

© 1989 ISIJ

## 解 説

## 高強度ピッチ系炭素繊維

富 岡 紀 夫\*

## High Tensile-strength Pitch-based Carbon Fibers

Tadao TOMIOKA

## 1. はじめに

炭素繊維は軽量・高剛性・耐熱性・寸法安定性などの優れた特性を持ち、複合材料の基礎素材としての中核材料であり広く産業全般の材料革新に寄与してきた。

炭素繊維はこれまでポリアクリロニトリル (PAN) 系繊維を柱に市場が形成されてきており、航空機・スポーツ・レジャー分野を中心に需要は Table 1 のごとく年率 10~15% の伸びが期待されている。

一方、ピッチ系炭素繊維は断熱材・パッキン・アスベスト代替品などの汎用品および航空宇宙用の超高弾性率品などが生産されてきたが、その量は PAN 系炭素繊維にはるかに及ばない。しかし、最近になってピッチ系炭素繊維に多数のメーカーが参入する動きが活発になってきており、高性能化とともに低価格化などの期待が持たれるようになって、今後ピッチ系炭素繊維の新しい市場が開拓されていくものと思われる。

本稿ではピッチ系炭素繊維の製造方法について示すとともに、ピッチ系炭素繊維の高強度化のための最近の技術について著者らの知見も加えて概説する。また、新日本製鉄(株)は石炭ピッチを原料とした炭素繊維の開発に取り組んできており、連続長繊維として汎用品から高弾性率かつ高強度の高性能品を開発製造してきた。さらに最近より高強度で高弾性率の石炭ピッチ系炭素繊維を開

発したのでそれらの物性についても紹介する。また、ピッチ系炭素繊維が今後複合材分野などに広く利用されるための課題についても触れる。

## 2. ピッチ系炭素繊維の製造方法

近代的な炭素繊維は 1959 年ユニオンカーバイド社 (UCC) がレーヨンから製造したのに始まる。1960 年代初めには PAN からの製造法が発明され、やや遅れてピッチ系炭素繊維も開発された。これは主として低強度低弾性率の汎用品 (General Purpose, GP 品) であり、メソフェースピッチからの高性能品 (High Performance, HP 品) である高弾性率品<sup>1)</sup>が実際に生産されたのは 1980 年代に入ってからである。

ピッチ系炭素繊維、特に石炭ピッチ系炭素繊維の一般的な製造方法を Fig. 1 に示す。石炭ピッチは通常キノリン溶媒に不溶な固形分を含む場合が多く、これを除去した後に原料として使われる。GP 品用と HP 品用ピッチの製造上の違いは、GP 品用が熱処理においてやや緩やかであるのに対して、HP 品用は水素化処理を行った後光学的異方性ピッチ (メソフェースピッチ) に転換するまで過酷な熱処理を行う点にある。石油ピッチ系炭素繊維の製造法も基本的にはこれと同様であると推定されるが、接触改質残油などからのピッチ類では水素化処理を省いても HP 品用ピッチを製造することが可能である。Fig. 1 には、比較のため PAN 系炭素繊維の製造方法も示した。ピッチ系と PAN 系炭素繊維の製造工程では、紡糸工程以降はほぼ同様の操作が行われることがわかる。PAN 系と比較してピッチ系の製造工程の特徴は次のような点にある。

①石炭ピッチ繊維の炭素含有率は 92~95 wt% と高く焼成歩留りは 80~85 wt% と高い (PAN 系の焼成歩留りは 50~55 wt%)。

②メソフェースピッチは紡糸時に繊維軸方向に配向し

Table 1. Prospect of carbon fiber demand (t/year).

	1987	1988	1989	1990	1995
North America	2 300	2 640	3 040	3 500	5 650
Europe	780	900	1 035	1 190	2 400
Far East	740	850	950	1 000	1 250
Japan	850	880	980	1 030	1 280
Others	50	60	80	100	300
Total	4 720	5 330	6 085	6 820	10 880

By Toray Inds., from Kagaku Kogyou Nippou, June 16, 1988

昭和 63 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1988) (依頼解説)

\* 新日本製鉄(株)化学研究センター主任研究員 (Chemical Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words : carbon fiber ; tensile strength ; compressive strength ; mesophase pitch ; spinning ; infusibilization.

