顕微鏡観察と画像処理による炭素材料の組織・構造解析

Structural analysis of carbon materials by microscopy and image processing

押田京一^{a),*}

Kyoichi Oshida^{a),*}

The usefulness of image analysis for images observed by microscopy is explained by presenting experimental results on several carbon materials with a discussion on what we can and cannot understand as a result of these analyses. Much useful information is contained in the images. Quantitative information can be obtained from the micrographs by image analysis and the data obtained can be used to compare one sample with another. Transmission electron microscopy (TEM) and image processing were used for the structural analysis of the side walls of carbon nanotubes. They were also used for the TEM examination of disordered carbon. The textures of the cross-section of pitch-based carbon fibers were analyzed by scanning electron microscopy and image processing. They were also used to analyze the pore shapes of isotropic graphite from optical micrographs. The same image analysis techniques can be used to analyze images obtained by all microscopy methods but the quality of the data obtained depends on the original definition of the image. However, image analysis does not provide a complete picture of the same characteristics and it is most important that it is used together with other analysis methods.

KEYWORDS: Microscopy, Characterization, Image analysis, Fast Fourier transform, Fractal

1. まえがき

本稿では材料の組織や構造について、これまで行った実例を用いて、顕微鏡法と画像処理により得られる知見を示す。顕微鏡による観察法は、さまざまな倍率で試料の形状や局所的な状態の観察と分析に、広く用いられている手法である。これらの手法は視覚的で試料の状態を直観的に理解しやすいが、一般的に定性的である。ここでは、顕微鏡像をどのように定量化して解析するか、何がわかり、何がわからないのかを述べる。

材料の微細組織や構造の定量的解析には、X線回折法¹⁾⁴⁾、各種分光分析⁵⁾⁶⁾、磁気抵抗効果測定⁷⁾などのキャラクタリゼーションの手法がある。これらの測定は試料全体の統計的で平均的な特徴を与えるが、測定物の細部の情報を分離して得ることが困難である。たとえばX線回折法では結晶性の低い乱れた構造の材料については、特徴を示すピークがブロードとなり正確な測定が困難となる。また、結晶性の高い材料であっても、炭素材料の場合、隣り合う炭素六角網面の変化や原子レベルの変動による結晶の歪みなどを検出することはできない。磁気抵抗効果についても炭素六角網面の配向方向はわかったとしても、その形態を決定することはできない。これに対して、顕微鏡による材料の観察法は、それぞれの顕微鏡の倍率に応じて、試料全体を巨視的に観察したり、組織や配向性などの形態を微視的に直接観察したりして、直観的に把握することができる。特に

透過電子顕微鏡による方法は、ナノメートル以下の領域の観察を可能とし、原子レベルの構造解析には有効な手段である。さらに炭素六角網面の積層の大きさ、配向性および周囲との関係が調べられるなど、炭素材料の微細組織の解明に有効である。しかし、顕微鏡による解析は試料の局所の像の観察が中心となり定性的で、数値化して定量的に評価することが難しい。このため顕微鏡を用いた手法は、前述の定量的キャラクタリゼーションの手法と相補的に用いられることが多い。

顕微鏡にはさまざまな観察法があり、透過電子顕微鏡などで観察される物質のナノオーダーの構造は、光学顕微鏡によるマクロ組織やそのバルクとしての性能に反映することが興味深い。さまざまな情報が含まれている顕微鏡像をデジタル画像としてコンピュータに取り込めば、数値的に処理することができるため、画像処理は顕微鏡観察において有効な定量化法として期待できる。ここでは顕微鏡による試料観察と画像処理について、これまでの研究成果を示して考察する。

2. 解析手法

2.1 顕微鏡による観察

炭素材料の観察に一般的に用いられる顕微鏡は、光学顕微鏡 (Optical Microscope; OM, 数倍~1000倍程度)、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM, 数十倍~10万倍程度)、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM, 数百倍

* Corresponding Author, E-mail: oshida@nagano-nct.ac.jp

a) 国立高等専門学校機構長野工業高等専門学校電子情報工学科: 〒381-8550 長野県長野市徳間716

National Institute of Technology, Nagano College: 716 Tokuma, Nagano-shi, Nagano 381-8550, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2017.91>

(平成29年3月21日受理, 平成29年4月21日採択)

~100万倍程度)があり、OMおよびSEMは、主に物質の表面形状の観察⁸⁾⁻¹⁰⁾、TEMは透過像や電子線回折により、物質の構造観察に用いられ¹¹⁾⁻¹⁷⁾、TEMの格子像について画像解析が行われている¹⁸⁾⁻²⁷⁾。また、構造シミュレーションによる原子構造分析などが行われている²⁸⁾⁻³⁰⁾。ナノサイズまでの物質の表面観察には走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope; SPM)が使われている。

ここでは、TEM、SEMおよびOMを用いた各種試料の観察結果を示し考察する。それぞれの顕微鏡観察は倍率の違いだけではなく、観察内容が異なっているほか、複数の解析機能があるが、ここでは観察像について、画像解析を行った内容を示す。

2.2 画像処理による解析

2.2.1 画像の取り込み

顕微鏡による観察像中の処理する部分を抽出し、デジタル化してコンピュータに取り込む。現在、顕微鏡装置はCCDカメラなどが、そのシステムに内蔵されている。今回のTEM像の解析については、処理したい個所をデジタルデータとして直接記憶した画像を用いた。SEM観察像およびOM観察像は、顕微鏡写真からイメージスキャナでスキャンして取り込み、画像処理を行った。画像処理の流れは大きく二つに分けられる。一つは画像の空間周波数解析である。もう一つの処理は2値化と計測処理である。以下に、空間周波数解析手法である2次元高速フーリエ変換と2値化について述べる。

2.2.2 2次元高速フーリエ変換

格子像のような周期的なパターンや画像全体の解析には、2次元高速フーリエ変換(Two Dimensional Fast Fourier Transform; 2D-FFT)が有効である。TEMの電子線回折とフーリエ変換とは密接な関係があり、2D-FFTはTEM像の周波数解析を簡便に行えるため、よく利用される^{31),32)}。ただし、これらに関連づけて論議するには、電子線は多重回折であるのに対し、2D-FFTは2次元に投影されたTEM像からの計算であることを考慮に入れる必要がある。電子線回折像はTEM観察時に撮影しなければならないが、フーリエ変換はTEM観察後にコンピュータ上で行うことができる。

