メソフェーズピッチ系炭素繊維の高分解能SEM像への 画像処理の応用とその定量化解析

押田京一⁺, 小木曾慶治^{*}, 小林 稔^{*}, 串橋卓馬^{*}, 竹内健司^{*}, 遠藤守信^{*}, 稲垣道夫^{**}

(平成7年2月13日受理)

Application of Image Processing to High Resolution SEM Pictures of Mesophase Pitch-based Carbon Fibers and Quantitative Analysis of the Structure

Kyoichi Oshida⁺, Keiji Kogiso^{*}, Minoru Kobayashi^{*}, Takuma Kushihasi^{*},
Kenji Takeuchi^{*}, Morinobu Endo^{*} and Michio Inagaki^{**}

^{*} Shinshu University, 500 Wakasato, Nagano 380, Japan

^{**} Hokkaido University, Kitaku, Sapporo 060, Japan

⁺ Permanent address : Nagano National College of Technology, 716 Tokuma, Nagano 381, Japan

Mesophase pitch-based carbon fibers (CF) with high strength have been studied by scanning electron microscopy and other technique. It has been suggested that there is strong correlation between folded structure of fibril in transversal cross-section of the fiber and the tensile strength. In the present paper, we tried to characterize the cross-section morphology of the mesophase CF using a computer image processing combined with high resolution field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The process of smoothing, getting binary image, noise reduction and thinning were carried out on the FE-SEM pictures. Then fractal dimension of the fibril was calculated to determine the numerical characteristic of the CF. The method was applied to four kinds of samples of the mesophase pitch-based CF, and the samples were compared with one another in connection with tensile strength and fractal dimensions of each samples were closely related to the tensile strengths. The texture of fibril in the cross-section of the fibers can be characterized quantitatively by image analysis combined with FE-SEM.

KEYWORDS : *Mesophase pitch-based carbon fiber, Tensile strength, Scanning electron microscope, Image analysis, Fractal dimension*

1. はじめに

炭素繊維 (Carbon Fiber, 以下CFと略記) は, 軽量かつ

高強度などの理由から複合材料として広く利用されており,
原料によりピッチ系CFとPAN系CFに分類される。ピッ
チ系CFは, PAN系に比べ製造コストが安く, 工業材料と

* 信州大学工学部: 〒380 長野市若里500

** 北海道大学工学部: 〒060 札幌市北区北13条西8

+ 所属: 長野工業高等専門学校: 〒381 長野市徳間716

してより有望である。性能面では、本来ピッチ系は弾性率が大きく、PAN系はピッチ系に比べ高強度で弾性率が小さい特徴がある。最近では、高強度のピッチ系CFも開発されている。本研究では新しく開発された高強度・高弾性メソフェーズピッチ系CFについて、その横断面組織の定量的評価を試みた。

CFの構造評価に関して、内部の微細構造の解析には電子線回折、X線回折、透過電子顕微鏡 (TEM) 等が用いられ、外観や断面形状については走査電子顕微鏡 (SEM) 等が一般に用いられてきた。これまで電子顕微鏡を用いて、メソフェーズピッチ系CF組織の形成メカニズムが研究され^{1)~3)}、微細構造の詳細な検討がなされてきた^{4)~5)}。さらに、電子物性について研究が行われ^{6)~7)}、最近では走査トンネル電子顕微鏡 (STM) により、CFの表面状態が原子レベルで調べられている^{8)~9)}。また、CFの機械的強度に関しても、圧縮応力やねじりに対する挙動がSEMを用いて検討されている^{10)~11)}。

本論文ではCFの引張り強度と横断面に現れる組織の相関について検討を行った。一般に引張り強度は、欠陥密度と発生したクラックの伝播抵抗に支配される。一方、弾性率は大きく発達した炭素網平面が繊維軸方向に優越配向することにより発現する^{12)~14)}。強度発現メカニズムについても、電子顕微鏡を用いて繊維組織の解明とともに検討されてきた¹⁵⁾。クラックの伝播抵抗は繊維軸方向に伸びたりボン状組織の繊維横断面に現れる褶曲組織に関係しているとするモデルが提案され、一般化してきた¹⁶⁾。Fig.1にこの褶曲による強度発現メカニズムのモデル図を示す。Fig.1 (a) はメソフェーズピッチ系CFの横断面を示している。(b) は横断面に現れたフィブリルの一つを取出したものであり、フィブリルは幾層もの炭素網平面が重なって形成されている。(c) のようにフィブリルが褶曲組織を成すことにより、引張り応力によるクラック伝播がこの褶曲部で抑えられ、この結果として強度が向上すると考えられている¹⁶⁾。一方、Fig.1 (d) のようにフィブリルが平板状であると、発生したクラックは容易に伝播し致命的な破壊に至る。このように内部に褶曲組織をもつメソフェーズピッチ系CFは高弾性率を保ちつつ、高強度を発現し得るものであり、断面組織の一層の改良によって、より高強度化も期待できる。