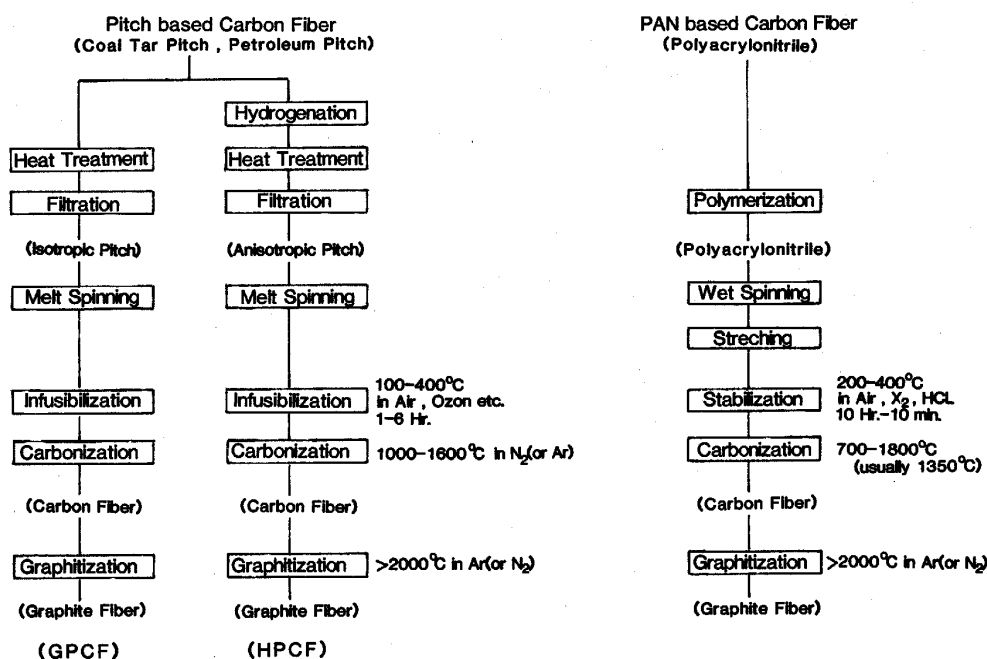


Fig. 1. Preparation process of carbon fiber.

かつ易黒鉛化性原料であって焼成時に延伸を行わなくとも容易に高弾性率が得られる (PAN は難黒鉛化性で黒鉛構造が発達しにくいので、焼成時に延伸操作を行い、より高温焼成を行う)。

③ピッチ繊維は強度が弱く、脆いために不融化工程までのハンドリング性は PAN よりも容易ではない。

先端複合材料としての炭素繊維に期待される性能は高強度品の高弾性率化である。強化繊維の強度が向上すれば部材の肉厚は薄くでき軽量化が可能となる。しかし、薄肉化は部材の剛性不足をきたすので、その弾性率を上げる必要があるわけである。PAN 系繊維では引張強度で 7 GPa を超える高強度品が得られ、さらにこれらの高弾性率品の開発も進められ弾性率で 500 GPa に近い製品が得られて高性能化が一段と進んでいる。これに対してピッチ系繊維では高弾性率品を製造することは容易であって、UCC (現 AMOCO) の P-120 のように弾性率が 800 GPa を超えるものが製造されているもののその強度は 2.2 GPa と PAN 系炭素繊維の強度より大幅に低い。これがピッチ系炭素繊維が広く用いられていない大きな理由の一つである。

### 3. ピッチ系炭素繊維の高強度化技術

ピッチ系炭素繊維の開発は初期のいかに物を作るかから最近やっと高強度化へと技術の視点が変わりつつある。著者らは石炭ピッチ系高強度炭素繊維の開発に取り組んできており、その観点からいままで公表されたピッチ系炭素繊維の高強度化技術を整理してみると次のようないくつかの技術ポイントに分けられると考えられる。