デジタル画像はサンプリングされた濃度階調(明るさの階調)をもつ離散的な画素により構成されている。2D-FFTを行うには、その計算アルゴリズムの性質上、画像の縦および横のサイズ(画素数)が、それぞれ2のべき乗でなくてはならないので、画像を512×512画素、1024×1024画素などのサイズで処理する部分を切り出す。画像のフーリエ変換は、距離に対する各画素の濃度値(明るさ)の変化の周波数(空間周波数)として、空間周波数空間に変換するもので、電子線回折と同様なイメージとして捉えられる。フーリエ変換結果は複素数で表され、各空間周波数成分の原画像における位相情報、すなわちどの位置から波が始まっているかなどの情報を含んでいる。

2.2.3 パワースペクトルとウインドウ処理

フーリエ変換のスペクトル情報を2次元画像として解析するには、フーリエ変換データの実部と虚部をそれぞれ2乗して加

算したパワースペクトルを計算する。また、空間周波数空間のフーリエ変換データから実空間への2次元高速フーリエ逆変換(Two Dimensional Inverse Fast Fourier Transform; 2D-IFFT)も2D-FFTと同様な計算で実行できる。

原画像は顕微鏡観察像の一部を切り出したものであるから、その境界は画像内部の連続したデータと異なり不連続で、2D-FFTの結果に影響を与えることが多い。原画像に対して、画像の境界部の影響を除く処理(ウインドウ処理)を行うと、きれいなスペクトルが得られ、効果的な解析を行うことができる³³⁾。原画像にウインドウ処理をした画像に2D-FFTを施して得た、ノイズを取り除いたパワースペクトルについて空間周波数解析を行った。

2.2.4 2値化処理と計測

もう一つの画像処理は、濃度階調をもつ原画像(濃淡画像)を、2階調の画像(2値画像)に変換して、図形の個数、面積、各部の長さなどの図形の形状や、それらの分布などを測定するものである。SEMとOMにより得られた画像について、これらの計測処理を行った。また、2値化した画像に対して、形状の複雑性を調べるため、フラクタル^{34),35)}による解析も併せて行った。2値化は画像処理の中で最も難しい処理であり、観察法や測定法に従い、適正で合理的な2値化のしきい値や方法を決める必要がある。

3. 炭素六角網面の積層構造と乱層構造の解析

3.1 カーボンナノチューブの構造解析

3.1.1 TEM観察と画像解析手法

気相成長法により製造した炭素六角網面が積層した構造のカーボンナノチューブのTEMの格子像に、画像処理を適用して解析した。同試料は直径50~100 nmの中空構造をしている。一般的なカーボンナノチューブは、その円筒形の壁に平行に炭素六角網面が発達し側面が閉じているのに対し、このカーボンナノチューブはカップ積層タイプであり、炭素六角網面が円筒壁に斜めに積層している³⁶⁾⁻³⁸⁾。

Fig. 1(a)はTEM(JEM2010FEF, JEOL製)を用いて観察した試料の格子像である。右側の部分がファイバー壁断面、左側が中空部分である。壁断面に見られる黒いラインが炭素網面((002)面)に対応しており、ファイバーの軸方向に対し斜めに積層している。Fig. 1(b)は(a)のファイバー壁断面の四角く囲った部分を拡大した像で、(002)面の間に同面と垂直方向に(100)面が現れている。Fig. 1(c)は(b)をウインドウ処理した後、2D-FFTを施して得たパワースペクトルである。パワースペクトルはその中心点について点対称で、中心が画像全体の明るさを示す直流成分、中央から離れるに従い高い空間周波数成分を現している。

3.1.2 結果と考察

Fig. 1(c)中のA、A'とB、B'は、それぞれFig. 1(b)に現れている(100)面および(002)面に対応している。A、A'のスペクトルはほぼ直線状に並び、(100)面は異なる角度で傾いているが、炭素

六角網面に平行な方向の距離 d_{100} は変わらないといえる³⁹⁾。一方B, B'のスペクトルは半月状に分布し, (002)面の面間隔 d_{002} が変化して乱れている様子がわかる^{36),40)}。

Fig. 2(a)に示すように, (100)面および(002)面に対応するスペクトルを含む角度 θ_1 , θ_2 内でパワースペクトルをその中心点について同心円上を回転方向に積分すると, Fig. 2(b)のグラフが得られる。図中に現れた二つのピークは左からそれぞれ(002)面, (100)面に対応し, (100)面に対応したピーク位置 $d_{100}=0.213$ nmを基準として, 同ファイバー側壁の d_{002} の平均値は0.346 nmと測定される^{36),40)}。これはグラファイトの d_{002}

の0.336 nmよりかなり大きい値であり, 同ファイバーの炭素六角網面は歪むとともに面間隔が広がっていることがわかる。(100)面に対応したスペクトルのピークを基準とするため, θ_1 は小さい角度とする。2D-FFTを施したFig. 1(b)の画像サイズは縦横512×512画素であり, TEMの分解能を考慮すると数値は3桁程度までしか有効でないため, 詳細な格子間隔の決定にはX線回折などの方法を用いる。

Fig. 1(d)はFig. 1(b)に2D-FFTを施して得た空間周波数データから, (002)面, (100)面双方に対応する部分を抽出した後, 2D-IFFTを行った結果の実画像である。図中に挿入したイメージは空間周波数データを抽出した各マスクパターンとパワースペクトルを重ね合わせたものである。これらの実画像は, パワースペクトルに現れたA, A'およびB, B'のスペクトルが(002)面および(100)面に対応していることと各面の分布の様子を鮮明に示している。

以上のことより, カーボンナノファイバを構成しているチューブの壁面の構造が明確に示された。

3.2 乱層構造炭素の解析

3.2.1 解析手法

TEM像の結像原理には, 散乱吸収コントラスト, 位相コントラストなどがある^{41),42)}。TEMの高分解能観察では, 位相コントラストが支配的となる。TEMの対物レンズに関する位相差コントラストの伝達関数(伝達関数) $\cos(\chi)$ は, 次式で与えられる⁴³⁾。

$$\cos(\chi) = \cos \left[\frac{\pi}{2} - \frac{2\pi}{\lambda} C_s \frac{(2\theta)^4}{4} + \frac{2\pi}{\lambda} \Delta f \frac{(2\theta)^2}{2} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで, θ はBragg角, C_s は球面収差係数, Δf は正焦点からのずれ, λ は電子のde Broglie波長である。試料の状態を正しく表す像を得るには, 回折電子線が干渉を起こす部分で, 位相差が一定 ($\cos(\chi)=\text{一定}$) に保たれている必要がある。また, $\chi=\pi$, すなわち $\cos(\chi)=\pm 1$ のとき, コントラストが最大となる。

位相差コントラストによる像は Δf の変化に敏感で, Δf を変

Fig. 1 TEM observation and image processing. (a) TEM image of the side wall of cup-stacking type carbon nanotube (CSCNT), (b) enlarged image of the square part of (a), (c) power spectrum of (b), and (d) reconstructed image selected by A, A', B and B' in (c) by using a mask pattern shown as an inset. Reprinted with permission from ref. 12. Copyright 2003 Carbon Society of Japan.

