低温プラズマで表面を改質した炭素繊維を用いる炭素繊維／炭素複合材の作製

小島 昭・大手丈夫*・大谷杉郎**・太田道也・栗原英也・大友英二

(昭和63年4月16日受理)

Preparation of Carbon Fiber/Carbon Composites from Surface-modified-carbon Fiber by Cold Plasma

Akira Kojima, Takeo Ote, Sugio Otani*, Michiya Ota, Hideya Kurihara and Eiji Otomo

Gunma College of Technology, Toriba-cho, Maebashi-shi 371, Japan

*Faculty of Engineering, Gunma University, Tenjin-cho, Kiryu-shi 376, Japan

Surface modification of PAN based carbon fiber (CF) by cold plasma method was investigated to improve the high compatibility between CF and matrix in CF/carbon composites (C/C). The surface treatment of CF papers was carried out with O_2 -, Ar-, NH_3 - and CF_4 -cold plasma generated by radio wave (13.56 MHz). CFRP plate (2 mm in thickness) was prepared by laminating 40 sheets of the CF paper coated with phenolic resin, and carbonizing at $1000^\circ C$ under nitrogen. These C/C plates showed the bulk density of $1.0 g/cm^3$ and the CF content of 40 vol%.

The C/C plates from CF paper treated in O_2 -, Ar- and NH_3 - cold plasmas yielded 1.4 ~ 1.9 times higher values in mechanical strengths than those without plasma treatment. The flexural strength (67 MPa), Young's modulus (31 GPa) and the compressive strength (49 MPa) of C/C plates prepared from O_2 -cold plasma-treated CF, were the largest of all. The cold plasma treatment for CF is recommended as an ingenious method for the surface modification of CF.

KEYWORDS: Carbon fiber, Carbon fiber/carbon composites, Cold plasma, Surface modification, Mechanical properties

1. 目 的

炭素繊維／炭素複合材(C/Cと略記する)の機械的強度は、「①炭素繊維(CFと略記する)の強度」、「②マトリッ

群馬工業高等専門学校工業化学科：〒371 前橋市鳥羽町580

* 群馬工業高等専門学校電気工学科：〒371 前橋市鳥羽町580

** 群馬大学工学部合成化学科：〒376 桐生市天神町1-5-1

クスの強度」および「③CFとマトリックスとの界面における接着強度」によって影響される。前二者に関しては多くの研究が試みられ、それらとC/Cとの機械的特性との関係が明らかになってきた^{1), 2)}。また、③のCFとマトリックスとの接着強度を高めるためには、これらの界面についての検討を行う必要がある。この点に関して、Fitzerらは、硝酸で酸化したCFを使用してC/Cを作り、その機械的特性と、破壊挙動について検討している³⁾。また、安田、木村、田辺らは、表面処理を全く行っていないCFを使用してC/Cを作成した

ところ、それらの機械的特性が高められたと報告している^{4), 5)}。一方、著者らはCF表面に塗付されているサイジング剤を除去することや、CFを2500℃で熱処理することによって、CF表面を改質してC/Cを作成した。このC/Cの機械的特性は、処理なしの場合に比べ、曲げ強度および靱性が増大した^{6), 7)}。これらのことから、C/Cの機械的強度を高めるには、CF表面をマトリックスとの界面における接着強度が高められるように、改質しておくことが重要であると考えた。CFの表面改質は、CF表面にサイジング剤を塗付する方法や、CFを薬液中あるいは気相中で酸化する方法等が一般に行われている⁸⁾。これらは、CFRPの特性を向上させることを目指したもので、C/C用の表面改質方法として適しているとは限らない。その他に、CFの表面改質方法の一つに、低温プラズマを利用する方法がある⁹⁾。この方法は、CFの機械的特性を損なわずにCFの表面のみを改質できるのが特徴である。著者らは、CFの表面性状を低温プラズマで親水性あるいは疎水性に改質し、これをセメント系複合材の補強材として用いると、その強度とたわみが著しく向上することを報告した⁹⁾。

本研究は、これらの結果を踏まえて、酸素、アルゴン、アンモニアおよび四フッ化メタン(CF₄)等の低温プラズマでCF表面を改質し、それから作られたC/Cの機械的諸特性が、これらの表面処理によって、どのような影響を受けるのか検討した。

