玉提 1-28-1

考察する。

炭素および黒鉛のように異方性の高い結晶子からなり、かつ気孔を含んでいる不均質導体においては、見掛けの抵抗率が最小に測定されるように試料切り出しをおこなない、試料に電流を流すと、電流は試料内部で発熱が最小になるような径路に沿って流れると考えられる。そのような径路は正味の電流方向に沿って多数あり、それらは電氣的に同等であると仮定できよう。さらに、この径路は同等な結晶子が配向関数に従って径路に沿って連結することによって構成されていると近似することができるであろう。各径路においては、隣接する結晶子の六方網面の法線の方向のずれはわずかであるとし、結晶子の平均横磁気抵抗 $(\overline{\Delta\rho/\rho})_{cr}$ が

$$(\overline{\Delta\rho/\rho})_{cr} = BH^n \quad (1)$$

と表わすことができるとすれば、以下に記す磁場 H の特定の三方向、max 方向、 TL_{min} 方向、 T_{min} 方向における磁気抵抗をそれぞれ $(\Delta\rho/\rho)_{max}$ 、 $(\Delta\rho/\rho)_{TL_{min}}$ 、 $(\Delta\rho/\rho)_{T_{min}}$ と書けば次の関係を得ることができる。

$$|(\Delta\rho/\rho)_{max}| + |(\Delta\rho/\rho)_{TL_{min}}| + |(\Delta\rho/\rho)_{T_{min}}| = f(n) |(\overline{\Delta\rho/\rho})_{cr}| \quad (2)$$

ここに max 方向は磁気抵抗の絶対値の最大値が測定にかかる磁場方向で、この max 方向に直交する平面内で磁場方向を変えて磁気抵抗を測定したときの磁気抵抗の絶対値の最大値が測定にかかる磁場方向と、その方向に垂直で磁気抵抗の絶対値の最小値が測定にかかる磁場方向とを定め、そのうちの正味の電流方向に近い方向を TL_{min} 方向、他を T_{min} 方向とする。

(1) 式は温度を一定にし、印加磁場の上限を適当に選んだときに成立する近似式である。係数 B は温度と結晶性の関数で、液体チッ素温度においては乱層構造の場合負、中性子照射黒鉛を除外すれば黒鉛構造の場合正となる。 B の値はその次元を離れて数値のみを考察の対象にとれば、液体チッ素温度においてはその負、正にかかわらず絶対値は結晶性の向上とともに増大する。そこで本報では測定温度を液体チッ素温度に限ることとする。測定磁場の上限を 10 kG にとれば、 n の値は $B > 0$ の場合、例えば 2560°C 以上の温度において 90 分間の熱処理を施した熱分解黒鉛に対し $1.70 \leq n \leq 1.75^{9)}$ と得られ、 $B < 0$ となる 2100°C で沈着させた熱分解炭素の場合には磁場上限を 10 kG にとると (1) 式のように整理することはできないが、15 kG 以下の磁場において $n = 2.00$ と得られる¹⁰⁾。従って n は 1.7 と 2.0 の間に入る数値と考えられる^{*1}。 n の値をこの範囲にとれば、 $f(n)$ は隣接する六方網面の法線の間のずれの角を 10° 以内にとることにより $1.03 \geq f(n) \geq 1.00$ 、 $f(2) = 1$ (3)

と算出される。このずれの角 10° は計算上の一応の目安

としたものであるが、これまでに得られている電子顕微鏡の観察結果をふまれば無理な目安でないように思われる¹¹⁾。(2) 式は、指数 n は熱処理をおこなった試料毎に変わる可能性があるが、 n が定まると磁場の強さ H を指定すれば左辺の和は一定となることを示すものの、 $n < 2$ のときには関数 $f(n)$ のために左辺の和は $|(\overline{\Delta\rho/\rho})_{cr}|$ よりもやや大きくなることを示す。しかし、 $n = 1.7$ を $n = 2$ とすることにより 3% の過大評価を生ずるが、それは本報の実験の試料サンプリングの誤差範囲に入る。それ故、 $1.7 \leq n \leq 2.0$ においては $f(n) \div 1$ として差し支えないであろう。それ故本報では (2) 式の左辺をもって結晶子平均横磁気抵抗の絶対値 $|(\overline{\Delta\rho/\rho})_{cr}|$ と定義する。また上述のように B の数値そのものは黒鉛化を反映するが、 B の次元は黒鉛化の過程においては n の変動のために一定とならないから、試料の黒鉛化は B によって考察するよりも $(\overline{\Delta\rho/\rho})_{cr}$ そのものによっておこなう方が意味ある取扱いであると思われる。