メソフェーズピッチ系CFの高性能化のためには、製造法改善が必要と考えられており、その繊維組織の正確かつ定量的な解析が不可欠である。SEMはCF断面に現れる発達した微細組織の観測に適している。SEM像には多くの情報が含まれており、これまでSEMを用いて炭素繊維の断面面積¹⁷⁾などの定量的な測定は行われているが、炭素繊維の断面組織と強度との関係については、定量的な検討はなされていない。したがって、ある試料に関して炭素繊維断面組織の特徴を定性的に論じることはできるが、数値化が困難であ

り、異なる試料においてその組織特徴を定量的に比較できない。

筆者らはこれまで、グラファイト層間化合物、活性炭素繊維のTEM像の画像解析を行い、その有効性を論じ^{18)~19)}、また、メソフェーズピッチ系CFのSEM像より繊維横断面組織の画像処理による定量的解析法を検討してきた²⁰⁾。本研究ではプロセス温度 (熱処理) は同一であるものの、製造条件の異なる複数の高強度化メソフェーズピッチ系CFのサンプルについて、SEM観測を行うとともに、SEM画像をコンピュータに取込み画像処理を用いて解析した。画像処理によりCF横断面に現れたフィブリルの褶曲を鮮鋭化、2値化および細線化して比較した。さらに、細線化像を用いてフィブリル曲線のフラクタル次元を求めることにより褶曲度を数値化し、フィブリルの褶曲度と引張り強度との相関性について定量的評価を試みた。

Fig.1 Inhibition of crack propagation by the folded fibril structure model. (a) The folded fibril microstructure for pitch fibers, (b) expanded view of the folded fibrils, and (c) arresting of crack propagation by the folded fibrils. (d) In the case of flat structure, the crack propagates easily.

2. SEMによる観察

同一の出発原料より製造された製造条件の異なる4種類のメソフェーズピッチ系CF（サンプルA, B, CおよびD）に関して解析した。これらのサンプルは高強度・高弾性のCFとして最近開発されたものであり、Table 1に示すように引張り強度が4.10～4.56GPaと現在のメソフェーズピッチ系繊維としては最高レベルの強度を有する。

繊維軸に対し垂直にサンプルを切り、導電性ペーストで試料台にサンプルの切断面が上になるように立てて固定した。グラファイト系の材料では、SEMの最適加速電圧とし

て2kVが推奨されているが²¹⁾、ここでは電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、最適加速電圧に近い5kVの加速電圧で試料を観測した。FE-SEMによる撮影倍率3000倍のサンプルA, B, C, Dの横断面像を、それぞれFig.2 (a), (b), (c), (d)に示す。サンプルの直径は、いずれも10 μ m程度で、断面はほぼ円形をしている。繊維内部に幾層もの筋状の組織が放射状に伸びており、筋状の組織は大きく褶曲し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網平面の重りにより形成されたりボン状フィブリルの破断面である。

断面にみられる各サンプルの特徴を比較すると、フィブリル断面の褶曲の形状に関しては、サンプルAおよびDのフィブリルは、破断面の厚さが薄く、はっきりと現れている。このフィブリルは、繊維軸方向に大きく発達しているものと考えられる²⁾。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、サンプルBおよびCでは、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曲線は比較的なめ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と考えられる。褶曲組織の稠密性については、サンプルDの組織が

Table 1 The mechanical properties of mesophase pitch based carbon fibers used.

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

Fig.2 FE-SEM images showing cross-section of mesophase pitch-based carbon fibers, (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C and (d) sample D.