Fig. 2 Image processing on CSCNT. (a) Radial mask patterns corresponding to (100) lattice planes (in the angle of θ_1) and (002) lattice planes (in the angle of θ_2), and (b) the relation obtained by integration of the power spectrum in the masked areas around the center point. Reprinted with permission from ref. 12. Copyright 2003 Carbon Society of Japan.

Fig. 3 (Color online) TEM images observed at the same place with different defocus values Δf for a micro porous carbon. The defocus values are (a) -60 , (b) -120 , (c) -255 , and (d) -510 nm. The insets in the TEM images are their power spectra obtained by 2D-FFT. The graphs in the middle row were obtained by integration of the power spectra around their center points. The phase contrast transfer functions are also shown for each Δf . Observable ranges are not tinted area in the graphs of each focus.

えるとTEM像は大きく変化する。活性炭のようなランダムな組織の試料はフォーカスが合わせにくいいため、伝達関数を計算するなどして、適正に焦点をずらして観察する必要がある。

3.2.2 結果と考察

Fig. 3(a)~(d)は微細孔を有する多孔質炭素材料⁴⁴⁾を同一視野で、それぞれ Δf を -60 , -120 , -255 , -510 nmと変えて撮影したTEM像である。**Fig. 3(a)**はScherzer focus⁴²⁾の条件で観察した像で、活性炭の細孔が観察されている^{45)~48)}。それぞれのTEM像に2D-FFTを施して得られたパワースペクトルをTEM像右上に挿入した。**Fig. 3**の右端のグラフで、最大振幅が ± 1 となって

いる曲線は、式(1)により計算したTEMの伝達関数を示している^{49),50)}。各グラフの上下対象のラインは、色収差による減衰を表しており、これらを考慮したものが内側の曲線となっている。この曲線は、TEM像のパワースペクトルに対応しており、たとえば Δf が -510 nmのパワースペクトルは、同心円状にリングが外側に向かって明るさを減衰させながら広がっている。各 Δf におけるパワースペクトルをその中心点について、同心円上を回転方向に積分した結果が、それぞれのTEM像の右側の中央の列に示したグラフである。白抜きしている部分が、伝達関数から求めた、それぞれの Δf で観察できるサイズのレン

Fig. 4 Scanning electron microscope (SEM) images of the cross sections of pitch-based carbon fibers, (a) sample pitch-A, (b) sample pitch-B, (c) sample pitch-C and (d) sample pitch-D. Reprinted with permission from ref. 51. Copyright 1995 Carbon Society of Japan.

Table 1 Mechanical properties of the mesophase pitch-based carbon fibers. Reprinted with permission from ref. 51. Copyright 1995 Carbon Society of Japan.

Sample code	Tensile strength (GPa)	Tensile modulus (GPa)
Pitch-A	4.24	285
Pitch-B	4.10	530
Pitch-C	4.12	568
Pitch-D	4.56	712

ジを示している。 Δf を変えることにより、観察される組織の大きさが異なっていることがわかる^{49),50)}。

以上に示したように、活性炭のような乱層構造炭素のTEM観察は、 Δf を変えることによりTEM像が大きく異なるため、 Δf の調整を注意して行う必要がある。伝達関数の計算と実際に観察したTEM像の画像処理により、乱層構造炭素のTEM観察方法について重要な知見が得られた。

4. ピッチ系炭素繊維断面組織の解析^{51),52)}

4.1 SEMによる観察

高強度・高弾性メソフェーズピッチ系炭素繊維について、その横断面組織の定量的評価を試みた。4種類のメソフェーズピッチ系炭素繊維（試料pitch-A、-B、-Cおよび-D）の断面を加速電圧5 kVで観察したSEM像⁵³⁾をFig. 4(a)~(d)にそれぞれ示す。Table 1に示すように、各試料は引張強度が4.10~4.56 GPaと高強度である。各試料の直径はいずれも10 μm 程度で、断面は円形をしている。繊維内部に幾層もの筋状組織が褶曲しながら放射状に伸びている様子が観察される。この筋状の組織は、繊維軸方向に配向した炭素六角網面の重なりにより形成されたリボン状フィブリルの破断面であり、褶曲部分でクラックの伝播が抑えられ、強度が向上すると考えられている⁵⁴⁾。

Fig. 5 Image analysis process of the radius of curvature of the fibril appeared in the carbon fiber cross-section. (a) Binary image of a part of the fibril, (b) a fibril figure extracted from (a), (c) the center line image of (b) by thinning process, (d) a generated lattice image, (e) The result of logical multiply (AND) operation between the center line (c) and the lattice image (d), and (f) plots of the center of gravity of each figures of divided fibril curves in (c). Reprinted with permission from ref. 52. Copyright 1995 The Institute of Electrical Engineers of Japan.

破断面に見られる各試料の特徴を比較すると、試料pitch-Aと-Dのフィブリルは厚さが薄く、はっきりと現れており、繊維軸方向に大きく発達している。また、褶曲は鋭角に曲がった箇所が多く、凹凸の激しい形状をしている。これに対して、試料pitch-Bおよび-Cは、フィブリルの破断面がやや厚みをもって広がり、褶曲は大きいものの、比較的滑らかに変化しており、この2種類は類似な組織を呈している。いずれの試料も繊維表面に近い部分は、内部より組織が細くなっており、表面付近と内部では組織が異なっている。

これまで、これらの組織の形成メカニズムが検討され⁵⁵⁾⁻⁵⁷⁾、微細構造の詳細な検討がなされている^{58),59)}。一般に引張強度は欠陥密度と発生したクラックの伝播に支配される。一方、弾性率は大きく発達した炭素網面が繊維軸方向に優先配向することにより発現する⁶⁰⁾⁻⁶²⁾。クラックの伝播抵抗は繊維軸方向に伸びたりボン状繊維の横断面に見られる褶曲組織に関係していると考えられ、そのモデルが提案されている⁶³⁾。ここでは、炭素繊維の引張強度と横断面に見られる組織の形状について検討を行った。

4.2 曲率半径の測定

4.2.1 解析手法

曲率半径はFig. 4のSEM像より組織の違いが明らかな、試料pitch-Bと-Dの2種類に対して測定した。まず、炭素繊維断面が観察方向に垂直になるようにして、SEM観察を行った。

Fig. 5により測定手順を説明する。SEM像を2値化する(Fig. 5(a))。このとき面積が0.025 μm^2 以下の図形を雑音として除去

Fig. 6 Distribution of the radius of curvature of the fibrils in the cross-sections. (a) Sample pitch-B and (b) sample pitch-D. Reprinted with permission from ref. 52. Copyright 1995 The Institute of Electrical Engineers of Japan.

