炭素材の微細組織

稲垣道夫*

(昭和60年2月21日受理)

Microtexture of Carbon Materials

Michio Inagaki

Materials Science, Toyohashi University of Technology,
Tempaku-cho, Toyohashi, 440 Japan

Characterization of carbon materials by their microtexture, depending on schema of orientation of layer planes and degree of orientation as well as graphitization degree, was proposed. The schema of orientation is classified into planar, axial and point orientations. The axial orientation at high degree has to be distinguished into co-axial and radial arrangements of layer planes in the cross section perpendicular to the reference axis, and the point orientation also into concentric and radial arrangements. The importance of microtexture in carbon materials was pointed out by referring various experimental results; magneto-resistance parameters on cokes and carbon fibers, size effect on crystallite growth in spherical particles and transformation of orientation schema.

1. はじめに

炭素材は従来、易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素¹⁾あるいは軟質炭素と硬質炭素²⁾、とに分類されてきた。この分類法はそれぞれ、その高温での挙動あるいは状態(硬さ)によるものである。そして、実際にはこの両者が混同して使われ、易黒鉛化性炭素と軟質炭素、難黒鉛化性炭素と硬質炭素とが同義語として使われている場合も多い。しかし、最近開発されつつある新しい炭素材料の多くは必ずしも高温に加熱処理されて使われる訳ではなく、また、硬い軟かいだけが問題となる訳ではない。むしろ、その多方面の機能、たとえば炭素繊維の場合の高弾性率、を生かして使われている。そして、炭素材の多様性は構造、組織、特性、形状、用途の各方面で多岐にわたっている。したがって、高温挙動に基づく、あるいは高温での挙動を予言するような分類方法が有効である場合ばかりではない。

炭素材の基本的構造単位は炭素原子の六角網面であり、1300~1500℃で作ったいずれの炭素材中でも網面の大きさは1~1.5nmであり、その2~3枚が平行に積層していることが、高分解能電子顕微鏡観察から明らかにされ

ている³⁾。しかし、炭素材中での網面の集まり方はそれぞれ異なっている。言い換えれば、基本構造単位としての六角網面は同じであるが、その集合の状態が異なっている。易黒鉛化性炭素のほとんどにおいて網面の配向が良好であり、難黒鉛化性炭素のほとんどにおいてその配向が大きく乱れていることを考えれば、この基本網面の配向がその炭素材の高温挙動を支配していることが理解されよう。また、網面の配向の良好な炭素材が軟かく、各種物性の異方性が著しいことから、配向が炭素材の物性に強く影響していることも理解されよう。

そこで、本論文では、炭素材における基本六角網面の配向の状態を分類し、その配向方式と配向の程度(配向度)によって炭素材をcharacterizeすることを提案したい。なお、構造および組織と言う言葉が、一般には、広い意味で使われ、時には混同されているが、ここで議論の対象としている配向状態は、炭素原子の配列さらにはその拡がりや完全性などの構造よりは巨視的であり、組織と呼ぶことが適当である。しかし、コークス粒の大きさ、バインダーの割合などと言ったものよりは微視的であり、これらの組織とも区別する必要がある。そこで、ここでは微細組織microtextureと呼ぶこととした。

* 豊橋技術科学大学物質工学：〒440 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1の1

2. 微細組織の分類

Fig. 1に六角網面の配向方式に基づく微細組織の分類を模式的に示す。

まず、網面の配向が全くない場合(無配向組織)と何らかの規則性を持って配向している場合(配向組織)に大別される。無配向組織と完全な配向組織との間には種々の程度の配向が存在し、その間は連続である。

Fig. 1 Schema of orientation of layer planes in carbon materials.