①メソフェースピッチの製造：紡糸性が良く紡糸にお

いて欠陥を生じないピッチをいかに作るか。

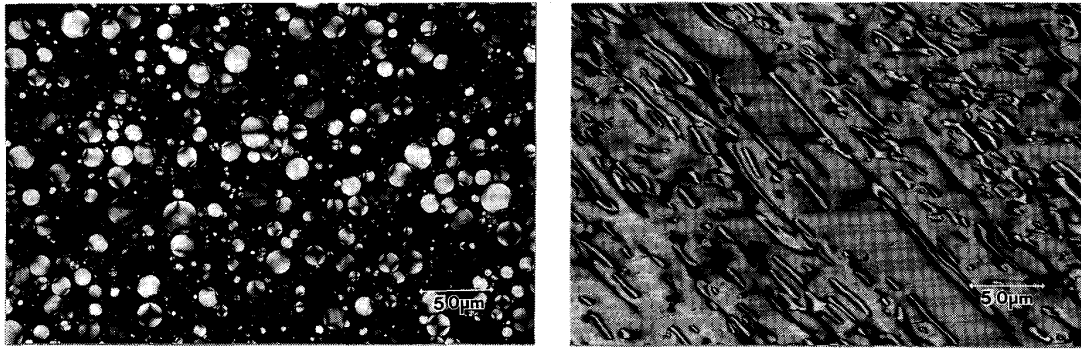
②紡糸：分子の配向制御を行い黒鉛化時の結晶子構造を制御する。

③不融化：不融化程度のコントロールによる配向制御を行う。

これらの点について最近の技術を著者らの知見も加えて以下に述べる。

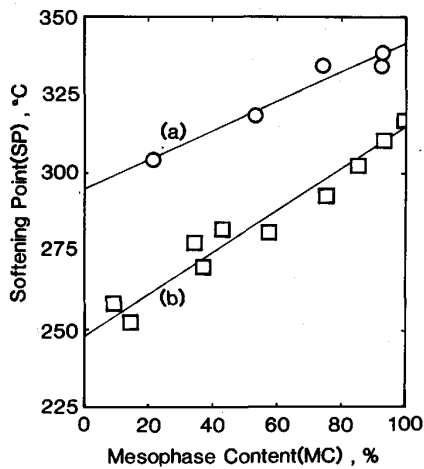
#### 3.1 紡糸性の良いピッチ

コールタール、石油の接触分解残油など重質油を高温に加熱・熱処理してゆくと、熱分解・脱水素重縮合反応によってピッチ化が進み、Photo. 1a)に示すように光学的等方性ピッチマトリックス中に光学的異方性の小球体 (Mesophase, メソフェース) が発生してくる。このメソフェースはさらに熱処理を進めることにより、凝集・合体が起こって成長しメソフェースの割合は次第に増していく。そして全体の 70% 程度が光学的異方性相を示す状態となれば、光学的等方性のマトリックスから光学的異方性のマトリックスへと相の転換が起こり、さらに光学的異方性相が全体を占めるようになり、Photo. 1b)のようなメソフェースピッチが形成される。このようなメソフェースピッチが高性能ピッチ系炭素繊維の紡糸原料になる。しかし、特に石炭系ピッチを原料とした場合、単に熱処理によって得たメソフェースピッチは軟化点 (見掛粘度 20 000 Poise を示す温度として規定) が 320 ~ 360°C と高くなって紡糸温度が 360°C を超えてしまう。この温度ではメソフェースピッチは分解、重合が起こりやすく、ピッチの変質とともにガスが発生して紡糸の安定性を欠くようになる。たとえ繊維化ができてボイド状欠陥を生じる原因となる。



a) Mesophase spheres in isotropic pitch matrix b) Anisotropic pitch (mesophase pitch)

Photo. 1. Polarized microphotographs of pitches.



(a) Hard pitch (SP 85°C)

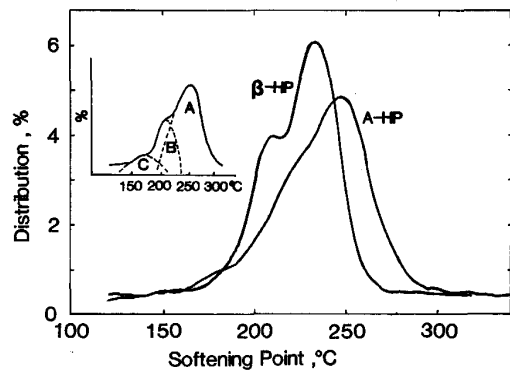
(b) Hydrogenated hard pitch

Fig. 2. Mesophase content vs. softening point (heat treated at 430-450°C in vacuum).

メソフェースピッチの軟化点を下げる方法としては、特に石炭系ピッチを原料とする場合には熱処理前に原料ピッチの水素化予備処理が一般的に行われる。Fig. 2にメソフェースピッチのメソフェース含有量と軟化点の関係を求めたデータを示す。熱処理方法、水素化の程度によっても異なるが、水素化予備処理を行って得たメソフェースピッチは軟化点を25~30°C低下することができて、ピッチが熱的に安定な温度領域350°C以下の紡糸が可能となる。

水素化の方法としては、水素化触媒を用いて直接ガス水素化する方法<sup>2)</sup>、水素化溶剤を混合して水素化する方法<sup>3)</sup>、テトラヒドロキノリン (THQ) 等の水素化溶剤による水素化法<sup>4)</sup>、著者らのアルコールによる水素化法<sup>5)</sup>など数多くの方法が提案されている。

水素化処理後は加熱により重縮合反応を行わせしめてメソフェースを発生させるとともに揮発性成分を除去することにより紡糸用のメソフェースピッチが調製される。揮発性成分は紡糸性を著しく阻害するので、これを除去するには減圧かまたは不活性ガス吹き込みあるいは



A: CF properties factor C: Spinnability factor

B: Drawing factor

Fig. 3. Analysis of pitch qualities (from reference 7)).

散布下に熱処理を行うか、メソフェースの沈降分離などの方法が行われる。

このようにして得られたピッチの特性を表す指標としては、従来より軟化点及びベンゼン (トルエン)、ピリジン、キノリン溶剤への溶解量などが用いられてきた。炭素繊維用として調製された初期のメソフェースピッチでは、光学的異方性を示す部分はピリジン、キノリン不溶分 (PI, QI) の量とはほぼ一致するものであった<sup>1)</sup>。しかし炭素繊維用原料の開発研究が進むにしたがって光学的異方性を示す部分でキノリンなどに可溶の成分が知られるようになり<sup>6)</sup>、溶剤可溶性のメソフェースが多いものの方が軟化点はより低いことがわかってきた。また、ピッチの特性を紡糸性や得られる繊維物性を結びつけては解析されていなかった。

松村はQIレスピッチ (Aピッチ) を水素化、重縮合してβレジンを調製したピッチ (A-HP) とAピッチを溶剤抽出した後に水素化、重縮合したピッチ (β-HP) の2種類のピッチで紡糸性、分子配向性に違いがあったと報告している<sup>7)</sup>。そしてその差異はピッチの軟化点とその分布の違いによるもので、Fig. 3に示すような模式化によって説明している。ピッチのような混合物でこ

のような軟化点と分布の関係を測定することは容易ではないが、分子量と分子量分布との関係に置き換えてみるならこのような考え方はほぼ理解できる。松村は図中の成分 A は曳糸性は低いが高強度、高弾性率な繊維物性を発現する成分、成分 B は成分 A に熱的に移行可能で曳糸性を高める成分、成分 C はメソ相への転換が遅く昇華性の高い高沸点成分と説明している。