した。測定する褶曲を抽出し (**Fig. 5(b)**), 図形の中心線を細線化して求めた。さらに中心線の周りに発生した $0.05 \mu\text{m}$ 以下の短い枝 (ひげ) を除去した結果を **Fig. 5(c)** に示す。曲線状の連続する分離した3点を通る円の半径を近似的に曲率円の半径とする。**Fig. 5(d)** のような格子間隔 $0.07 \mu\text{m}$ の格子画像を作成し, **Fig. 5(c)** との論理積をとった結果の分断された曲線を **Fig. 5(e)** に示す。この分断された曲線のそれぞれの図形の重心点を求めることにより **Fig. 5(f)** に示す離散した点を得た。2値化した画像上のすべての図形に対して, この処理を行い, 連続する分離した3点を通る曲率円の半径を測定した。

4.2.2 結果と考察

試料 pitch-B および D の各炭素繊維内部に見られるフィブリル褶曲の曲率半径に関するヒストグラムをそれぞれ **Fig. 6(a)**, **(b)** に示す。横軸は褶曲の曲率半径の大きさ, 縦軸はそれぞれの曲率半径をもつ円の個数を表している。

ヒストグラムから試料 pitch-D のフィブリルは, 褶曲角度の大きい細かい多数の褶曲により構成されており, これらの褶曲部分でさまざまな個所で発生したクラックの伝播が抑えられ, 大きな強度を発現していると考えられる。一方, 試料 pitch-B の褶曲は $0.2 \mu\text{m}$ 以上にも曲率が多数分布し, ピークが少なく直線的であるため, 褶曲の数および褶曲角度が少ないと考えられる。したがって, 試料 pitch-B はクラックの伝播を抑制できる褶曲が少なく, 試料 pitch-D に比べ強度が小さいと考えられる。曲率半径の分布から, $0.2 \mu\text{m}$ 以下の曲線となっている部分が, 発生したクラックの伝播を抑制するために有効であると推定される。

4.3 褶曲のフラクタル解析

4.3.1 解析手法

炭素繊維断面に現れる褶曲を曲線とみなし, この曲線のフラクタル次元^{注1)}を求めた⁶⁴⁾。ここでは粗視化の度合いを変える方法の一つである次の例に示すボックスカウント法を用いてフラクタル次元を求めた。**Fig. 7(a)** は一辺の長さが r の正方形で曲線を被覆した例であり, 曲線を被覆する正方形の個数 $N(r)$ は 10 個である。**Fig. 7(b)** のように r が **(a)** の $1/2$ の長さの正方形で曲線を被覆すると, 正方形の個数 $N(r)$ は 22 個となる。曲がり

Fig. 7 (a) A curve is covered with ten squares of with side length r . (b) The number of squares with a half side length to cover the same curve is twenty-two.

Fig. 8 (a) A curve is covered with ten squares of with side length r . (b) The number of squares with a half side length to cover the same curve is thirty-three.

方がやや複雑な **Fig. 8** に示す曲線を同様に被覆すると, 正方形の一辺の長さが r の場合は, **Fig. 7(a)** の曲線と同じ 10 個の正方形で曲線を覆えるが, r が **(a)** の $1/2$ の長さの正方形だと, その個数 $N(r)$ は 33 となっている。これらの検証から, 曲線が複雑な場合, 正方形の一辺の長さが短くなると曲線の被覆に必要な正方形の個数が大きく増加することがわかる。

注 1) フラクタルとは雲や地形のように, 基準がないと大きさがわからない, 特徴的な長さをもたない図形や現象などの総称で, 1975 年に Mandelbrot により作られた言葉である。1 次元, 2 次元, 3 次元というような整数次元から, はみだした非整数値をとる次元を, まとめてフラクタル次元 D と呼ぶ。たとえば, 直線の次元は 1 であるが, 平面内において, D は曲線の曲がりの度合いを示し, $1 \sim 2$ の値をとる。曲線が複雑さを増すに従い, D は 1 から 2 に近づく。

Fig. 9 (a) Plots of the number of squares $N(r)$ which cover the curve vs. the side length of square r . (b) A model of the fibril curve which folds in a macroscopic view but is straight in a microscopic view.

炭素繊維断面に現れているフィブリルを細線化した曲線を、一辺の長さ r の正方形 $N(r)$ 個で被覆できたとすると、フラクタル次元 D との関係は、 A を定数として、次式で表される⁵¹⁾。

$$\log N(r) = -D \log r + A \quad (2)$$

4.3.2 結果と考察

試料pitch-Dの断面のフィブリルについて、上記の方法で測定し、 r と $N(r)$ を両対数でプロットした結果をFig. 9(a)に示す。最小2乗法により求めた直線も併せて表示している。この例では、測定点はおよそ $0.04 \mu\text{m}$ を境として、測定点は二つの傾きをもつ直線上に並んでいる。左側と右側の二つの直線の傾きと式(2)より求めたフラクタル次元をそれぞれ、 D' 、 D とすると、 $D'=1.00$ 、 $D=1.31$ となる。この二つの次元についてFig. 9(b)により説明する。曲線は全体的に見ると曲がっているが、図に示すように一辺が $0.04 \mu\text{m}$ の正方形の小さい領域を拡大すると、曲線は、ほぼ直線とみなすことができる。粗視化の度合いを変えて測定する場合、メジャーがある大きさより小さくなると曲線は直線的となり、次元は1に近づく。 D' が1に近いことから、 $0.04 \mu\text{m}$ より短いメジャーによる測定においては、フィブリル断面は褶曲しておらず、直線的となっている。一方 $0.04 \mu\text{m}$ より大きい測定領域では D は1より大きい値をとり、フィブリルは褶曲し、その褶曲の度合いは、直線(次元1)と面(次元2)の間の複雑さを示す1.31となっている。したがって、褶曲の特徴は $0.04 \mu\text{m}$ 以上に対応する次元 D により示されと考えられ、各試料の褶曲のフラクタル次元として D を用いることにする。