配向組織はさらに、その規則性によって、面配向、軸配向そして点配向組織に分けられる。面配向組織は網面がある基準面に対して平行に配向した組織であり、軸配向組織は或る基準軸に対して網面が平行に配向した組織、そして点配向組織は或る基準点に対して網面が集まった組織である。軸配向組織はさらに、基準軸に対する直角断面の組織によって二つに分けられる。すなわち、網面が同心円状の場合と放射状の場合とである。しかし、基準軸への配向度が下がって、無配向組織に近づくほどこの二つの場合を区別することは困難になると予想される。点配向組織についてもまた、基準点に対して同心球状に網面が集まった場合と放射状に集まった場合とが考えられ、配向度が下がるにつれ、二つの場合の区別は無くなる。

以下では、この分類法に基づいて、報告されている炭素材の微細組織の実例を示し、その重要性を示すいくつかの例を掲げる。

3. 炭素材における微細組織

3.1 面配向組織

炭素材のなかで、完全な面配向組織を持つ実例が黒鉛単結晶であることは説明を要しないであろう。もう一つの例は熱分解炭素である。熱分解炭素にもその製造法や条件によって種々のものが知られているが、たとえば、平坦な基板上に比較的高温で蒸着させたものは網面が基板の面にはほぼ平行に配向しており、それを高温に加熱処理することによって網面の成長とともに配向も改良され、種々の物性が変化することが知られている。そして、それを40 MPa程度の高圧下で3000℃以上の高温にアニールして得られるものは、高配向性熱分解黒鉛HOPGと呼ばれ、非常に高い配向度を持つ。

コークス類の幾つかも面配向組織を持つことはアンストラセンコークス⁴⁾、PVCコークス⁵⁾についての002格子像をはじめとする高分解能電子顕微鏡解析によって示されている。低温処理物では、網面は小さく、その配向も完全ではなく、ジグザグ波を打った状態となっている。これを稲垣⁶⁾はX線回折強度の測定結果からwrinklingと呼んだ⁷⁾。加熱処理温度(HTT)の上昇とともに、網面は成長し、その積層も厚みを増す。このコークスにおける構造変化の観察結果は、網面の配向が加熱処理とともに改良され、Fig. 1において左から右へ変化していること、そして網面の成長が配向の改良と同時に生じていることを示している。

網面の拡がりの大きさは、それを上からみた110暗視野像から知ることができる。Fig. 2にその一例を示す⁴⁾。こまかい縞模様はモアレ縞と呼ばれるもので、その間隔が一定の部分が単結晶領域であり、これがほぼ六角形になっている場合も報告されている⁸⁾。Fig. 2は方位を異にする網面が互に隣り合って結晶境界を作っている。これからさらに網面を成長させるには、隣りの大きな網面

Fig. 2 110 dark-field images of the 2800°C-treated PVC coke⁵⁾.

の方位を変えなければならないことを示しており、それはきわめて困難である。言い換えれば、これ以上の網面の成長は通常の加熱処理では難しい。そして、この網面の成長する拡がりは原料炭素の最初の配向の拡がりに強く依存している。

3.2 軸配向組織

軸配向組織は繊維状の炭素材に見られる。繊維軸に平行に網面が配向し、しかも繊維軸に対する横断面では同心円をなしている極限の場合はBacon⁸⁾の報告した黒鉛ウイスキーであろう。現在、実際に作られ、研究されている繊維状炭素材のなかでは、いわゆる気相成長炭素繊維の高温処理物がこの極限に最も近いと考えられる⁹⁾。低温処理物では、1 nm程度の網面が小さく波打ちながら繊維軸に平行となり、しかも横断面ではほぼ同心円状をなしている。そして、高温処理によって網面は成長し、平坦となって、その軸配向は著しく改良されていく。この状態の横断面は年輪状といってよく、黒鉛ウイスキーに極めて近い状態といえよう。これをさらに加熱処理すると、断面の成長が著しく進むために、Fig. 3 に一例を示したように、いわゆるポリゴニゼーションを生じ¹⁰⁾、網面の成長がほぼ限界に達する。

軸配向組織におけるもう一つの極限である横断面において網面が完全に放射状に配向している炭素材を見出すことはできない。メソフェーズピッチ系炭素繊維のうち、いわゆるラジアル組織を持つといわれているものはこの極限に近い組織を持つと考えてよからう。この場合、横断面を大きな網面で完全に埋めることができないことは容易に考えられ、Fig. 4 にSEM像で示したように、網面が小さく、放射状配向が完全でない状態ではほぼ円状の横断面を保っているが、高温処理によって網面が成長し、放射状配向が改良されるとともに、くさび形の切欠きが生じ、それは加熱処理温度とともに大きくなる¹¹⁾。

Fig. 3 SEM micrograph of the 3000°C-treated vapor-grown carbon fiber¹⁰⁾.