紡糸性が良く高性能のピッチを得るには成分 A と成分 B 量をバランス良く調製するとともに成分 C はできる限り少なくすることが必要であると思われる。その方法はそれぞれ工夫されるところであるが、新日鉄ではコールタールピッチを原料として、原料の精製、水素化処理、熱処理、揮発性成分の除去をすべて連続処理する方法を開発し、軟化点が 305°C 以下でメソフェース含有量が 70~100% まで任意に変えられる紡糸性の良い高性能ピッチを得ている。これらのピッチはキノリン不溶分 (QI) が 20% 以下であり、曳糸性を低下させる高分子化された成分が少ない点に特徴がある。

### 3.2 紡糸における分子配向制御

ピッチ系炭素繊維をより高強度化するためには紡糸における分子配向制御が欠陥の制御とともに不可欠の重要技術であると認識されつつある。分子配向制御には繊維軸方向と繊維横断面内の制御があり、紡糸での制御因子との関係は次に示すとおりである。

(1) 繊維軸方向の分子配向制御因子；ノズルの長さ/ノズル径の比 ( $L/D$ )、ドラフト比、紡糸粘度、紡糸雰囲気温度

(2) 繊維横断面内分子配向制御因子；紡糸粘度、紡糸雰囲気温度、ノズル形状、ノズル直上でのピッチの流動状態

また、欠陥制御の因子として次の項目が挙げられる。

(3) 欠陥制御因子；ピッチの熱安定性、紡糸温度、紡糸パック構造、ピッチの脱気

繊維軸方向の配向は主として弾性率に関するものである。メソフェースピッチ系炭素繊維は単に熱処理によって容易に高弾性率品が得られる。

松村は紡糸条件とピッチ繊維の配向度の関係を調べ、紡糸粘度が低いほど、繊維径が大きいほどまたは  $L/D$  が大きいほど配向度は高くなると報告している<sup>7)</sup>。著者らはピッチの種々の紡糸粘度において繊維径と配向パラメーター (HWHM) の関係を調べたところ、Fig. 4 のような結果を得た<sup>8)</sup>。紡糸粘度が低いほど分子の配向度が高くなり、繊維径が細いほど配向度が低くなる点は松村の結果とほぼ同じである。また、紡糸粘度が低いと繊維径が変わっても配向度があまり変わらない領域があることもわかった。

つぎに、ピッチ径炭素繊維の横断面構造は Photo. 2 a) に示したようにラジアル構造になりやすい。この構造はクサビ状の切欠割れが生じやすく強度低下の原因とな

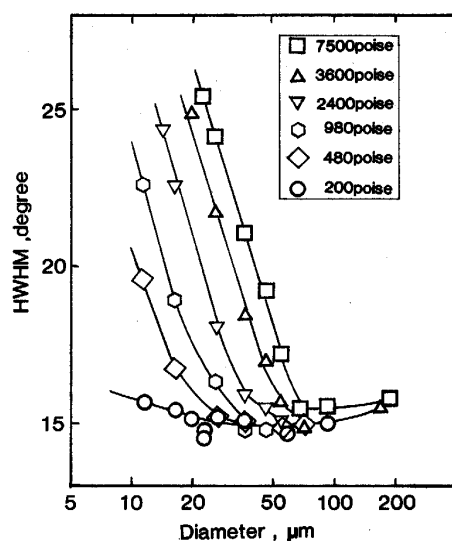
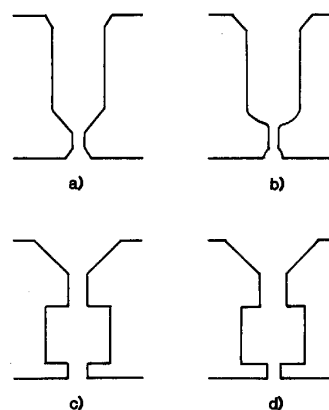


Fig. 4. Preferred orientation parameter (HWHM) -diameter relationship of pitch fibers.



a), b) : Capillaries with enlarged outlet  
c), d) : Capillaries with enlarged middle path  
Fig. 5. Side views of nozzles.

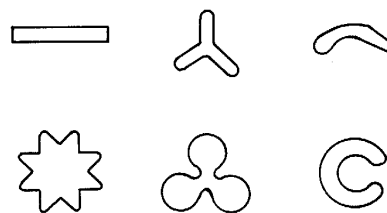


Fig. 6. Shapes of nozzle cross sections.