最も密になっており、次いでサンプルBおよびCの組織が密である。褶曲の細かさに関しては、サンプルDが断面全体的に最も細かい。また、いずれのサンプルも繊維表面に近い部分は、内部より組織が細かくなっており、表面付近と内部では組織がやや異なっている。

Table 1より、引張り強度はサンプルB, C, A, Dの順で大きくなっており、SEMで観察されたフィブリルの組織、稠密性および断面の褶曲度などに関係していると考えられるが、数値的な特徴づけが困難であり、SEM像のみでの強度判定は難しい。フィブリル断面の褶曲度と強度との関係を明らかとするため、次に示す手法により定量的評価を行った。

3. 解析法

3.1 SEM像の撮影とコンピュータへの入力

より正確な解析のため、CF横断面に対し垂直な方向から観察できるように試料台の傾きを調整し、SEM像を得た。Fig.3はサンプルAのFE-SEMによる像で、繊維の側面が隠れ、断面に対しほぼ真上から見ていることがわかる。

フィブリルの褶曲組織を画像解析するため、Fig.4 (a), (b), (c), (d)にサンプルA, B, C, Dの繊維横断面内部を垂直方向から見た、撮影倍率10000倍の像をそれぞれ示す。

撮影倍率10000倍の像はおよそ繊維横断面内部全域を正方形に切出している。これらの像は、FE-SEMにより得られた横断面内の写真を、イメージスキャナを用いてデジタル化し、ワークステーションに取込み、ディスプレイに表示するとともに、映像信号をイメージプリンタで35mmフィルムに出力したものである。デジタル画像は512×512画

Fig.3 A transversal cross-section view of the sample A.

Fig.4 Detail of the microstructures in the cross-section of the fibers, (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C and (d) sample D.

素で構成されており、各画素の輝度は8ビット（256階調）で表され、1画素の大きさは、 $9.18 \times 9.18 \text{ nm}$ に対応している。

3.2 フラクタル解析

フィブリル断面の褶曲度をフラクタル*)を用いて数値化しようとした。フラクタル次元*)を求めるため、まず、ワークステーションに入力した画像（原画像）を2値化した。原画像にはフィブリル褶曲が多数現れているが、位置により画像の明るさが異なり、また、褶曲によっても輝度が違っており、このままでは一つのしきい値において画像全体の褶曲線の2値化が難しい。そこで、画像全体の輝度を平滑化するため、原画像に対し2次元高速フーリエ変換(FFT)を施した。周波数空間において、実空間でおよそ $1.6 \sim 4.7 \mu\text{m}$ に相当する低周波領域をカットし、2次元逆高速フーリエ変換(IFFT)を実行して画像を再構成した。また、部分的な輝度変化を平滑化するため、 7×7 の局所フィルタ

をIFFTした画像全体にかけ、シェーディング補正した。この結果得られた画像に対し、最もよく褶曲線が得られるレベルにおいて2値化した。Fig.5 (a)にサンプルD (Fig.4 (d))の2値化像を示す。画像全体がきれいに2値化され、褶曲組織の様子がはっきりと現れた。

つぎに褶曲を線として取り出すため、2値化像を細線化した。細線化処理において褶曲像とは無関係なひげが発生したため、これらを除去し良好な細線化像を得た。Fig.5 (b)にサンプルDの2値化像Fig.5 (a)の細線化像を示す。細線化により各部分の褶曲の形がさらにはっきりとし、形状の比較が容易となった。

各サンプルにおいて、それぞれ5個の異なる繊維を任意に選び、以上の処理をした。また、CF横断面内において、各部分でフラクタル次元がどのような値を示すか調べるため、A、Dの各サンプルから一つずつCFを選び、それぞれの横断面の中央および上下左右の5ヶ所を20000倍で撮影したSEM像について、同様に処理した。

フラクタル次元は、次の方法により求めた。曲線を長さ r の線分の集合により近似し、曲線の長さを長さ r の線分の個数で計測する。 r の長さを変えて同様な計測を行う。この手法は粗視化（スケール）の度合を変える方法といわれる²²⁾。具体的には正方形格子で分割した画像を作成し、フィブリル断面の褶曲の細線化画像との差をとり、線と重なった正方形の個数を数えた。正方形の1辺の長さを変化させ、同様な計測を行った。フラクタル次元 D は次式で与えられる。

$$D = - \frac{\Delta \log N(r)}{\Delta \log r} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 r は正方形の1辺の長さ、 $N(r)$ はこのときの細線と重なった正方形の数である。