Fig. 4 SEM micrographs of a mesophase-pitch based carbon fiber¹¹⁾.
a) as-received, b) 2800°C-treated.

軸配向組織における軸横断面でのこの二つの配向方式、同心円状と放射状、は配向度の低い炭素繊維では区別できない。Fig. 5 にOberlin¹²⁾とJohnson¹³⁾によって提案されているHMグレードのPAN系炭素繊維の構造モデルを対比して示した。両モデルの間の根本的相違点の議論は別として、共に軸配向の存在を示し、その配向が良好であることを示している。しかも、その横断面では同心円状と放射状配向が共存していると言うことができよう。

3.3 点配向組織

点配向組織においては、基準点に対して同心球状の場合と放射状の場合の完全な配向状態を実在の炭素材の中に見出すことはできない。カーボンブラックの一次粒子中では小さな網面がほぼ同心球状に配向していることが多くの高分解能電子顕微鏡観察が示している¹⁴⁾。比較的粒子径が大きく、単一球に近いサーマルブラックでは、同心球状の微細組織ははっきりしているが、一次粒子径が小さく、“ストラクチャー”の発達したファーンズブラックでは、同心球状が必ずしも明確ではなく、複数の

Fig. 5 Models of high-modulus PAN-based carbon fibers.
a) model by Oberlin¹²⁾, b) model by Johnson¹³⁾.

配向中心(基準点)が同一粒子中に認められる場合も多い。加熱処理温度が上昇し、網面が成長するとともに同心球状の配向がよくなり、中空となる。高温処理によって、粒子は多面体となることが知られている。

より大きな球状粒子からなるコックス、ギルソナイトコックスおよびフリードコックス、もほぼ同心球状、あるいは玉葱状の組織を持つ^{15,16)}。この場合は、高温処理によって網面が成長するとともに配向も改良されると予想されるが、多面体化する以前に同心球状にクラックが入り、ついには粒子が破壊されて、碗形の破片が生じる。なお、フリードコックスではさらに複雑な組織を持つ粒子も共存しているが¹⁶⁾、それも粒子全体としてみれば、同心球状の点配向組織といえよう。

放射状の点配向組織に最も近い組織を持つものは、ポリエチレンとポリ塩化ビニルなどの混合物を加圧下炭素化して得られる炭素微小球である¹⁷⁾。その構造モデルをFig. 6 aに示した¹⁷⁾。網面の配向が放射状であるために

は極に相当するものが必要であり、その存在と、中心部分でもほぼ完全に放射状が保たれていることが002暗視野像の詳細な観察から示されている。ピッチ中に生成するメソフェーズ小球体のうちの最も普通に生成するBrooks-Taylorタイプと呼ばれるものは、Fig. 6 bの構造を持つと言われており、この場合は球中心部での配向は放射状ではないと考えられている¹⁸⁾。

3.4 無配向組織

無配向組織はこれら三つの配向組織の他方の極限、すなわち、配向度を零にした場合と考えることができよう。この組織の炭素材中の実例はいわゆる硬質炭素と呼ばれているものであり、低温処理物では網面は小さく、その配向になんらかの規則性を見出すことは難しい。高温に加熱処理されたものの構造については、網面の細長いリボンが入り組んだモデル¹⁹⁾と網面の殻の集合体とする説³⁾とがある。Oberlinらのグループの暗視野像解析を駆使した研究成果³⁾によれば、2800℃程度への加熱処理

Fig. 6 Models of spherical particles.
a) spherule obtained from polyethylene-polyvinylchloride mixture under pressure¹⁷⁾,
b) model of mesophase sphere¹⁸⁾.

Fig. 7 Model of high-temperature-treated hard carbons²⁰⁾.