$n = 2$ の場合、六方網面の配向性を表わす因子 A_1 、 A_2 を導入することができる。 A_1 、 A_2 は次式によって定義される。

$$A_1 = \frac{|(\Delta\rho/\rho)_{max}| + |(\Delta\rho/\rho)_{T_{min}}|}{|(\Delta\rho/\rho)_{max}| + |(\Delta\rho/\rho)_{TL_{min}}| + |(\Delta\rho/\rho)_{T_{min}}|} = \frac{1 + r_T}{1 + r_{TL} + r_T}$$

$$A_2 = \frac{|(\Delta\rho/\rho)_{max}|}{|(\Delta\rho/\rho)_{max}| + |(\Delta\rho/\rho)_{T_{min}}|} = \frac{1}{1 + r_T}$$

$$r_{TL} = \frac{|(\Delta\rho/\rho)_{TL_{min}}|}{|(\Delta\rho/\rho)_{max}|}, \quad r_T = \frac{|(\Delta\rho/\rho)_{T_{min}}|}{|(\Delta\rho/\rho)_{max}|} \quad (4)$$

A_1 、 A_2 は炭素および黒鉛の六方網面の選択的配向を押し出し成形型の選択的配向によって表わした場合の異方性因子で、 A_1 は押し出し軸に沿っての網面の配向度を表わし、 A_2 は押し出し軸の垂直断面における配向度を表わす。すなわち、 A_2 は押し出しノズルの形状によってきまる配向

*1 結晶性の高い試料 (天然の単結晶黒鉛、キッシュ黒鉛、ストレス焼純した熱分解黒鉛) においては n は試料によって異なり、また磁場に依存する。通常、液体チッ素温度においては H が 2~20 kG で $n = 1.78$ であるが、中には $H = 5$ kG で $n = 1.4$ 、 $H = 10$ kG で $n = 1.3$ となる試料もある。このような試料に対して本報の議論を適用するには無理がある。注意を要する (D. E. Soule: Phys. Rev. **112**, 698 (1958), 能登, 都竹: 炭素, **1976** [No. 84] 20, R. O. Dillon et al.: J. Phys. Chem. Solids **39**, 907 (1978) 参照)。

度を表わし、 A_1 は押し出し加圧による配向度を表わす。ノズルの形状は思考上任意の形にとれるから、モールド成形の場合も試料の選択的配向を A_1 , A_2 によって表現することができる。 A_1 , A_2 の特別な値として次の場合を挙げておく。

(i) 網面の平面状配向: $A_1 = 1$, $A_2 = 1$

(ii) 網面の円筒状配向: $A_1 = 1$, $A_2 = 1/2$

(iii) 網面の等方分布: $A_1 = 2/3$, $A_2 = 1/2$

n が 2 に等しくない場合においても A_1 , A_2 によって選択的配向を表わすことの誤差は $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の誤差と同程度と見積ることができ、それはやはりサンプリングの誤差の中にかくれてしまう。よってその場合も異方性因子 A_1 , A_2 を (4) 式によって定義することにする。

以上の考察から、コークスの磁気抵抗表示を見掛け上の抵抗率が最小に測定されるようにコークス塊から切り出した試料の $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$, A_1 , A_2 によっておこなうことを提案する。この表示は試料の黒鉛化と網面の選択的配向とを同時に示すことができるので便利である。次節においてこの方法を実際に 2 種類の易黒鉛化性コークスに適用し、黒鉛化性を $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ と格子定数 c_0 との関係から検討し、かつ A_1 , A_2 を試料外観等から検討する。

3. 検 討

第 2 節に述べたコークスの磁気抵抗表示の妥当性を検討するために、六方網面配向組織の上で典型的な類別に属する 2 種類の易黒鉛化性コークスの黒鉛化性と選択的配向性とを磁気抵抗の異方性測定と格子定数 c_0 および結晶子寸法 L_c の測定によって調べた。

本実験において用いたコークスは実験室で調整した石油系のコークス (coke B) と gilsonite coke である。coke B は大きな流動状組織を持つのにに対し、gilsonite coke は球殻状組織が連接した微構造を有する¹²⁾。また coke B の粉砕粒形状は薄板状である。