る。横断面の分子配向の制御のねらいは、このようなラジアル構造をいかに改善するかにあり、種々の提案があつて特許上でも 50 件を超す方法が既に公開されている。その主なものはノズル形状による制御法であつて、Fig. 5 に示すようにキャピラリー吐出口の拡大<sup>9)</sup>、中間流路拡大<sup>10)</sup> などがある。また、Fig. 6 に示すような種々の異形断面形状のノズル<sup>11)</sup> を用いる方法も数多くあり、

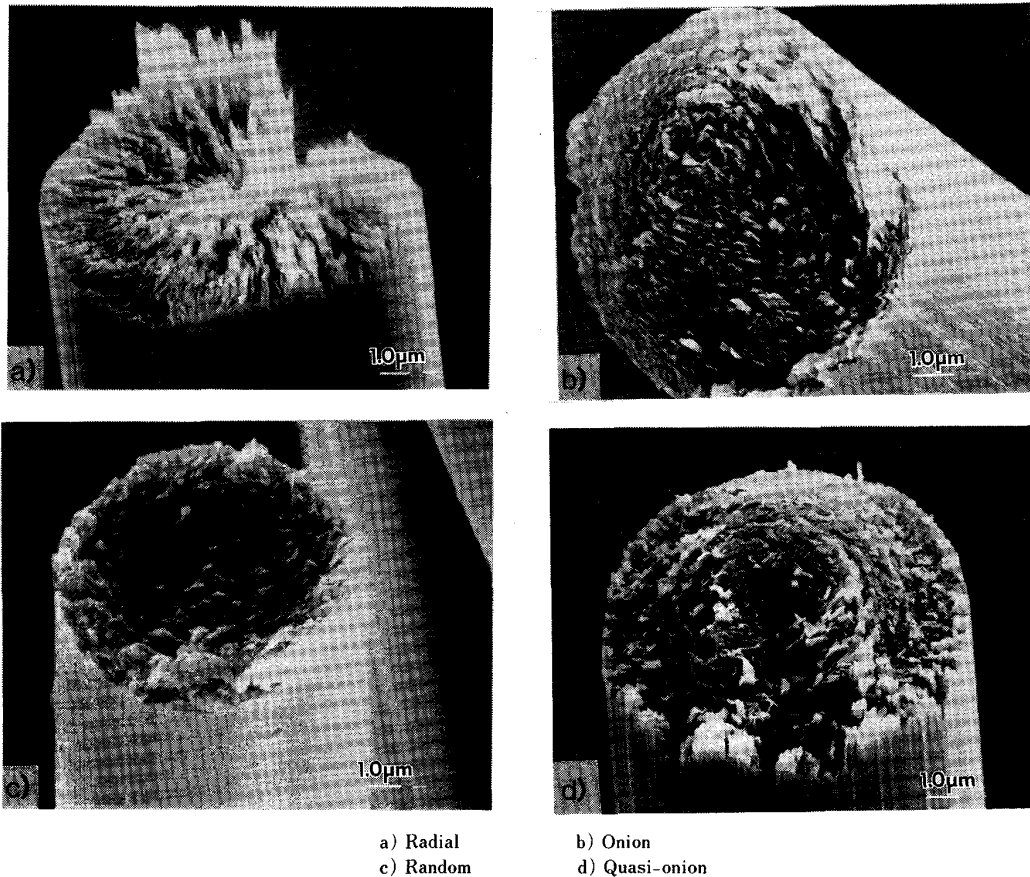


Photo. 2. SEM micrographs of transverse structures of pitch-based carbon fibers (heat treated at 2500°C).

これらの方法でかなりの高強度のものが得られている。

紡糸温度に関しては、粘性変化温度 ( $T_s$ ) 以上に加熱した後、紡糸温度まで下げて紡糸する方法<sup>12)</sup>がある。また、紡糸口金内の剪断速度を調整する方法<sup>13)</sup>もある。一方、キャピラリー上部で制御する方法として多孔体の挿入<sup>14)</sup>、ろ材層を設ける方法<sup>15)</sup>、流路を制限する方法<sup>16)</sup>、キャピラリー内への挿入<sup>17)</sup>などの方法も提案されている。

清水ら<sup>18)</sup>はキャピラリー上のピッチの流れがラジアル構造形成に影響することを示唆した。著者らは石炭系メソフェースピッチを用いてキャピラリー直上部を Fig. 7 に示すように動的に攪拌してピッチの流れが繊維の分子配向にどのように保持されるかを調べた。その結果、キャピラリー直上部で形成された分子配向がそのままピッチ繊維に保持されることがわかった<sup>19)</sup>。すなわち、攪拌状態を変えることにより Photo. 2 b), c), d)のごとくそれぞれのランダム、オニオン、クワジオニオン構造などの巨視的構造を作り分けることができる。さらに、これら構造制御された炭素繊維の黒鉛化性パラメーターと機械的物性の関係について調べた。Fig. 8 には焼成温度 2500°C においてほぼ一定の弾性率を有する繊維について引張強度と磁気抵抗値との関係を示し

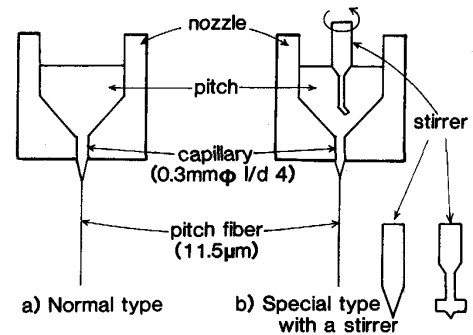
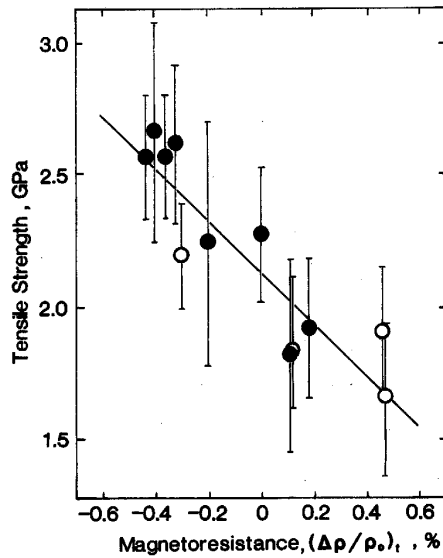


Fig. 7. Mono-hole spinning apparatus.