後でも、網面はせいぜい4 nm程度でしかなく、しかも、それら網面が壁となった中空の殻を作っており、その殻の大きさもせいぜい7~10 nmでしかないと言う。Fig. 7にOberlinらの結果をもとに白石が書いたモデルを示す²⁰⁾。網面の壁からなる殻のスケールでみれば、無配向組織は高温加熱処理によって点配向組織の方向に変化しているといえよう。

4. 炭素材における微細組織の重要性

4.1. コークスの組織

炭素材における網面の配向方式とその度合については、X線回折法、偏光顕微鏡観察などによって知見がえられるが、なかでも磁気抵抗効果は黒鉛化の程度および網面の配向が同時に測定できる点で優れた方法である²¹⁾。たとえば、針状試片についてその長手方向 TL_{min} に電流を流し、それと直角で磁気抵抗値が最大値を与える方向 T_{max} と最小値を与える方向 T_{min} とを決め、この三つの方向での磁気抵抗値の比、すなわち $r_{TL} = (\Delta\rho/\rho)_{TL_{min}} / (\Delta\rho/\rho)_{T_{max}}$ および $r_T = (\Delta\rho/\rho)_{T_{min}} / (\Delta\rho/\rho)_{T_{max}}$ 、によって配向をあらわしう。 r_{TL} は試片の長手方向、すなわち電流の方向、に網面が平行に配向している度合をあらわしており、完全な面配向または完全な軸配向の場合に0となり、完全な点配向または無配向で1となる。一方、 r_T は試片長手方向への横断面内での配向の度合をあらわしており、完全な面配向で0となり、その他の配向方式では1となる値である。したがって、 r_{TL} と r_T の値によって網面の配向方式が面配向、軸配向、そして点または無配向のいずれに近いかを評価しう。

コークスの組織が人造黒鉛材の性質を決めるうえできわめて大切なことは、たとえば、UHP電極の製造と関連してしばしば指摘されてきたところである。Table 1にニードルコークスについての結晶子平均磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ 、 r_{TL} 、および r_T の値をまとめた²¹⁾。ニードルコークスでは加熱処理温度の上昇とともに、 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の値が急速に増加し、黒鉛化が進む。一方、配向を示す r の

値は試片毎のばらつきがあるが、加熱処理温度によらずほぼ一定で、網面の配向が原料の段階でほぼ決まっていることが分る。 r_{TL} が0.1前後の値を示すことは網面の配向が長手方向、すなわち、光学的に見た場合の流れ方向、に良好であることを示している。これに対して、 r_T の値が0.45前後の値を示すことは、その配向方式が面配向と軸配向の間にあることを示している。磁気抵抗の測定が小さな粒子についてなされていることから考えれば、この結果は、面配向部分と軸配向部分が混在しているのではなく、面配向組織が丸められて針状粒子となっていることを示している。ニードルコークスをフィルターとした場合の高い耐熱衝撃性は、網面に沿った小さなクラックによって大きく急激な熱膨張を吸収し得るために可能となったもので、そのクラックはこの様な組織から由来していることは明らかである。

Table 1中に点配向組織を持つギルソナイトコークスを高温に加熱処理したもののデータを示した。3000℃処理後も $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ の値は小さく、黒鉛化度が低く、また、 r_{TL} および r_T の値がともに1に近く、かなり良好な点配向を取っていることが分る(磁気抵抗測定からは点配向と無配向組織は区別できないが、光学顕微鏡などの結果と併せて結論できる)。

4.2 炭素繊維における微細組織

炭素繊維のヤング率が繊維軸に沿っての配向度に強く依存することが指摘され、PAN系の繊維の場合はその不融化、炭素化さらにはより高温での加熱処理(通常、黒鉛化と呼ばれている)の過程で延伸を加え、配向を改良することによって、ヤング率を向上させている。これに対して、メソフェーズピッチ系の繊維の場合には、そのような延伸処理なしで高い配向度が得られることが特徴である。

Table 2にプリカーサーを異にする4種の繊維を高温に加熱処理し、その磁気抵抗を測定した結果を示した¹⁰⁾。ピッチ系の繊維は最も高い r_{TL} および r_T 値、すなわち最も低い配向度、と最も低い黒鉛化度をもち、PAN系の繊維は低い r_{TL} 値を持ちながら黒鉛化は進んでいない(Table 2ではPAN系の方がより低い磁気抵抗値 $(\Delta\rho/\rho)_{cr}$ を持つが、黒鉛化に伴うその変化が一旦極小を示すことが分っており、ピッチ系は極小以前に位置し、PAN系は極小以後の位置に相当している)。メソフェーズピッチ系、気相成長系は共に低い r_{TL} 値、すなわち、高い配向度を示し、また黒鉛化度もこの順で高くなる。気相成長系の場合、3000℃処理によって r_{TL} が増加しているのは、ポリゴニゼーションが2800℃以上で起こり、Fig. 3のSEM