試料の熱処理は、直径約 10mm の両コークスの塊を同一黒鉛するつばの中に入れ、黒鉛抵抗炉によりアルゴン気流中 1770℃, 1980℃, 2200℃, 2400℃, 2600℃, 2800℃, 3000℃ の各温度に 30 分間保持することによっておこなった。

熱処理した各塊から磁気抵抗測定用試片を切り出し、その残部から c_0 , L_c 測定用粉末を採取した。磁気抵抗測定用試片はたんざく型で、coke B の場合、流

動状組織に沿って長手方向を持つように切り出し、gilsonite coke の場合は任意に切り出した。試料寸法はおよそ $1.5 \times 0.7 \times 6.0 \text{ mm}^3$ で、磁気抵抗測定は直流増幅法によった¹³⁾。 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$, $(\Delta\rho/\rho)_{TL_{\min}}$, $(\Delta\rho/\rho)_{T_{\min}}$ を決定するために、磁場方向を変える方式として、 $\max$ 方向から $TL_{\min}$ 方向に磁場方向を変える方式と $\max$ 方向から $T_{\min}$ 方向に磁場方向を変える方式とを採用した。前者を TL 方式、後者を T 方式と名付ける。液体チッ素中に浸漬した状態で外部操作によって作動する 2 自由度試料回転台に試料を取り付け、試料、試料回転台ともども液体チッ素中に浸漬し、試料回転台を調節して、電磁石磁極の回転により TL または T 方式で磁場方向を変えることができるように試料方位を設定し、一定磁場において両方式における磁気抵抗の磁場の方位依存を測定した。

格子定数 c_0 と結晶子寸法 L_c は学振法によって決定した。慣例により、乱層構造試料の場合は両間隔 d_{002} の 2 倍量をもって c_0 とした。

coke B および gilsonite coke の (004) 回折線から定めた c_0 と L_c の熱処理温度 (HTT) 依存を Fig. 1 にプロットする。Fig. 1 は両コークスがともに易黒鉛化性炭素に属することを示す。しかし、coke B と gilsonite coke の間には乱層構造から黒鉛構造に移行する熱処理温度に約 100℃ の差があり、gilsonite coke の coke B に対する黒鉛化の遅れが見られる。また黒鉛構造移行後においても、増加する熱処理温度に対し gilsonite coke の c_0

Fig. 1. Dependence of the lattice constant c_0 and the crystallite size L_c on heat treatment temperature HTT for coke B and Gilsonite coke. The open circle is for coke B and the closed circle for Gilsonite coke.

値は coke B のそれより高い値に飽和する傾向を示す。一方, coke B は 2400℃～2600℃の熱処理温度域において黒鉛構造に移行したことによる L_c の急激な増加を示す。それに対し, gilsonite coke は同じ熱処理温度域において L_c の急増が見られるものの, 2600℃以上の熱処理温度においては L_c は飽和することを示す。

$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$, $(\Delta\rho/\rho)_{TL\min}$, $(\Delta\rho/\rho)_{T\min}$ の誤差は本実験においては±5%の範囲に入ると見積れた。また, 磁気抵抗異方性比 r_{TL} , r_T は 1770℃および 2400℃で熱処理した gilsonite coke を除き磁場の大きさにほとんど依存しない。

1770℃, 1980℃, 2200℃, 2400℃, 2600℃, 2800℃, 3000℃の各温度において熱処理した試料の $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の磁場依存を Fig. 2 に示す。ただし, 1770℃および 2400℃で熱処理した gilsonite coke においては磁場上限を 10 kG にとると, 結晶子平均横磁気抵抗が(1)式のように整理出来ない場合に相当すると考えられるが, こ

の場合も各磁場において便宜上(2)式の左辺をもって $|(\Delta\rho/\rho)_{cr}|$ とした。1770℃で熱処理した gilsonite coke を除き Fig. 2 の結果は Texas coke の横磁気抵抗に対して得られている結果と同様である³⁾。

1770℃および 2400℃で熱処理した gilsonite coke 以外の各試料の $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の磁場依存の指数 n を Table 1 に示す。 n は $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ が負の場合 $1.8 \leq n \leq 2.1$, 正の場合 $1.6 \leq n \leq 2.1$ と得られたが, いずれの場合においても熱処理温度が増加するにつれて減少する傾向があると見られる。この n の変化については後述する。なお, $n=1.6$, $n=2.1$ における(2)式の $f(n)$ の値はそれぞれ 1.04,

Table 1. Magnetoresistance anisotropy ratios r_{TL} , r_T , and exponents n , m_{TL} , m_T for samples. Definitions of r_{TL} , r_T , n , m_{TL} and m_T are given in the text.