4種類の試料ごとに5個の炭素繊維の断面に現れるフィブリル褶曲のフラクタル次元を測定した。各試料の引張強度と測定したフラクタル次元の平均値および最小値の関係をFig. 10に示す。フラクタル次元が大きいと、急激に炭素繊維の引張強度が高くなることがわかる。フラクタル次元が僅かに大きくなっただけでも、これに対応するフィブリルの褶曲の部分で引張応力により炭素繊維内部に発生したクラックの伝播が次々に止められ、引張強度が高くなると推定される。以上のことから、フラクタル次元はフィブリルの褶曲の状態を表しており、炭素繊維

Fig. 10 The relation between tensile strength and fractal dimension of the fibril curve of cross-section of the samples. The solid line is for the average fractal dimension and the dashed line is for the minimum fractal dimension. Reprinted with permission from ref. 51. Copyright 1995 Carbon Society of Japan.

維の強度を画像から数値的に示すことができると考えられる。

以上の2種類の画像解析では、曲率円の半径の分布とフラクタル次元を求めることにより、各試料の褶曲の違いを定量的に表せた。本手法によりSEM像から炭素繊維の引張強度を、ある程度数値的に比較検討できることが示された。

5. 等方性黒鉛の断面組織の解析

5.1 等方性黒鉛材料

等方性黒鉛材料は粉末コークスをコールタールピッチなどをバインダーとして混ねつけた後、冷間静水圧プレス法を用いて成型し、焼成、ピッチ含浸などいくつかの工程を経て製造される⁶⁵⁾。任意の形状の加工や大型化が可能であるため⁶⁶⁾、放電加工電極に利用されるほか、耐熱性、軽量、各特性を利用して原子炉用構造材に使用されている。また、同材料は精密加工が容易で機械的強度が大きく、電気抵抗率が等方的でシリコン結晶

Fig. 11 Optical micrographs of polished cross-section of isotropic graphite blocks samples of A, B, C, D, E and F. Dark parts in each image are pores. Reprinted with permission from ref. 78. Copyright 1996 Carbon Society of Japan.

Fig. 12 (a) Original image of sample A, (b) brightness reverse image of (a), (c) binary image transformed from (b).

Table 2 Properties of the isotropic high-density graphite. Reprinted with permission from ref. 78. Copyright 1996 Carbon Society of Japan.

Sample	Bulk density (g/cm ³)	Elastic modulus (kg/mm ²)	Bending strength (kg/cm ²)	K_{IC} (MPa√m)	COD _r (mm)
A	1.735	882	253	0.63	0.064
B	1.788	1026	397	0.80	0.067
C	1.842	1123	522	0.99	0.072
D	1.842	1122	480	0.96	0.071
E	1.848	1232	709	1.04	0.068
F	1.802	1302	914	0.87	0.046

中で電気的な不純物となりにくいなどの理由から、半導体製造用の各種治具として利用されている。

炭素材料の破壊は、一般に材料内に潜在する亀裂が伝播することにより脆性的に起きるため、その強度の評価には、破壊靱性を中心とした実験的検討や破壊力学パラメータの解析が重要である^{67)~69)}。等方性黒鉛材料の破壊靱性に関する研究は、試験法⁷⁰⁾や評価法^{71)~73)}が検討され、各種の材料について実験的に行われてきた^{67),74),75)}。これまでの実験的検討より、等方性黒鉛材料の強度に関するパラメータは、内部空孔の大きさや形状に強く依存すると考えられ、空孔の長径分布の測定や空孔率と強度パラメータの評価などが試みられている⁷⁶⁾。

本研究では強度特性の異なる等方性黒鉛材料について、OM像から画像処理により空孔形状の解析を行い、各種パラメータとの関係を検討した。

5.2 解析方法

試料として等方性黒鉛材料A~Fの6種類を使用した。**Fig. 11**に各試料の断面のOMによる観察像を示す^{77),78)}。これらの試料はいずれも同じ原料を粉砕した粉末コークスから製造されたもので、粒子の大きさがA~Fの順で小さくなっている。黒く見える部分が空孔で、材料の種類の違いにより空孔の大きさが大きく異なっており、複雑な形状をしている。それぞれの試料の諸特性を**Table 2**に示す。

Fig. 12(a)は顕微鏡画像をイメージスキャナによりデジタル化したもので、空孔を抽出するために明るさを反転した画像が**Fig. 12(b)**である。**Fig. 12(b)**から空孔部分だけを2値化することにより抽出した**Fig. 12(c)**の図形について、以下の測定を行った。

5.2.1 空孔数の測定と空孔の断面積の分布

空孔の分布を表すパラメータとして、試料断面に現れた一定

Fig. 13 Histogram of pore frequency vs. pore area S .

Table 3 Characteristics of the pores of isotropic high-density graphite measured by image analysis.

Sample	Pore number N (1/mm ²)	Porosity (%)	Average area $\bar{S}$ (μm ²)	Average circularity $\bar{C}_r$
A	414	21.9	545	0.65
B	446	25.3	506	0.69
C	480	21.1	395	0.66
D	822	21.7	244	0.68
E	1275	20.9	155	0.71
F	2731	12.0	31	0.79

領域内の空孔断面の数（空孔数）と測定領域内の全面積に対して空孔断面が占める割合（空孔率）を測定し、空孔の大きさを空孔断面で表してその分布を求めた。測定した領域がさまざまな形状の空孔を含み、試料全体の平均的な状態を表していることが望ましいので、50倍で撮影した比較的広い領域(1.63 × 1.63 mm²)に含まれる 20 μm² 以上の空孔について測定した。

5.2.2 空孔断面の円形度

空孔の断面積 S と周囲長 L との関係から円形度 C_r は、次式で与えられる⁷⁹⁾。

$$C_r = \frac{4\pi S}{L^2} \quad (3)$$

円形度 C_r は 0~1 の値をとり、円くなるほど大きくなり、真円の円形度は 1 となる。測定領域の大きさは 0.41 × 0.41 mm² で、デジタル画像の量子化誤差を低減するため、空孔の断面積が 11 画素以上（約 7 μm² 以上）の図形を測定した。