た。磁気抵抗値は X 線パラメーター  $d_{002}$ ,  $L_c$  などとよい相関を示すことが確認されており、磁気抵抗値の低いものは黒鉛化性が低いと言える。一方、同一弾性率の繊維では繊維軸方向の黒鉛化性はほぼ等しいとみられ、磁気抵抗値の差は繊維の横断面構造の黒鉛化性の違いを表している。したがって、磁気抵抗値の低いものほど横断面方向の黒鉛結晶が微細化されており、このような繊維ほど強度が高いことを示している。遠藤<sup>20)</sup>はメソフェースピッチ系炭素繊維の構造を SEM, X 線回折, TEM, 磁気抵抗などにより解析し、折り重ねシート構



○ : Spun using normal nozzle ● : Spun with a stirrer

Fig. 8. Tensile strength-transverse magneto-resistance relationship (at tensile modulus 588-735 GPa).

造 (Folded sheets) が繊維軸にほぼ平行に配列したものがより高強度を示したと報告しており、Fig. 8 の結果もほぼ同じことを意味している。これらのことからピッチ系炭素繊維の高強度化には特に繊維の横断面方向の構造を制御することが重要であることがわかる。

つぎに欠陥と機械的強度の関係を定量的に把握することはむずかしい。しかし、引張強度試験における繊維の破断面を観察することによって定性的な関係を見ることはできる。著者らは水中で引張試験を行って破断面を集めて SEM で観察したところ、引張強度の低いものには繊維の周縁部にボイド状欠陥がある場合がかなりあった。欠陥はこのようなマクロ的なボイドのみでなく、多結晶黒鉛の結晶子間の構造欠陥の問題が考えられる<sup>21)</sup>。

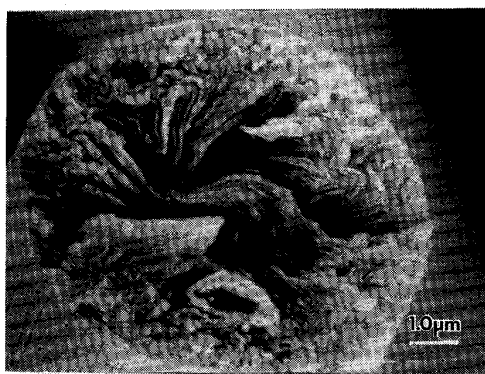
高弾性率のピッチ系炭素繊維の結晶構造を透過電顕 (TEM) により解析している例<sup>22)</sup>があり、今後これらの解析が進むにつれて構造欠陥をいかに制御すべきかが明らかになってくるものと思われる。

### 3.3 不融化程度のコントロール

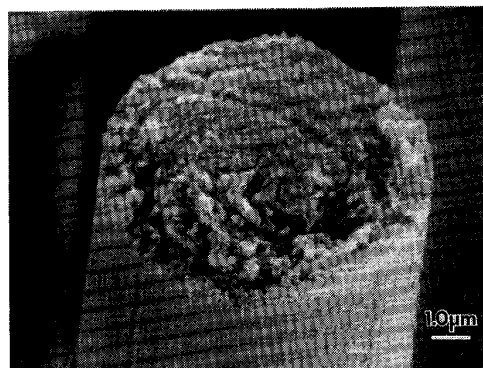
溶融紡糸したピッチ繊維は炭化・黒鉛化の熱処理を行う前に熱に対して再溶融しないように処理される。この工程が不融化であり、ピッチ系炭素繊維の物性に影響を及ぼす重要な工程の一つである。

不融化の方法としてはオゾン、空気など酸化性ガス雰囲気中でピッチの軟化点以下の温度に保ちながら加熱処理が行われる。加熱は通常 100~400°C の範囲で行われる。不融化反応は基本的には酸素の付加反応であり、反応生成物は IR, ESCA 等で調べられ、酸化によって芳香族 C-H 結合が減少し、フェノール性 OH 基、カルボニル基 C=O の増加が確認されている<sup>23)</sup>。これらの結合が生成することによりピッチ分子間の結合が誘起されて不融化が達成されるものと推定される。不融化時の酸素付加は若干の配向の乱れを起こすが<sup>24)</sup>、炭化初期の 400~800°C の温度範囲で大部分の酸素は CO, CO<sub>2</sub> の形で放出されて配向の乱れはほとんど回復する。酸素付加は繊維表面から内部にかけて濃度勾配があることが報告されており<sup>25)</sup>、不融化が表層部のみで起こって繊維内部まであまり進んでいないと Photo. 3 a) に見られるように炭化時に内部の溶融、再配列が起こって強度、弾性率ともに低下する。このような現象を積極的に利用して繊維内部の結晶性を実質的に高めた高弾性率の繊維を得る方法が提案されている<sup>26)</sup>。このように不融化程度のコントロールは得られる繊維物性に大きく影響を与える。そして不融化の状態は酸化性ガスの種類、温度条件、時間などによって微妙に変わってくるものと推定される。

不融化した後は炭化、黒鉛化工程において、N<sub>2</sub>, Ar ガスなどの不活性ガス雰囲気下で高温に処理される。メ



a) Lack of infusibilization



b) Normal infusibilization

Photo. 3. SEM micrographs of transverse structures of pitch-based carbon fibers (heat treated at 2300°C).