Sample	HTT (°C)	r_{TL}	r_T	n	m_{TL}	m_T
Coke B	1770	0.15	0.57	1.9	2.0	1.6
	1980	0.15	0.62	1.9	2.0	2.1
	2200	0.11	0.27	1.8	1.7	1.9
	2400	0.04	0.28	2.1	2.1	2.0
	2600	0.12	0.39	1.7	1.9	2.1
	2800	0.09	0.51	1.6	1.8	2.1
	3000	0.12	0.31	1.6	1.8	2.0
Gilsonite coke	1980	0.76	0.85	2.1	1.9	1.9
	2200	0.88	0.87	2.0	2.0	2.0
	2600	0.72	0.85	1.8	1.7	2.0
	2800	0.80	0.86	1.8	1.9	2.1
	3000	0.86	0.93	1.7	1.7	2.1

Fig. 2. Dependence of the average transverse magnetoresistance of crystallites $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ on magnetic field H for coke B and gilsonite coke at 77K. The open circle is for coke B and the closed circle for Gilsonite coke.

Fig. 3. Dependences of the magnetoresistance on the rotation angles θ and ϕ at 10kG and at 77K. (a),(b) Curves for coke B. (c),(d) Curves for Gilsonite coke. ○; The magnetic field is rotated in TL rotation scheme with rotation angle θ . ●; The magnetic field is rotated in T rotation scheme with rotation angle ϕ .

0.99 と得られるが、これらの場合においても $f(n) \equiv 1$ とすることの誤差はサンプリングの誤差の中に入ってしまうと思われる。

1770℃および2400℃で熱処理した gilsonite coke を除き、各試料の TL 方式および T 方式における磁気抵抗の磁場方位の依存性は磁場の大きさにはほとんど依存しない。両方式における磁気抵抗の磁場の方位依存の代表例として各試料の 10 kG における結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において、 TL 方式、 T 方式における磁場の方位角はそれぞれ θ , ϕ とし、 θ , ϕ の基準は任意とした。 TL 方式および T 方式における磁気抵抗の磁場の方位依存と $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の磁場依存の指数 n との関係を調べるために、磁気抵抗の方位依存の指数 m_{TL} , m_T を次式によって定義する。

$$\begin{aligned} |(\Delta\rho/\rho)_{\max} - (\Delta\rho/\rho)_{TL\theta}| &\propto \cos^{m_{TL}}\theta \\ |(\Delta\rho/\rho)_{\max} - (\Delta\rho/\rho)_{T\phi}| &\propto \cos^{m_T}\phi \end{aligned} \quad (5)$$

ここに $(\Delta\rho/\rho)_{TL\theta}$, $(\Delta\rho/\rho)_{T\phi}$ は TL および T 方式における方位角 θ , ϕ における磁気抵抗を表わす。各試料に対して得た m_{TL} , m_T の値を Table 1 に示す。 m_{TL} , m_T はそれぞれ $1.7 \leq m_{TL} \leq 2.1$, $1.6 \leq m_T \leq 2.1$ と得られたが、必ずしも n の値と一致しない。しかし、 m_{TL} , m_T はともに六方網面の選択的配向の非対称性に著しく依存する量であるのでこの程度の不一致はあっても良いであろう。

Table 1 に磁気抵抗異方性比 r_{TL} , r_T を示す。ただし 1770℃および2400℃で熱処理した gilsonite coke の r_{TL} , r_T は磁場に対して変化するから Table 1 には示していない。coke B および gilsonite coke において r_{TL} , r_T の値は熱処理に対する規則性がないかのようにばらついて測定されている。そのばらつきはむしろ熱処理のために試料塊を抽出したときのサンプリングによる変動とみるべきで、 r_{TL} , r_T は熱処理によって大きく変わらないとみなした方がよいであろう。従って coke B および gilsonite coke の r_{TL} , r_T の平均値は両コークスの組織における六方網面の選択的配向の平均状況を表わすものと思われる。得られた平均値は次の通りである。

coke B : $r_{TL} = 0.11 \pm 0.01$, $r_T = 0.42 \pm 0.06$

gilsonite coke : $r_{TL} = 0.80 \pm 0.02$,

$r_T = 0.87 \pm 0.01$

よって A_1 , A_2 の値は、

coke B : $A_1 = 0.93 \pm 0.01$, $A_2 = 0.70 \pm 0.03$

gilsonite coke : $A_1 = 0.70 \pm 0.02$, $A_2 = 0.53 \pm 0.01$

となる。石油コークスの中に仮焼時の粉碎粒形状が針状となる針状コークスと呼ばれる種類がある。その場合 r_{TL} は 0.18 の程度、 r_T は 0.80 の程度である¹⁴⁾。 A_1 , A_2 の値で言えばそれぞれ 0.91, 0.56 の程度である。従って coke B は板状の六方網面の配向組織を有している

Fig. 4. Plots of the average transverse magnetoresistance of crystallites $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ and the exponent n against the lattice constant c_0 for coke B and Gilsonite coke. The open circle is for coke B and the closed circle for Gilsonite coke.