5.3 結果と考察

空孔形状および分布に関して得られた結果を Table 3 に示す。ここで $\bar{S}$ は平均断面積、 $\bar{C}_r$ は平均円形度である。空孔数 N は 1 mm² の領域に含まれる数に換算して示した。 N は A~F の

順で増加し、逆に平均空孔断面積 $\bar{S}$ はこの順で小さくなっており、それぞれの原料の粉末コークスの大きさの違いを反映している。試料 F の空孔率は 12.0% と最も低く、試料 B の空孔率は 25.3% と最大であるが、この二つを除けばそのほかの試料の空孔率は 21% 前後で大きな違いは見られない。これらのことより、空孔サイズが大きくなっても、空孔の総断面積はあまり変化せず、一定の領域内に含まれる空孔数が減少していることがわかる。

空孔の大きさの分布を調べるため、各試料について空孔断面積 40 μm² ごとに空孔数を計数し、相対度数で表した結果を Fig. 13 に示す。いずれの試料も断面積が小さい空孔の数が多く、断面積が大きくなると空孔数が急激に減少しており、Table 3 の各試料の比較から得られた、平均空孔断面積が小さくなると空孔数が増加するという関係が、同じ試料内の空孔断面積の分布についても成り立つことがわかる。

平均空孔断面積と弾性率、曲げ強度、平面ひずみ破壊靱性値 (K_{IC}) および臨界亀裂開口変位 (COD_I) との関係をそれぞれ Fig. 14 に示す。弾性率は変形のしにくさを表す物性値で、弾性変形における応力とひずみの関係を示す。曲げ強度は曲げ試験における曲げ応力の値である。 K_{IC} は材料の破壊に対する粘り強

Fig. 14 Relation among bending strength, elastic modulus, K_{IC} and COD_r vs. pore area $\bar{S}$. Reprinted with permission from ref. 78. Copyright 1996 Carbon Society of Japan.

Table 4 Relationship between mechanical properties and characteristics of the pore shape obtained by the image analysis.

Mechanical properties	Elastic modulus (kg/mm ²)	Bending strength (kg/cm ²)	K_{IC} (MPa√m)	COD_r (mm)
Pore number N (1/mm ²)	△ ($R=0.87$)	△ ($R=0.94$)	^	^
Average area $\bar{S}$ (μm ²)	▼ ($R=-0.94$)	▼ ($R=-0.94$)	^	^
Average circularity $\bar{C}_r$	△ ($R=0.81$)	△ ($R=0.91$)	×	▼ ($R=-0.83$)

△: plus correlation, ▼: minus correlation, ^: correlation with maximal value, ×: no correlation, R : correlation coefficient

さを表す。 COD_r は切り欠きを入れた試験片がどれだけ応力に耐えられるかを示すものである。図中の G は最小2乗法で引いた直線の傾き、 R は各プロットの直線性を表す相関係数である。また、空孔形状と試料の強度パラメータとの関係をまとめた結果を、Table 4に示す。Fig. 14より、 $\bar{S}$ と弾性率および曲げ強度との間には負の相関($R=-0.94$)がある。空孔断面積の分布の測定から N が増加すると平均空孔断面積 $\bar{S}$ は小さくなることが示されており、 $\bar{S}$ が小さく N が多くなるほど、試料の弾性率および曲げ強度が増加し、伸長や屈曲などの変形が起きにくくなるといえる。 K_{IC} および COD_r は $\bar{S}$ の変化に対して極大となる部分があることがわかる。2次曲線で近似した K_{IC} および COD_r の極大点の位置は、それぞれ $\bar{S}$ が約250および350 μm²となっている。 N が少なく $\bar{S}$ が大きいと空孔内の空間は大きくなり、内部を支える組織が少なく構造的に歪みやすいため、 K_{IC} は低くなると考えられるが、 $\bar{S}$ が小さく N が多い試料では、発生した亀裂の空孔に当たる確率が高くなり、空孔間を進む亀裂の平均距離が短くなる。空孔に達した亀裂はそこでいったん止まり、さらに応力が加わると空孔内の弱い部分から亀裂が再び発生し進行する、というモデルが提案できる。 N が多い場合は、亀裂の進行を妨げ得る空孔が多数存在し応力が吸収され、全体とし

て K_{IC} が高くなる。さらに $\bar{S}$ が小さくなると、 N は増加するものの、それぞれの空孔が小さすぎて亀裂の進行を抑止できず、亀裂は空孔を通過して伝播するため、 K_{IC} が低くなる。同様な理由から、 $\bar{S}$ が350 μm²前後の空孔の増加に伴い、大きな開口変位が生じてても、空孔部分で亀裂の進行が抑えられることで COD_r も高くなる。

$\bar{C}_r$ が増加すると弾性率および曲げ強度は高くなり、 COD_r は逆に低下することがわかる。円形度は空孔の大きさに密接に関係しており、空孔断面積が小さくなると円形度が大きくなることから、 $\bar{C}_r$ の大きな小さい空孔の増加に伴って構造的に歪みにくくなり、弾性率および曲げ強度が高くなる。しかし、試料全体としては硬く脆くなるため COD_r は低下する。同一試料内でもさまざまな形状の空孔があり、形状的に亀裂の伝播を抑制し得る因子と進行を促進する因子が共存するため、総合的に COD_r の低下を招き、また、 K_{IC} はさまざまな値をとり、 $\bar{C}_r$ に対して明瞭な相関が示されないと考えられる。

以上より、OM観察像の画像解析により得られたパラメータの中には、材料の強度を推定できるものがあることがわかった。

6. まとめ

顕微鏡像から定量的な情報を取り出すために、また、顕微鏡像をわかりやすいデータに変換するために、画像処理は用いられる。ここでは、TEM、SEMおよびOMの各顕微鏡法をサポートする画像処理法について、いくつかの炭素材料の解析事例を通して示した。

TEMを用いた画像解析では、炭素六角網面が積層しているカーボンナノチューブの構造解析法と乱層構造の炭素のTEM観察法についての応用を示した。ここでは2D-FFTによる空間周波数解析を行った結果、2D-FFTは画像全体に対する処理であり、TEMの制限視野電子線回折(Selected Area Electron Diffraction; SAED)のように低倍率から高倍率の観察像に対して機能することがわかった。2D-FFTによる解析を正確に行うには、Hamming window⁴²⁾などによるウインドウ処理が必要である。