Table 1 Magnetoresistance parameters of needle-like and gilsonite cokes²¹⁾.

coke	HTT (°C)	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$	r_{TL}	r_T
needle-like coke	1770	-0.182	0.15	0.57
	1980	-0.615	0.15	0.62
	2200	-0.916	0.11	0.27
	2400	1.582	0.04	0.28
	2600	16.33	0.12	0.39
	2800	33.09	0.09	0.51
gilsonite coke	3000	70.70	0.12	0.31
	2800	5.534	0.80	0.86
	3000	8.358	0.86	0.93

Table 2 Magnetoresistance parameters of various carbon fibers heat-treated at high temperatures¹⁰⁾.

precursor	HTT (°C)	$(\Delta\rho/\rho)_{cr}$	r_{TL}	r_T
pitch	3000	-0.23	0.62	0.99
PAN	3000	-0.55	0.06	0.98
PAN-S*	3000	26.18	0.03	0.75
PAN-SG**	3000	26.20	0.11	0.20
Mesophase-Pitch	3000	1.61	0.01	0.49
Vapor-grown	2600	38.6	0.03	0.84
	3000	153.0	0.15	0.85

* stretched with 40 mg/filament both in oxidation and carbonization processes.

** prepared from PAN-S by stretched again in heat-treatment process at 2700°C with a load of 40 mg/filament.

Fig. 8 SEM photograph of PAN-based carbon fiber heat-treated at 2700°C under a load of 40 mg/filament and then at 3000°C¹⁰⁾.

像でも解るように大きな網面が繊維軸方向にも傾くためと考えられる。

PAN系繊維で延伸を与えた2つの試料は高い黒鉛化度を持つが、なお気相成長系の2600°Cに及ばない。また、これらの試料で r_T が低い値を与えていることが特徴的であり、特に2700°C処理の際に延伸を加えたものはほとんど面配向にちかい組織をもつ。実際、この試片はFig. 8のようにリボン状となっている¹⁰⁾。メソフェーズピッチ系も他に比べかなり低い r_T 値をもつが、これは繊維の横断面が、眼鏡状の二つ芯のある配向組織を持つためと考えられる。

4.3 球状粒子の黒鉛化におけるサイズ効果

カーボンブラックについて、黒鉛化度が一次粒子の大きさに強く依存することが指摘されている。より大きな粒子はより高い黒鉛化度とより大きな網面を持ちうる²²⁾。Fig. 9は4種のカーボンブラックを2800°C以上に加熱処理したものについてX線回折によって測定した網面の平均径 L_a を一次粒子の平均直径に対してプロットしたものである。Fig. 9はこの両者の関係がより大きな粒子サイズおよび小さなサイズの両側に拡張できることを示している。砂糖炭が7~10nmの大きさの殻から成り、網面の大きさが約4~7nmであることが高分解能電子顕微鏡観察で指摘され

Fig. 9 Relation between particle size and crystallite size L_a for spherical carbon particles after the heat-treatment above 2800°C.

ているが、この点は、カーボンブラックについての関係の延長線上にある。一方、100~200 μm の粒子径と同心球状の点配向組織を持つフリュードコックスを3000℃に加熱処理したものは約80 nmの L_a 値を持ち¹⁵⁾、これも延長線上に置くことができる。

ポリエチレン/ポリ塩化ビニル混合物の加圧下炭素化によって得られる約1.5 μm の微小球は放射状に近い点配向組織を持つが、これを3000℃に加熱処理したものは約55 nmの L_a 値を示し、それはカーボンブラックについての関係曲線の延長上にある。しかし、類似の組織を持つメソフェーズ小球体をピッチマトリックスから分離してえたメソカーボンマイクロビーズは大部分が10 μm 以下の粒子径を持ち、高温処理によって100 nm以上の L_a 値となることも報告されており²³⁾、Fig. 9の曲線上には乗らない。メソカーボンマイクロビーズの場合は、その粒度分布がかなり広く、また一部合体した粒が含まれている危険性もある。また、ポリエチレンから得た微小球の場合は650℃での炭素化物が空气中に保管している間に表面が酸化され、黒鉛化が抑制されたことも考えられ、それぞれに問題がある。