ということができるであろうし，また gilsonite coke は等方的な配向組織を有しているということができよう。このことは coke B の仮焼時における粉碎粒形状が薄板状であることと，gilsonite coke の球殻状微構造に対応して興味深い。

前節において (1) 式の係数 B が液体チッ素温度において黒鉛化度を反映する量であるが， B の次元は指数 n によって変わるから $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ そのものによって黒鉛化を考察することに意味のあることを述べた。そこで Fig. 4 (a) に $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ を c_0 に対してプロットした。 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ が正の場合， $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ は c_0 に対し，コークスの組織によらない一本の曲線にのるように変化するが，負の場合には $|(\Delta\rho/\rho)_{cr}|$ は c_0 に対し coke B における方が gilsonite coke におけるよりもやや大き目に測定にかかる。Fig. 4(b) に n を c_0 に対してプロットしたが，同図において， $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ が正のときは n は c_0 に対し組織によらず単調に変化するのに対し，負の場合は n の c_0 に対する変化は coke B の場合と gilsonite coke の場合とで異なる。この結果は Fig. 4(a) の結果に対応するものである。Fig. 4 の結果は， $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ が正であれば， $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ は黒鉛化の良好なパラメーターとなり得ることを示唆するものである。

4. 結 語

見掛けの抵抗率が最小になるように切り出したコークスの本文中に定義した磁気抵抗の異方値 $(\Delta\rho/\rho)_{max}$ ， $(\Delta\rho/\rho)_{TLmin}$ ， $(\Delta\rho/\rho)_{Tmin}$ を測定し，これらの値を用いてやはり本文中に定義した結晶子平均横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ ，異方性因子 A_1 ， A_2 を算出しこれらの値をもってコークスの磁気抵抗表示とすることを提案した。この表示によるとコークス試料の黒鉛化と六方網面の選択的配向の状

況を同時に示すことができる。ここに $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ は黒鉛化を表わすパラメーター， A_1 はコークス組織を押し成形体とみなしたときの押し出し方向に沿っての六方網面の配向を表わすパラメーター， A_2 は平均的な意味での押し出し成形ノズルの形状を表わすパラメーターである。この磁気抵抗表示を配向性のまったく異なる 2 種類の易黒鉛化性コークスに適用し，黒鉛化性を $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ と格子定数 c_0 との関係から， A_1 ， A_2 を試料外観等から検討した。本表示が所期の目的にかなうものであることを実験的に示すことができた。

文 献

- 1) M. Nakamizo, M. Inagaki and Y. Hishiyama: Carbon, **15**, 295 (1977)
- 2) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Inagaki, T. Imamura and H. Honda: Carbon, **13**, 540 (1975)
- 3) Y. Hishiyama, A. Ono and M. Hashimoto: Japan. J. Appl. Phys., **10**, 416 (1971)
- 4) 斧：学位論文，日本大学理工学部 (昭和 52 年)
- 5) M. Inagaki, Y. Komatsu and J. Zanchetta: Carbon, **7**, 163 (1969)
- 6) Y. Komatsu: Carbon, **7**, 229 (1969)
- 7) Y. Hishiyama: Carbon, **8**, 259 (1970)
- 8) K. Yazawa: J. Phys. Soc. Japan, **26**, 1407 (1969)
- 9) P. Delhaes, P. de Kepper and M. Uhlich: Phil. Mag., **29**, 1301 (1974)
- 10) 鐮木，菱山：未発表データ
- 11) A. Oberlin, G. Terriere and J. L. Boulmier: 炭素，**1975** (No. 80) 29
- 12) 稲垣，玉井，中：炭素，**1973** (No. 75) 118
- 13) 菱山，斧：炭素材料実験技術 1, p.158, 科学技術社 (昭和 53 年)
- 14) 菱山：学振資料 117-149-A-2 (1978)