SEM画像については、ピッチ系炭素繊維断面組織についての画像解析法を示した。ここで用いた主な画像処理法は、2値化した画像の計測である。繊維断面に現れる炭素六角網面が積層したフィブリルの褶曲を画像処理することで、褶曲組織の中心線を取り出した。褶曲を構成する曲率円の分布測定および褶曲のフラクタル次元の測定を行った。これらの測定データと炭素繊維の強度は相関があり、顕微鏡像の画像処理により、強度を示すパラメータを得ることができた。計測処理では、画像がもつ膨大なデータから、画像処理技術により特徴量を抽出できる。また、デジタル計算である画像処理は、フラクタルなど既成の理論を導入して画像を数値化して特徴を把握できることがわかった。

OMにより取得した等方性黒鉛断面の低倍率の画像についても、SEM画像と同様に2値化処理を行い、内部の空孔形状の画像解析を行った。測定された、いくつかの空孔形状パラメータと材料の強度特性との関係を示し、画像から強度に関する知見が得られることがわかった。

以上の3種類の顕微鏡による観察像の解析から、一旦画像としてデータを取り込めば、用いた顕微鏡の種類によらず、同様に画像解析を適用できることがわかった。ここで用いた画像処理を行うソフトウェアは、有料⁸⁰⁾あるいは無料で⁸¹⁾入手でき、さまざまな材料の顕微鏡像の解析に利用することができる。

上述したように、炭素材料の詳細な組織と構造を、顕微鏡法と組み合わせた画像処理により解析することができる。画像処理により得られる解析データは、解析対象の画像に含まれている情報のみから得られるもので、画像の質に強く依存するので、情報を含んだ画質の良い像を得ることが重要である。また、解析した数値データだけが独り歩きしないように、常に元の画像と比較検討する必要がある。画像処理は万能ではなく、簡単と考えられる処理もコンピュータには難しいことがある。画像処理の機能をよく理解したうえで、利用することが重要である。顕微鏡法は試料の局所の状態を観察するものであるから、バルク全体の情報を得るには、ほかの解析方法と一緒に使

用する必要がある。

謝 辞

本稿に関する研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(No. 15K06004)、京都大学生存圏研究所の先進材料開発解析システム共同利用研究(ADAM)および木質材料実験棟共同利用研究の補助を受けて行った。関係各位に謝意を表す。

文 献

- 1) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg, Graphite Fibers and Filaments, in Springer Series in Materials Science, Vol.5 (1988) pp.50-84, Springer-Verlag, New York.
- 2) N. Iwashita, *TANSO* **2003** [No.207] 78-86 [in Japanese].
- 3) N. Iwashita, C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, *Carbon* **42** (2004) 701-714.
- 4) H. Fujimoto, *TANSO* **2007** [No.228] 185-194 [in Japanese].
- 5) M. Nakamizo, *TANSO* **1977** [No.90] 105-113 [in Japanese].
- 6) T. Suzuki and M. Nishizawa, *TANSO* **1990** [No.141] 45-55 [in Japanese].
- 7) Y. Hishiyama, *TANSO* **1981** [No.107] 149-161 [in Japanese].
- 8) A. Yoshida and Y. Hishiyama, *TANSO* **1988** [No.132] 25-31 [in Japanese].
- 9) A. Yoshida, Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Carbon* **29** (1991) 1107-1111.
- 10) A. Yoshida and Y. Hishiyama, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1400-1405.
- 11) A. Oberlin, G. Terriere and J. L. Boulmier, *TANSO* **1975** [No.80] 29-42. [No.82] 153-170.
- 12) K. Oshida, T. Yanagisawa and M. Endo, *TANSO* **2003** [No.208] 126-134 [in Japanese].
- 13) M. Shiraishi, *TANSO* **1980** [No.101] 63-76 [in Japanese].
- 14) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (1996), Plenum Press, New York.
- 15) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals* (1965), Butterworths, London.
- 16) 滝山一善, 電子顕微鏡分析法 (1985) pp.22-25, 共立出版.
- 17) T. Kokuta, *TANSO* **1973** [No.73] 54-70 [in Japanese].
- 18) A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, *Fuel* **78** (1999) 1203-1212.
- 19) A. Sharma, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon* **38** (2000) 1977-1984.
- 20) H.-S. Shim, R. H. Hurt and N. Y. C. Yang, *Carbon* **38** (2000) 29-45.
- 21) N. Yoshizawa, Y. Yamada and M. Shiraishi, *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 199-206.
- 22) V. M. Gun'ko, O. P. Kozynchenko, S. R. Tennison, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba and S. V. Mikhailovsky, *Carbon* **50** (2012) 3146-3153.
- 23) D. Ávila-Brandé, N. A. Katcho, E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas and L. C. Otero-Díaz, *Carbon* **44** (2006) 753-761.
- 24) C. Lepoittevin, M. Álvarez-Murga, L. Marques, M. Mezouar and J. L. Hodeau, *Carbon* **52** (2013) 278-287.
- 25) D. Lahiri, V. Singh, A. K. Keshri, S. Seal and A. Agarwal, *Carbon* **48** (2010) 3103-3120.
- 26) J. Leschner, J. Biskupek, A. Chuvilin and U. Kaiser, *Carbon* **48** (2010) 4042-4048.
- 27) A. Nieto, A. Kumar, D. Lahiri, C. Zhang, S. Seal and A. Agarwal, *Carbon* **67** (2014) 398-408.
- 28) T. Oku and I. Narita, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 359-361.
- 29) T. Oku, *Solid State Commun.* **127** (2003) 689-693.
- 30) T. Oku and S. Nakajima, *Solid State Commun.* **124** (2002) 305-309.
- 31) D.-S. Wang, S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, J.-B. Wu, H.-J. Lai and M.-S. Leu, *Carbon* **74** (2014) 302-311.