Table 2. Nippon Steel Corp.'s high strength type carbon fibers derived from coal tar pitch.

Properties	High strength type		
	NT-20	NT-40	NT-60
Specific gravity	1.95	2.07	2.15
Filament diameter ( $\mu\text{m}$ )	10	10	10
Tensile strength (MPa)	2740-3040	3230-3530	3140-3430
Young's modulus (GPa)	196	392	588
Elongation (%)	1.45	0.85	0.55
Electric resistance ( $\mu\Omega\text{m}$ )	12.6	8.9	6.6
Specific heat(25°C) ( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ) $\cdot 10^3$	1	1	1
Thermal conductivity(25°C) ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) $\cdot 10^2$	0.1	0.3	0.8
Carbon content (wt%)	$\geq 98$	$\geq 99$	$\geq 99$

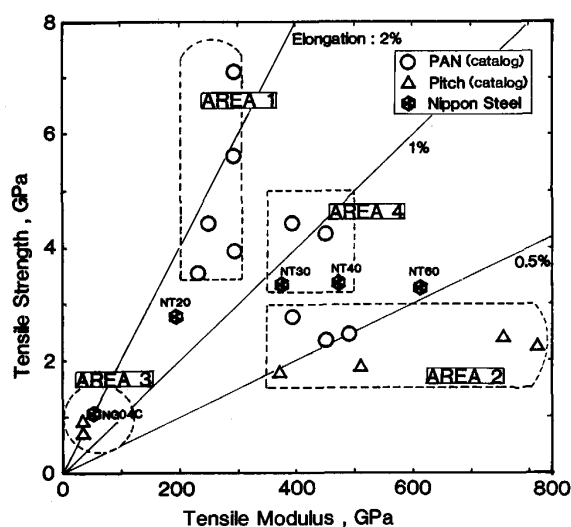


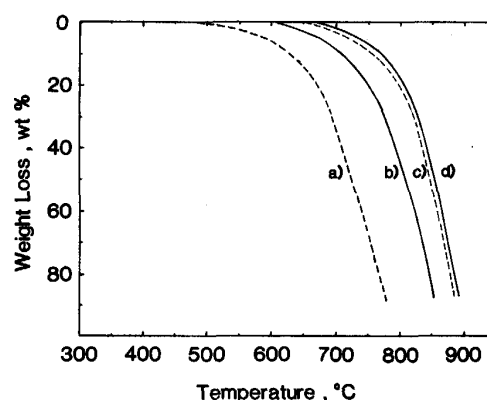
Fig. 9. Mechanical properties of carbon fibers.

ソフェースピッチ系炭素繊維では延伸を行わずに焼成温度を高めることによって強度、弾性率が向上する点に特徴があり、これは焼成温度の上昇とともに結晶子サイズの発達によるものである。高温になればなるほど強度よりも弾性率の上昇が大になるので、高弾性率の繊維ほど破断伸び率が低下してくる。

#### 4. 高強度ピッチ系炭素繊維への期待と今後の課題

ピッチ系炭素繊維の製造方法と高強度化技術について概説してきたが、新日鉄では石炭ピッチを原料として高強度炭素繊維の開発に取り組んできており、最近ようやくより高強度タイプのピッチ系炭素繊維、NT シリーズを開発することに成功した。それらの物性値を Table 2 に示す。これらの機械的物性値は Fig. 9 にプロットして、市販の PAN 軽炭素繊維あるいは市販または現在開発中の他社ピッチ系炭素繊維のカタログ値と比較してみた。高弾性率の繊維の中では NT シリーズは高強度を達成している。

Fig. 9 でわかるように炭素繊維はグレードを大きく分けると 4 領域に区分されることがわかる。領域 1 は高強度高伸度タイプで PAN 系分野、領域 2 は高弾性率



a) : HT grade (PAN) b) : NT-20  
c) : HM grade (PAN) d) : NT-40

Fig. 10. Oxidation resistance in air (heating rate 10°C/min).