2. 実験方法

2.1 CFのプラズマ処理

CFは、PAN系の高性能CFから作られた、ペーパー状のもの(日本カーボン製, SH-35Z, 目付33g/m², 厚さ0.3mm, 空隙率98%)を用いた。CFペーパーへのプラズマ処理は、既報⁹⁾で使用したものと同一プラズマ処理装置(平行平板型, サムコインターナショナル研究所製, BP-1, 13.56 MHz)を用い、次のようにして行った。CFペーパー(5cm×5cm)10枚を軽く積み重ね、プラズマ処理装置内の、下部電極(直径10cm)上に設置した。上部電極(直径8cm)と下部電極との距離は、3cmとした。ベルジャー型の反応槽(石英製)内を、真空ポンプで減圧にした後、所定ガス(酸素、アルゴン、アンモニアあるいはCF₄)を100ml/min流し、所定出力(25W, 40W, 50W, 75W, 100W)を印加してプラズマを発生させた。その際の真空度は、およそ0.5 Torrであった。この条件で、CFペーパー束を10分間プラズマで処理した後、束の上下を入れ替えて、さらに10分間処理を行った。CFペーパーのプラズマ処理前後の重量を求め、この処理に伴う重量減少率を算出した。

次に、酸素およびCF₄プラズマで処理したCF表面上に存在する元素組成を、ESCA (SPECTROS XSPAN 800)により求めた。測定は、表面層から5nmについて行い、X線源はAl K α およびMg K α を用いて行った。酸素プラズマ処理CFのC_{1s}ピークから、含酸素基の種類およびその存在量を求めた^{10), 11)}。同じようにCF₄プラズマ処理CFでも、C_{1s}ピークから、炭素と弗素との結合様式を検討した。

後述するようにC/Cの機械的特性に著しく影響を与えたのは、酸素プラズマ処理であったので、この場合についてのみ浸漬液のpHおよび酸性基の定量を行った。酸素プラズマで処理したCFペーパー(縦4cm, 横4cm)1枚を、純水100ml中に漬け、24時間後の浸漬液のpHを、pHメーターで測定した。また、浸漬液中の酸性基量は、0.01N-NaOH溶液で滴定して求めた。滴定の終点を判定するために、指示薬を用いたが、明確に見極めることが困難であった。そこで、中和反応が充分に行われたpH(8.5)を終点と決め、酸性基量を測定した。この方法で、酸素プラズマ処理後の各試料について5回測定を試みたが、バラツキは殆ど見られなかった。

2.2 C/Cの作製

C/Cの作製方法を、Fig.1に示す。プラズマ処理したCFペーパー(5cm×5cm)に、フェノール樹脂(レゾール型, 群栄化学(株)製, PL-2211)メタノール溶液を浸透させプリプレグを作った。このCFペーパー40枚を

Fig.1 Flow chart for preparing C/C composites.

積層させてプリホームとし、150℃に加熱したホットプレス(17MPa)中で成形硬化させた。その後、180℃の乾燥器中で3日間アフターベーキングを行い、厚さ2mmのCFRP板を作成した。これを電気炉中に入れ、窒素雰囲気下、20℃/hrの昇温速度で1000℃まで加熱してC/Cとした。その他に、プラズマ処理を行っていないCFペーパーを用い、同様の方法でC/Cを作った。いずれの場合も、C/Cの機械的特性を高めるための緻密化処理は行なわなかった。

2.3 測定および観察

製作した各C/Cについて、次の測定および観察を行った。

- (1) 嵩密度：ノギスによって求めたC/C板の実測体積と、その重量から算出した。
- (2) CF含有率：CFペーパーの目付(33g/m²)と積層枚数とからC/C中のCF含有率を求め、それをCFの密度(1.77g/cm³)で除することによりCFの占める体積を算出し、C/C中の含有率(vol%)を求めた。
- (3) 曲げ強度：万能型試験機(東洋測器(株)製、MODEL UTM-4L)の曲げ試験装置(UT 1-04)をもちい、三点曲げ試験法でCFペーパーの積層面に荷重を加えて測定した。ナイフエッジの規格は、JIS-6911に定められたもので、支点エッジ先端の曲率半径は2mm、加圧エッジ先端の曲率半径は5mmである。