Fig. 9の結果は、なお検討しなければならない問題も多いが、カーボンブラックに限らず炭素材共通のサイズ効果が存在しており、特に同心球状点配向組織の場合にそれが明確であることを示すとともに、炭素材における微細組織の重要性を表わしている。

4.4 微細組織の変換

熱分解炭素において、その黒鉛化度と配向度を改良し、完全に近い状態まで近づけるには、高圧・高温下での処理が必要であること、また、コックス類において高温での加熱処理による網面の成長に限度があること、炭素繊維、カーボンブラックに見られるポリゴニゼーションなどの多くの実験結果が炭素生成時の微小領域での網面の配向方式とその度合がその後の構造の変化挙動に対して極めて重要であることを示している。また、Table 2において、炭素化までの過程で荷重を加えたもの(PAN-S)と、さらに高温での加熱処理でも荷重を加えたもの(PAN-SG)とを比較すると、黒鉛化度、軸配向度(r_{TL})はともにほとんど同じであること、Fig. 9の球状粒子中での結晶子成長が球の大きさに強く支配されることは、炭素材として形成される時の微細組織が重要であることを示している。

稲垣ら²⁴⁾は無配向組織を持つガラス状炭素類が300 MPa以上の高圧下での加熱処理によって面配向組織と黒鉛構造を持つものに変換しうることを示した。しかし、すでに原料の段階で或る程度の配向度を持っているもの、たとえば粒子径の比較的大きなサーマルブラックやPAN

系炭素繊維などを黒鉛化し、配向の方式を換えることは困難であった²⁴⁾。また、大谷ら²⁵⁾の作ったいわゆるTSカーボンはすでに網面がかなり大きく成長しており、それを高圧下に加熱処理しても黒鉛化させることができない²⁶⁾。

これら多くの結果は炭素材の微細組織がその高温挙動は勿論、物性をも支配していることを示している。この微細組織は低温での炭素化の段階で決るものであり、その制御こそが炭素材料の工学において重要である。ここに、炭素材ではその“生れ”が重要だといわれる所以がある。

5. ま と め

炭素材の微細組織を、それを構成する基本構造単位である網面の配向の方式によって分類することを提案した。高温への加熱処理によって網面は成長し、それと同時に配向の度合も改良される。しかし、それはその配向方式の範囲内での変化であり、配向方式を越えて変化させるためには、高温・高圧下あるいは延伸などの苛酷な条件が必要となる。従って、炭素材をキャラクタライズするためには、六角網面の大きさと積層の規則性を表わす黒鉛化度に加えて、網面の配向の方式と度合を知る必要がある。

本報告をまとめるにあたって、武蔵工業大学菱山幸有教授に種々討論をいただき、また実験データーを心よく提供していただいた。ここに記して謝意を表わします。また、本研究の研究費の一部は文部省科学研究費一般研究A(No. 59430014)によった。

文 献

- 1) R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 209**, 196 (1951)
- 2) S. Mrozowski, "Proc. of 1st and 2nd Conf. on Carbon" Univ. of Buffalo (1956) p. 31
- 3) A. Oberlin, G. Terriere & J. L. Boulmier, 炭素 **1975** [No. 80] 29
- 4) A. Oberlin & G. Terriere, *J. Microsc.* **14**, 1 (1970)
- 5) M. Shiraishi, G. Terriere & A. Oberlin, *J. Mat. Sci.* **13**, 702 (1978)
- 6) M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2371 (1969)
- 7) M. Inagaki, A. Oberlin & T. Noda, 炭素 **1975** [No. 81] 68
- 8) R. Bacon, *J. appl. Phys.* **31**, 283 (1960)
- 9) 小山恒夫, 遠藤守信, 応用物理 **42**, 690 (1973); A. Oberlin, M. Endo & T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32**, 335 (1976); M. Endo, A. Oberlin & T. Koyama, *Carbon* **14**, 133 (1976)