4. 結果と考察

4.1 CF横断面内の位置によるフラクタル次元

サンプルDの一つの繊維の同一断面内の上部、中央部、下部の3ヶ所のSEM像をそれぞれFig.6 (a), (b), (c)に示す。断面内の処理位置をずらすため、各画像は倍率20000

Fig.5 (a) Binary image of Fig.4 (d) (sample D), (b) image obtained from (a) by thinning process.

*) 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 とよぶ²²⁾。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に近付く。

Fig.6 Detail of microstructures of the different parts in the cross-section of the sample D. (a) Periphery, (b) center and (c) another periphery.

倍で撮影したものである。断面内部の位置によっても、フィブリル褶曲の形状がやや異なっている様子がわかる。これらの画像について、前述の2値化および細線化処理を施し、フラクタル次元を求めた。Fig.7 (a), (b), (c) に、Fig.6 (a), (b), (c) から測定した正方形1辺の長さ r と正方形の数 $N(r)$ の両対数グラフを示す。Fig.7より、この例ではおよそ $0.04\mu\text{m}$ を境として、測定点はそれぞれ二つの傾きをもつ直線上にはば並んでいる。それぞれ最小2乗法で引いた直線の傾きと式(1)より、フラクタル次元 D を求めた。グラフ上で右側に並ぶ測定点の傾きより求めたフラク

Fig.7 Plots of the number of squares $N(r)$ which cover the fibril vs. the range of squares r for sample D. (a) (b) and (c) are obtained from Fig.6 (a), (b) and (c), respectively.

タル次元を D_1 、左側に並ぶ測定点の傾きより得たフラクタル次元を D_2 とした。 D_2 が1に近いことから、 $0.04\mu\text{m}$ より短いスケールによる測定においては、フィブリル断面は褶曲せずに直線的になっていると考えられる。一方、 D_1 はいずれも1.3前後の値をとり、 $0.04\mu\text{m}$ より大きなスケールではフィブリルは褶曲し、その褶曲度は、フラクタル次元 D_1 に従う。したがって、褶曲の状態は D_1 により示されることが考えられ、これ以降各サンプルの褶曲のフラクタル次元は D_1

Table 2 Fractal dimensions of the different parts in the cross section of the fibers.

Sample	Magnification (times)	Part	Fractal dimension
A	20000	Top	1.17
		Center	1.21
		Bottom	1.25
		Left	1.24
		Right	1.15
		Average	1.20
	10000		1.29
D	20000	Top	1.29
		Center	1.35
		Bottom	1.26
		Left	1.24
		Right	1.33
		Average	1.30
	10000		1.35

により表すものとした。

Table 2にサンプルAとDの横断面内の異なる位置の撮影倍率20000倍の像から求めたフラクタル次元を示す。位置によりフラクタル次元はやや異なっているが、その平均値は同一サンプルの撮影倍率10000倍の像から求めたフラクタル次元に近い値を示している。したがって、CF横断面内部をほぼ覆う撮影倍率10000倍の像を用いて求めたフラクタル次元は、繊維横断面のフィブリルの褶曲の平均的状态を示すと考えられる。この結果より撮影倍率10000倍の像から求めたフィブリル褶曲のフラクタル次元を用いて、強度との相関を検討した。

4.2 強度とフラクタル次元

Fig.8にA, B, C, D, 4種類のサンプルから求めた、フィブリル褶曲のフラクタル次元と引張り強度の関係を示す。●と実線はそれぞれのサンプルごとのフラクタル次元の平均値であり、▼と破線は各サンプルで最小の値をとったフラクタル次元である。CFの引張り強度が上がるにつれてフィブリル褶曲のフラクタル次元の平均値も大きくなっている。しかし、測定範囲において、引張り強度とフラクタル次元は線形的な関係ではなく、フラクタル次元が少し変化するだけで引張り強度が大きく変わっている様子がわかる。これらのことは、引張り応力によりCF内部に発生したクラックの伝播が、フィブリルの褶曲部で妨げられ大きな強度が発現するというメカニズムを数値的に示し、裏付けている。また、各サンプルのフラクタル次元の最小値も引張り強度に関して、フラクタル次元の平均値とはほぼ同様な傾向を示している。CF複合材料の破壊過程において、最も弱い部分より破壊が起こるとした場合、各サンプルのフラクタル

Fig.8 Relationship between the tensile strength and the fractal dimensions on the mesophase pitch-based carbon fibers.