試片の厚さ(d)は2mmであるので、支点間距離(s)とdとの比(s/d)が10になるように、sを20mmとした。また、荷重速度は4mm/min、測定試験数は、5ヶであった。曲げ強度の計算は、JIS-6911より次式を用いて算出した¹²⁾。

$$\sigma_{fB} = \frac{3Ps}{2bd^2}$$

σ_{fB} ：曲げ強度

P：試料片が折れた時の荷重

s：支点間距離 b：試料片の幅

d：試料片の厚さ

- (4) ヤング率：上記曲げ強度測定時の、荷重-変位曲線の初期直線部分の傾きより、次式を用いて算出した¹²⁾。

$$E = \frac{s^3}{4bd^3} \cdot \frac{F}{Y}$$

E：ヤング率 s：支点間距離

b：試料片の幅 d：試料片の厚さ

F/Y：荷重-変位曲線の初期直線部分の勾配

- (5) 圧縮強度：万能試験機(島津製作所製、RH-10)

を用い、2.5mm/minの荷重速度で行った。試料の一部から、縦5mm、横5mm、厚さ2mmの直方体を切出した。この試料片を、試験機の測定台上に、垂直になるように直立させた。そして、CFペーパーの積層面に対して平行方向から荷重を加えて測定した。

- (6) 断面観察：曲げ破壊後のC/Cの破断面を、走査型電子顕微鏡(日本電子、T-200)で観察した。

3. 実験結果

3.1 プラズマ処理CFの表面分析

プラズマの出力を50Wとして、CFペーパーを20分間処理した場合の重量減少率は、アルゴン、アンモニアおよびCF₄等のプラズマ処理では1%前後であったが、酸素プラズマ処理の場合には、6.1%と大きな値を示した。

さらに、酸素プラズマの出力を、25Wから100Wまで変化させて、CFペーパーを処理した場合の重量減少率をFig. 2に示す。CFの重量減少率は、出力の増加とともに大きくなり、100Wで処理した場合には、8.5%にもなった。

Fig. 2 Relation between the electrical power for O₂ plasma and the weight loss of carbon fibers.

(gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

CFペーパーの水に対する挙動は、プラズマの種類によって著しく異なった。例えば、酸素、アルゴンおよびアンモニア等のプラズマで処理を行ったCFペーパー上に、スポイトから水を一滴落とすと、水は瞬時にCFペーパーの空隙内にしみこみ親水性を示した。それに対し、CF₄プラズマ処理の場合には、水滴はしみこむことなくCFペーパー上にあり、疎水性を保持していた。

次に、酸素プラズマで処理したCFペーパーを水中に漬け、一昼夜放置後の浸漬液のpHを求めた。無処理の場合のpHは、7.0であったのに対し、酸素プラズマ処理で

は5～6程度の酸性を示した。そこで、CFペーパー浸漬液中の酸性基（カルボキシル基）量を、アルカリ滴定法で求めた。この場合の酸性基としては、後述するようにESCAスペクトル中にラク톤の存在が見られるので、それが加水分解しカルボキシル基が生じるとして分析を行った。プラズマの出力とCFペーパー浸漬液中の酸性基（カルボキシル基）量との関係をFig. 3に示す。CFペーパー中のカルボキシル基量は、出力が10Wおよび25W処理の場合には0.05wt % (100 μ eq/g)であったが、それ以上の出力（50W, 75W）の場合にはやや低下し、0.04wt % (80 μ eq/g)を示した。

Fig. 3 Relation between the electrical power for O_2 plasma and the acidic group content on carbon fibers. (gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

酸素プラズマの出力を50Wとして処理したCFペーパーの、ESCAスペクトル (C_{1s} スペクトル) をFig. 4に示す。酸素プラズマで処理した後の C_{1s} ピークは、プラズマ処理前のピークに比べ、高エネルギー側に分布していた。そして、このスペクトルから求めたO/C値は、処理前が0.33、酸素プラズマ処理後も0.36とあまり違いはなかった。これらピークの結合エネルギーの差から波形分離を行い、種々の結合状態にある含酸素基の種類とその含有量を求めた。プラズマ処理前のスペクトルには、エーテル結合およびカルボニル基等が見られ、それらの含有量は、前者では17%、後者では6%であった (Fig. 4の(1))。それに対し、酸素プラズマ処理後には、エーテル結合型酸素が23%、カルボニル基の酸素が16%と増大するとともに、プラズマ処理前には見られなかった、ラク톤に関する吸収が4%も認められた (Fig. 4の(2))。ピーク分割に伴う官能基量の定量誤差は、0.5%程度であるのでこれらの結果は、プラズマ処理によって、明らかに含酸素基が導入されたことを示している¹⁰⁾。