タイプで PAN 系からも作られるが、超高弾性率品ではピッチ系の独壇場である。また、領域 3 は汎用品タイプでほとんどピッチ系が占めている。一方、領域 4 は高弾性率かつ高強度タイプである。東レ MJ シリーズは PAN 系からこの領域を目標として開発されたものであり、新日鉄 NT シリーズはピッチ系炭素繊維の高強度化によりこの領域に入って来たものであると言えよう。将来領域 4 は PAN 系とピッチ系の競合する領域になると思われる。

ピッチ系炭素繊維は汎用品分野で独自の用途を開拓してそれなりの需要を築いているが、高性能品では超高弾性率品でわずかに需要があるのみである。今後、高強度化が進み品質が改善されることによって PAN 系繊維の高弾性率品の一部市場を侵食することはあるかもしれないが、基本的にはピッチ系繊維の特徴を生かした市場が開拓されなければならないと思う。ピッチ系繊維の特徴の一つに挙げられるものとして耐酸化性がある。Fig. 10 に新日鉄 NT シリーズと PAN 系繊維の空気中の酸化消耗データを示すが、ピッチ系の方が酸化開始温度が高いことがわかる。このようにピッチ系炭素繊維の特徴が生かされる分野としては次のような分野が挙げられる。

(1) C/C コンポジット : 航空機用ブレーキ

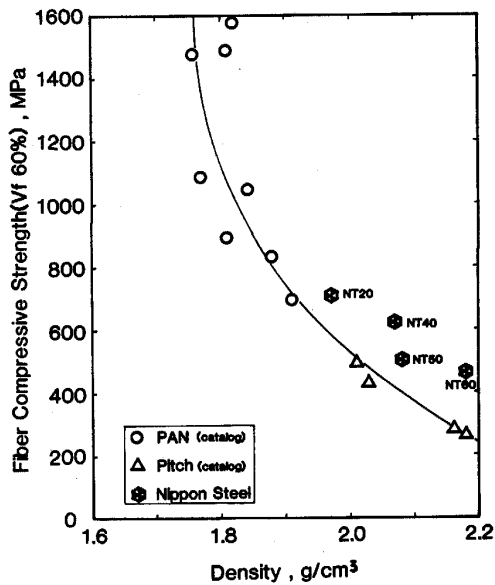


Fig. 11. Compressive strength-density relationship in carbon fibers.

- (2) 炭素繊維強化金属 (FRM)
- (3) 劣悪環境向け鉄筋代替材料
- (4) 航空宇宙用超高弾性率品
- (5) 炭素繊維強化プラスチック (FRP)
- (6) その他の利用 (黒鉛層間化合物, 電池材料など)

複合材料分野への利用でピッチ系炭素繊維が指摘されている問題点は圧縮強度が低いことである。KUMARら<sup>27)</sup>は炭素繊維の密度が高くなるほどに圧縮強度が低下する関係を示している。新日鉄 NT シリーズの圧縮強度の測定値を Fig. 11 に示した。ピッチ系の AMOCO P シリーズと比べてやや圧縮強度は高いものの PAN 系繊維と比較すると低下が目立つ。これはピッチ系炭素繊維は異方性が強すぎるためであると言われ、これらをいかに改善していくかが今後の大きな課題である。また、複合材料としての実績が少ないために、マトリックスに何を用いるか、マトリックスと繊維の界面接着をどのようにするか解明すべきことも多い。今後種々

の評価, 実績を積むことによってさらに品質向上がはかれるものと思われる。

## 文 献

- 1) USP 4005183
- 2) 特公昭 60-30364, 特公昭 60-30365
- 3) 特公昭 60-30366
- 4) 特開昭 58-18421
- 5) 特公昭 62-51997
- 6) 大谷杉郎, 遠藤 匠, 大谷朝男: 学振 117 委-No. 134-A-3 (昭和 50 年 4 月), 大谷杉郎, 遠藤 匠, 太田悦郎, 大谷朝男: 炭素, 87 (1976), p. 135
- 7) 松村雄次: 石油学会誌, 30 (1987), p. 291
- 8) 濱田 健, 佐直康則, 古山昌利, 富岡紀夫: 第 15 回炭素材料学会年会要旨集 (1988), p. 106
- 9) 特開昭 59-163422
- 10) 特開昭 59-168127
- 11) 特開昭 59-163424, 特開昭 59-161826
- 12) 特開昭 59-53717
- 13) 特開昭 59-168124
- 14) 特開昭 59-88909
- 15) 特開昭 61-12919
- 16) 特開昭 61-113827
- 17) 特開昭 60-259609
- 18) 清水二郎, 鞠谷雄士, 紫崎 明, 高久 明: 昭和 61 年繊維学会予稿集 (1986), p. 27
- 19) T. HAMADA, T. NISHIDA, Y. SAJIKI, M. MATSUMOTO and M. ENDO: J. Mater. Res., 2 (1987), p. 850
- 20) M. ENDO: J. Mater. Sci., 23 (1988), p. 598
- 21) J. L. WHITE, C. B. NG, M. BUECHLER and E. J. WATTS: 15 th Bien. Conf. on Carbon, Extended Abstract, (1981), p. 310
- 22) M. GUION and A. OBERLIN: Composites Sci. and Technol., 25 (1986), p. 231
- 23) T. KASUH and H. MARSH: "Carbon 86" Extended Abstract (1986), p. 626
- 24) S. OTANI, S. WATANABE, H. OGINO, K. IJIMA and T. KOITABASHI: Bull. Chem. Soc. of Japan, 45 (1972), p. 3710
- 25) 米本年郎, 福島龍太郎, 只木禎力: 化学工学協会新潟大会研究発表要旨集 (1988), p. 165
- 26) 特開昭 63-120112
- 27) S. KUMAR, W. W. ADAMS and T. E. HELMINIAK: J. Reinforced Plas. and Comp., 7 (1988), p. 108