- 10) Y. Hishiyama, K. Kaburagi & A. Yoshida, "Sciences and New Applications of Carbon Fibers" (1984) p. 21
- 11) 菱山幸宥, 吉田 明, 稲垣道夫, 未発表
- 12) A. Oberlin & M. Oberlin, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 442 (1981); A. Oberlin & M. Guigon, "Sciences and New Applications of Carbon Fibers" (1984) p. 1
- 13) D. J. Johnson, *Chem. Ind.* **18**, 692 (1982); D. J. Johnson, "Sciences and New Applications of Carbon Fibers" (1984) p. 11
- 14) J. B. Donnet & A. Voet, "Carbon Black" Marcel Dekker (1978)
- 15) 稲垣道夫, 玉井洋三, 中 重治, 炭素 **1973** [No. 75] 118
- 16) M. Inagaki, Y. Tamai, S. Naka & K. Kamiya, *Carbon* **12**, 639 (1974)
- 17) M. Inagaki, K. Kuroda & M. Sakai, *Carbon* **21**, 231 (1983); M. Inagaki, K. Kuroda, N. Inoue & M. Sakai, *Carbon* **22**, 617 (1984); Y. Hishiyama, A. Yoshida & M. Inagaki, *Carbon* **20**, 79 (1982)
- 18) S. D. Brooks & G. H. Taylor, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 4, Marcel Dekker (1968) p. 243; D. Augie, M. Oberlin & A. Oberlin, *Carbon* **19**, 277 (1981)
- 19) G. M. Jenkins & K. Kawamura, "Polymeric Carbon" Cambridge Univ. Press (1976) p. 68
- 20) 白石 稔, "改訂 炭素材料入門" 炭素材料学会 (1984) p. 29
- 21) 菱山幸宥, 炭素 **1981** [No. 107] 149
- 22) T. Noda & M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1652 (1962)
- 23) 山田泰弘, 小林和夫, 本田英昌, 樋谷正俊, 松下泰広, 炭素 **1976** [No. 86] 101
- 24) K. Kamiya, M. Inagaki, M. Mizutani & T. Noda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2169 (1968); M. Inagaki, A. Oberlin & S. de Fonton, *High Temp.-High Press.* **9**, 453 (1978); 稲垣道夫, 圧力技術 **17**, 34 (1979)
- 25) S. Otani, A. Oya & J. Akagami, *Carbon* **13**, 353 (1975); 大谷杉郎, 大谷朝男, 西納峯吉, 炭素 **1974** [No. 76] 2
- 26) 稲垣道夫, 炭素 **1974** [No. 79] 116

学振117委員会第184回提出資料

学振117委員会第184回会議が昭和60年4月26日(金), 27日(土)に主婦会館において開催された。各分科会には下記の資料が提出され, 活発な討論がなされた。

117-184-A1 多孔性固体炭素の加熱処理による
wiskerlike graphiteの生成 (九工試) 山田泰弘ほか	イテリオンと生成反応機構 (京大工) 東原秀和
117-184-A2 低温処理炭素の抵抗率
(武蔵工大) 菱山幸宥ほか	117-184-B4 走査電子顕微鏡観察における加速電圧と
実効的分解能の検討 (武蔵工大) 菱山幸宥ほか
117-184-A3 石油コークスの水素化脱硫
(九大生産研) 持田 勲ほか	117-184-B5 炭素-セラミックス複合材の耐空気酸化
性 (九工試) 小川一太郎ほか
117-184-A4 高温高压 ^1H -NMR による高分子化合物
の加圧変化特性 (北大工) 下川繁之ほか	117-184-B6 弾塑性破壊挙動に対する加熱処理温度の
影響 (豊橋技科大) 稲垣道夫
117-184-B1 黒鉛の抵抗比 $\rho_{300\text{K}}/\rho_{4.2\text{K}}$ と磁気抵抗の
相関 (武蔵工大) 菱山幸宥ほか	117-184-C1 高温ガス炉用黒鉛材料の高温熱容量測定
(明大) 稲場秀明ほか
117-184-B2 黒鉛層間化合物の異常比熱と相転移
(日大医) 田代健治ほか	117-184-C2 炭素質粉末添加ピッチを用いた C/C 複
合材の組織と力学的特性 (東工大) 木村脩七ほか
117-184-B3 アクセプター型GIC生成の熱力学的クラ	117-184-C3 黒鉛材料の破壊靱性値の評価
(原研) 奥 達雄ほか
	117-184-C4 黒鉛の変形・破壊とAE
(原研) 石山新太郎ほか