Fig. 4 ESCA spectra of untreated (1) and O_2 plasma-treated (2) carbon fibers. (electrical power: 50w, gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

次に、 CF_4 プラズマで処理したCFペーパーのESCAスペクトル (C_{1s}) をFig. 5に示す。プラズマ処理によってスペクトルは幅広く分布し、O/C値は0.25、F/C値は1.5であり、多量にF原子の導入されたことがわかる。これらのスペクトルのうち、F原子に起因するものとしては、 $-CF_2$ によるものが最も多かった¹³⁾。

Fig. 5 ESCA spectra of CF_4 plasma-treated carbon fibers. (electrical power: 50w, gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

3.2 C/C の作製

各種プラズマで処理したCFから作られた、C/Cの機械的諸特性をTable 1に示す。いずれのC/Cも、緻密化処理をしていないために、高密度は $0.9 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、CF含有率は35～40%であった。

作製された各C/Cの機械的特性を比較すると、酸素プラズマで処理したC/Cの場合が、いずれの場合にも大であった。このC/Cの機械的特性は、無処理C/Cよりも、曲げ強度が1.7倍、ヤング率が1.9倍、圧縮強度が1.3倍も高くなった。同様に、アンモニアプラズマ処理C/C

も、1.2～1.6倍程度の機械的特性の増加が見られた。また、アルゴン処理C/Cでは、曲げ強度のみが1.4倍も増大した。それに対し、CF₄プラズマで処理したC/Cは、無処理のものとは比べ、あまり違いは見られなかった。そして、各C/Cの曲げ試験時の破壊モードは、プラズマ処理にかかわらず、最大荷重から一気に破壊し、層間剥離に起因すると思われる様子は観測されなかった。

次に、曲げ強度測定後のC/Cの破断面を、走査型電子顕微鏡で観察し、その様子をFig. 6に示す。酸素、アルゴンおよびアンモニアプラズマで処理したCFから作

Table 1 Mechanical properties of C/C composites prepared from plasma-treated carbon fibers.
(electrical power: 50w, gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

Plasma	Oxygen	Argon	CF ₄	Ammonia	As-received
Flexural strength (MPa)	67 (67–68)	55 (51–57)	38 (33–42)	50 (42–54)	40 (33–48)
Young's modulus (GPa)	31 (31–32)	16 (12–18)	17 (14–18)	23 (20–25)	14 (13–14)
Compressive strength (MPa)	49 (36–61)	35 (20–58)	35 (21–55)	42 (29–54)	39 (24–54)

Treatment conditions: electrical power: 50w, gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.

Fig. 6 Fracture surface of the C/C composites by SEM.

1: untreated, 2: O₂ plasma, 3: Ar plasma, 4: NH₃ plasma, 5: CF₄ plasma.
(electrical power: 50w, gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

られた各C/Cの破断面には、CFの引き抜きは見られなかった。特に、酸素プラズマ処理C/Cでは、CFとマトリックスとの区別ができないほど良好な接着状況を示した。それに対し、CF₄プラズマで処理したC/Cや、プラズマ処理なしのC/Cでは、CF表面に付着しているマトリックスは少なく、両者間の接着性が低いことを示している。

Fig. 7 Relation between the electrical power for O₂ plasma and the mechanical properties of the C/C composites.
(electrical power: 50w, gas flow rate: 100 ml/min, discharge time: 20 min.)