- 32) J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst and V. Meunier, *Carbon* **49** (2011) 2581-2602.
- 33) K. Oshida and T. Nakazawa, *Memoirs of Nagano National College of Technology* **34** (2000) 41-47.
- 34) 高安秀樹, フラクタル (2010) pp. 1-70, 朝倉書店.
- 35) N. R. Khalili, M. Pan and G. Sandi, *Carbon* **38** (2000) 573-588.
- 36) K. Oshida, T. Nakazawa, K. Osawa, T. Hayashi, M. Endo, T. Yanagisawa and M. S. Dresselhaus, *Proc. of MRS Fall Meeting* **738** G7.40 (2003) 1-6.
- 37) Y.-K. Choi, Y. Gotoh, K. Sugimoto, S.-M. Song, T. Yanagisawa and M. Endo, *Polymer* **46** (2005) 11489-11498.
- 38) K. Oshida, M. Murata, K. Fujiwara, T. Itaya, T. Yanagisawa, K. Kimura, T. Nakazawa, Y. A. Kim, M. Endo, B.-H. Kim and K. S. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **275** (2013) 409-412.
- 39) M. Endo, K. Oshida, K. Kobori, K. Takeuchi, K. Takahashi and M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 1461-1468.
- 40) K. Oshida, *Materials Science and Engineering of Carbon, Characterization*, (edited by Inagaki & Kang), chapter 6, Image analysis (2016) pp.95-123, Butterworth-Heinemann.
- 41) K. Oshida, K. Takeuchi, T. Hayashi and M. Endo, *TANSO* **2012** [No.255] 292-304 [in Japanese].
- 42) 押田京一, 透過電子顕微鏡の画像処理, 炭素材料の新展開学振第117委員会六十周年記念出版, 第2章 (2007) pp.211-223, (独)日本学術振興会炭素材料第117委員会編.
- 43) M. Huttepain and A. Oberlin, *Carbon* **28** (1990) 103-111.
- 44) D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, K. Oshida, T. Miyazaki, Y. J. Kim, T. Hayashi and M. Endo, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 15032-15036.
- 45) J. R. Fryer, *Carbon* **19** (1981) 431-439.
- 46) M. Endo, T. Furuta, F. Minoura, C. Kim, K. Oshida, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Supramolecular Science* **5** (1998) 261-266.
- 47) M. Endo, K. Takeuchi, Y. Sasuda, K. Matsubayashi, K. Oshida and M. S. Dresselhaus, *Denshi Jyohou Tsushin Gakkai Ronbun-shi* **J77-C-II** (1994) 139-147 [in Japanese].
- 48) K. Oshida, K. Kogiso, K. Matsubayashi, K. Takeuchi, S. Kobori, M. Endo, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 2507-2517.
- 49) K. Oshida, T. Nakazawa, T. Miyazaki and M. Endo, *Synth. Met.* **125** (2001) 223-230.
- 50) K. Oshida, M. Kobayashi, T. Furuta, M. Endo and A. Oberlin, *Denshi Jyohou Tsushin Gakkai Ronbun-shi* **J80-C-II** (1997) 421-426 [in Japanese].
- 51) K. Oshida, K. Kogiso, T. Kushihashi, K. Takeuchi, M. Endo and M. Inagaki, *TANSO* **1995** [No.169] 207-214 [in Japanese].
- 52) M. Endo, K. Oshida, T. Kushihashi, K. Kobori and M. Inagaki, *Denki Gakkai-shi* **115-C** (1995) 466-474 [in Japanese].
- 53) A. Yoshida and Y. Hishiyama, *TANSO* **1988** [No.132] 25-31 [in Japanese].
- 54) M. Endo, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 598-605.
- 55) K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon* **30** (1992) 551-567.
- 56) K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon* **30** (1992) 569-575.
- 57) K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon* **31** (1993) 29-34.
- 58) G. M. Pennock, G. H. Taylor and J. D. F. Gerald, *Carbon* **31** (1993) 591-609.
- 59) T. Hamada, Y. Sajiki, M. Furuyama, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1027-1033.
- 60) T. Hamada, M. Furuyama, Y. Sajiki, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 1271-1280.
- 61) T. Hamada, M. Furuyama, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1178-1188.
- 62) T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki, M. Matsumoto and M. Endo, *J. Mater. Res.* **2** (1987) 850-857.
- 63) M. Endo, *Seramikkusu (Ceramics Japan)* **27** (1992) 196-200.
- 64) B. B. Mandelbrot, The fractal geometry of nature (1982) pp.14-19, in W. H. Freeman and Company, New York.
- 65) 黒田浩二, 等方性黒鉛の製造方法と高純度化, 機能材料 **10** (1990) pp. 44-51, シーエムシー出版.
- 66) 中村 正, 等方性の超大型炭素, 金属 **45** (1975) pp.55-60, アグネ技術センター.
- 67) P. Marshall and E. K. Priddle, *Carbon* **11** (1973) 541-546.
- 68) S. Sato, H. Awaji and H. Akuzawa, *Carbon* **16** (1978) 95-102.
- 69) S. Sato and H. Awaji, *TANSO* **1990** [No.143] 149-158 [in Japanese].
- 70) T. Oku, S. Ishiyama, M. Eto, Y. Goto, K. Urashima and M. Inagaki, *Nihon Seramikkusu Kyokai gakujyutsu Ronbun-shi (JCS Japan)* **96** (1988) 773-777.
- 71) N. Ekinaga, *TANSO* **1983** [No.114] 97-102 [in Japanese].
- 72) S. Sato, K. Kurumada, H. Suzuki and E. Yasuda, *TANSO* **1992** [No.153] 155-162 [in Japanese].
- 73) S. Ishiyama, M. Eto and T. Oku, *TANSO* **1990** [No.141] 2-10 [in Japanese].
- 74) S. Sato, H. Awaji and H. Akuzawa, *Carbon* **16** (1978) 95-102.
- 75) S. Ishiyama, M. Eto and T. Oku, *TANSO* **1991** [No.149] 197-203 [in Japanese].
- 76) S. Kimura, M. Ishizaki, K. Yasuda and Y. Matsuo, *TANSO* **1991** [No.148] 134-141 [in Japanese].
- 77) K. Oshida, T. Nakazawa, N. Ekinaga, M. Endo and M. Inagaki, *Proc. of 4th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids IV, The Royal Society of Chemistry* (1997) 565-572.
- 78) K. Oshida, N. Ekinaga, M. Endo and M. Inagaki, *TANSO* **1996** [No.173] 142-147 [in Japanese].
- 79) 高木幹雄, 画像解析ハンドブック (下田陽久監修) (1991) pp.578-582, 東京大学出版会.
- 80) Image-Pro Plus, Image analysis software, Media Cybernetics Inc., <http://www.mediacy.com/imageproplus> (入手2017年4月).
- 81) J. Image, Image analysis software, National Institutes of Health (NIH), <https://imagej.nih.gov/ij/index.html> (入手2017年4月).