次元の最小値もまた、引張り応力に対する強度を表していると考えられる。サンプルBとCでは、引張り強度の差がほとんどないにもかかわらず、フラクタル次元が異なっている。これは、サンプルBおよびCのフラクタル次元で表される褶曲度の範囲では、フィブリルの褶曲組織による強度が生じないと考えられる。フラクタル次元の最小値でみれば、フラクタル次元Dがおおよそ1.1を越えることにより、褶曲による強度が発現すると推定される。

5. まとめ

高分解能FE-SEMを用い、メソフェーズピッチ系CFの横断面に現れたフィブリルの褶曲を詳細に抽出し、画像処理することにより、CFの組織を解析した。フラクタルを導入することでフィブリルの褶曲の状態を簡単な数値で表せることを示した。4種類のCFに関してそれぞれ複数サンプルについてフィブリル褶曲のフラクタル次元を測定し、引張り強度が増加するとフラクタル次元も大きくなっていることがわかった。

SEM像の解析において、コンピュータ画像処理を用いることにより、新たな定量的解析法を示した。この手法により複数のサンプルの引張り強度と炭素繊維横断面に現れるフィブリル組織に関して、数値的な比較が可能となった。画像処理を組み合わせた電子顕微鏡法は、炭素材料組織の解析に有効な手法の一つと考えられる。

本研究で行ったフラクタル次元を用いた評価は、CFのマ

クロ組織による強度発現に関するものである。したがって、ミクロな構造による強度の発現については、X線回折およびTEMなどの手法を用いて検討する必要がある。従来の解析手法と本手法を相補的に用いることにより、CFに関する一層の構造および組織解析が進み、性能向上への貢献が期待される。

文 献

- 1) K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon* **31** (1993) 29-34.
- 2) K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon* **30** (1992) 551-567.
- 3) K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon* **30** (1992) 569-575.
- 4) G.M. Pennock, G.H. Taylor and J.D. Fitz Gerald, *Carbon* **31** (1993) 591-609.
- 5) T. Hamada, Y. Sajiki, M. Furuyama and T. Tomioka, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1027-1033.
- 6) T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki, M. Matsumoto and M. Endo, *J. Mater. Res.* **2** (1987) 850-857.
- 7) T. Hamada, M. Furuyama, Y. Sajiki, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 570-577.
- 8) J.B. Donnet and R.Y. Qin, *Carbon* **31** (1993) 7-12.
- 9) L.J. Effler and J.F. Fellers, *Carbon* **30** (1992) 631-638.
- 10) M.G. Dobb, D.J. Johnson and C.R. Park, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 829-834.
- 11) Y. Sawada and A. Shindo, *Carbon* **30** (1992) 619-629.
- 12) T. Hamada, M. Furuyama, Y. Sajiki, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 1271-1280.
- 13) T. Hamada, M. Furuyama, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1178-1188.
- 14) T. Hamada, M. Furuyama, T. Tomioka and M. Endo, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2612-2620.
- 15) 遠藤守信, セラミックスジャパン **27** (1992) 196-200.
- 16) M. Endo, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 598-605.
- 17) 吉田 明, 菱山幸宥, 炭素 **1988** [No.132] 25-31.
- 18) K. Oshida, M. Endo, T. Nakajima, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 512-522.
- 19) 遠藤守信, 押田京一, 竹内健司, 左須田好洋, 松林健一, M. S. Dresselhaus, 電子通信学会論文誌 (C) **J-77-C- II** (1994) 139-147.
- 20) 遠藤守信, 押田京一, 串橋卓馬, 小堀喜代治, 稲垣道夫, 電気学会論文誌 (C) **115-C** (1995) 466-474.
- 21) 吉田 明, 菱山幸宥, 炭素 **1987** [No.130] 110-117.
- 22) 高安秀樹, フラクタル (1992) 5-25, 朝倉書店.