3.3 酸素プラズマの出力とC/Cの諸特性との関係

4種類のプラズマ中、最も効果の著しかった酸素プラズマを用い、プラズマ出力と作られた各C/Cの曲げ強度およびヤング率との関係をFig. 7に示す。各強度に多少のバラツキは見られるが、C/Cの曲げ強度は、50 W処理の場合に最大値(67 MPa)を示した。また、ヤング率は40 W処理の場合に最も高く、無処理のC/Cより2.4倍も大きくなった。

4. 考 察

CFを低温プラズマで処理することにより、それらの水に対する反応性は著しく変化した。CF表面は、酸素、アルゴンおよびアンモニアプラズマ処理によって親水性に、CF₂処理で疎水性に夫々改質された。このような変化が生じたのは、下記の理由によると考えている。

CFペーパーのESCAスペクトルによれば、処理前にはカルボキシル基の酸素とエーテル結合の酸素のみであったが、酸素プラズマ処理によってそれらの存在量が増すとともに、ラクトン型酸素も見られた。酸素プラズマ処理によるこれら酸素原子の導入は、層面内炭素原子よりも、エッジ炭素にのみ行われたと仮定している。酸素プラズマ処理による表面酸性基量は、0.04 ~ 0.05 wt % (80 ~ 100 $\mu\text{eq/g}$)であった。濃硝酸(60%)でCFを20時間煮沸して表面を酸化させた場合のCOOH基量は、40 ~ 100 $\mu\text{eq/g}$ で、低温プラズマで処理したCFの場合とあまり差はなかった¹⁴⁾。従って、CFへのプラズマ処理は、薬液処理法に比べ、短時間で処理できる、表面改質法であることがわかる。

また、アルゴンプラズマで処理した場合も、酸素プラズマの場合と同じように、CFペーパーの表面は親水性に改質された。この場合の表面改質は、炭素材表面のクリーニングが主で、含酸素基の導入されることはないと考えられる。それにもかかわらず、CFペーパーの表面が親水性を示すのは、反応槽内を0.1 Torr程度しか予備排気してないことから、残留空気(特に酸素)によるプラズマ処理が行われたのであろう。このことは、反応槽を 10^{-6} Torrまで予備排気してから、ガラス状炭素をアルゴンプラズマで処理した大手らの実験で、排気時間の長短によって、親水性の程度の異なることが確かめられていることから推測できる¹⁵⁾。その他には、アルゴンプラズマで活性化されたCFを、反応槽内から取り出した場合に、CF表面上に空気中の酸素が吸着されることによって親水性を示すことも考えられる。

同じように、アンモニアプラズマで処理したCFも親水

性に改質された。この場合には、ESCAによる測定を行っていないので、明確なことはわからないが、エッジ炭素にアミノ基が導入されたことと、残留空気によるためと考えている。

本実験で作られたC/Cの機械的特性は、Table 1に示したように、プラズマの種類によって異なっていた。その中でも酸素プラズマ処理は、C/Cの機械的特性に対して特に効果的であった。C/Cの破断面を観察しても、CFとマトリックス炭素との間は、区別が見られないほどよい接着性を示していた。これらのことは、酸素プラズマ処理によって、(1)CF表面にラクトンのような含酸素基が形成されたこと、(2)カルボニル基およびエーテル結合型酸素の含有量が増大したこと等に起因している。そして、マトリックスとして使用したフェノール樹脂中の水酸基は、エポキシ基型のエーテル結合や、ラクトン等と反応¹⁶⁾することから、本実験の場合にもCFとフェノール樹脂とが化学結合し、良好な接着状況を示したものと考えている。しかし、CF表面上の官能基とフェノール樹脂とが、どのような反応機構によって結合したかは不明である。

アルゴンプラズマ処理でも、酸素プラズマの場合と同じようにCFとマトリックスとの接着状況は良好で、そのC/Cの機械的特性は向上した。この場合も、含酸素基がCF表面上に導入されたことなどによるためであろう。それに対し、アンモニアプラズマ処理C/Cでは、強度への影響が少なかった。これはCF表面に導入されたアミノ基とフェノール性水酸基との反応は、本実験で行った条件下ではおこりにくいためであろう¹⁶⁾。

酸素プラズマで処理したC/Cの曲げ強度および圧縮強度等は、50 W処理の場合に最大値を示したが、それ以上の出力では低下した(Fig. 7)。酸素プラズマ処理によって、CF表面上には含酸素基が多数導入されるが、その存在量は出力を高くしてもあまり変わらないので、改質の度合いは一定と思われる。それに対し、プラズマの出力を高くすると、CFの酸化消耗はより顕著になるので、CF自体の強度は低下すると考えられる。これらのことから、C/Cの機械的特性は、プラズマの出力によって影響されたのであろう。

本実験を行うに当たり、フェノール樹脂を御提供くださいました群栄化学工業K.KおよびCF₂を御提供くださいました日本弗素化学工業K.Kに感謝致します。また、ESCAの測定に際し、御協力を賜った三菱化成K.K 総合研究所 松浦一志氏に謝意を表します。

(本実験の一部は、炭素材料学会第14回年会にて発表した(1987年12月))

文 献

- 1) E. Fitzer, W. Huttner and L.M. Manocha, *Carbon* **18**, 291 (1980)
- 2) 安田榮一, 木村脩七, 炭素 **1983** [No. 115] 196
- 3) E. Fitzer, K.H. Geigl and W. Hüttner, *Carbon* **18**, 265 (1980)
- 4) E. Yasuda, Y. Tanabe, S. Kimura, L.M. Manocha, K. Yasuda, M. Takabatake, M. Machino and A. Azuma, "Proceedings of 4th International Carbon Conference", 665 (1986)
- 5) 田辺靖博士学位論文(東京工業大学)132 (19888)
- 6) 大谷杉郎, 小島 昭, 飯塚重雄, 星野信吾, 神津正史, 炭素 **1983** [No. 113] 53
- 7) 小島 昭, 大谷杉郎, 高木新一, 炭素 **1984** [No. 118] 136
- 8) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 「炭素繊維」, 近代編集社(1983) p. 218
- 9) 小島 昭, 大谷杉郎, 堤 輝夫, 古川 茂, 大手丈夫, 炭素 **1987** [No. 130] 161
- 10) S.H. Hercules, D.M. Hercules, "Characterization of solid surfaces", Eds. P.F. Kane, G.B. Larabee, Plenum, New York, 307 (1974)
- 11) 池田茂良, 日本化学会編「化学総説 電子分光」学会出版センター(1977) No. 16, 188
- 12) JIS-6911, 38 (1979)
- 13) D.T. Clark, A. Dilks, D. Shuttleworth, "Polymer surfaces", ed. by D.T. Clark, W.J. Feast, 185 (1978)
- 14) 文献 8)の p. 219
- 15) 大手丈夫, 小島 昭, 大谷杉郎, 加藤正明, 倉林弥仁, 野口貴広, 炭素材料学会第14回年会要旨集, (1987) p. 94
- 16) 小田良平, 「原子団別有機化学反応」, 化学同人, (1970) p. 30

炭素材料の可能性を追求する

CPC研究会編

炭素素原料の有効利用V (1987)

第1編 エネルギー

- 1-1 CWMの分散安定化における添加剤の効果
- 1-2 重質油および石炭の流動層熱分解と副生炭素の利用

第2編 石炭化学(工業)

- 2-1 水素原子によって誘起される分解反応
- 2-2 水素移動からみた液化用石炭の炭質および溶媒の特性評価
- 2-3 石炭とピチュメンとの混合処理
- 2-4 タールおよび石炭液化油からの化学原料
- 2-5 大量分取液体クロマトグラフ

イの現状と課題

第3編 炭素材料

- 3-1 ポリアセン系有機半導体の物性
- 3-2 メソカーボンマイクロビーズの工業的製造法
- 3-3 オーディオ用炭素製品——純炭素スピーカ振動板——

第4編 炭素繊維とその複合材料

- 4-1 特許からみた炭素繊維の最近の動向
- 4-2 渦流法によるピッチ系炭素繊維の製造
- 4-3 活性炭素繊維——PAN系活性炭素繊維フ

アインガードを中心にして——

- 4-4 PAN系炭素繊維及びCFRPの技術動向

——CPC研究会とは——

CPCとはCoal, Petroleum and Cを示す。最後のCはCo-Processing, Compatibility Carbonaceous mesophase, Coke, Carbonなどの頭文字のCであり, 石炭, 石油, 瀝青, 骸炭, 炭素など, 炭素質資源とその処理に伴う変化と生成物とを意味し, すべての黒物の処理・利用を考える研究会です。

問合せ
注文先

株式会社 リアライズ社
東京都文京区湯島2-16-13 ☎ 03(815)8511(代)
斉藤ビル2F 〒113 FAX03(815)8529

発刊日 ■ 昭和62年6月
造本・体裁 ■ B5版上製220頁
定 価 ■ 15,000円