

画像処理を用いた高密度等方性黒鉛材料の気孔構造の解析*

押田京一**・浴永直孝***・稲垣道夫****

(平成8年10月31日 受理)

Pore Analysis of High Density Isotropic Graphite
using Image Processing

By Kyoichi OSHIDA, Naotaka EKINAGA, and Michio INAGAKI

Strength parameters of isotropic high-density graphite are thought to be strongly correlated to pore structure of the graphite from experimental results on fracture toughness. In this paper, we present quantitative analysis of pore structure in the isotropic graphites by means of an image processing of a polarizing microscope image of the material. Power spectra of the polarizing microscopic images of the isotropic graphite are obtained by the 2-dimensional fast Fourier transform. These results indicate that the structure of the pores and the other solid parts of the graphite are almost isotropic. Distribution of the area, the number, the circularity, and the fractal dimension of cross-section of the pores are measured, and the pore structure is analyzed quantitatively.

1. はじめに

等方性の炭素材料は、ナノメートルサイズの炭素六角網面の球殻状組織の粒子を集合させて製造された、難黒鉛化およびガス不透過性の性質をもつガラス状カーボンと、マイクロメートルサイズの強い異方性をもつ炭素六角網平面の粒子を方向性なく集合させた等方性高密度黒鉛材料がある¹⁾。炭素材料の電気伝導性、熱伝導性および耐熱衝撃性を利用する用途には、これらの性質を有する炭素網平面がある程度発達した後者が用いられる。

等方性高密度黒鉛材料は、粉末コークスをコールタールピッチなどをバインダとして混ねつけた後、冷間静水圧プレス法(CIP法)を用いて成形し、焼成、ピッチ含侵などいくつかの工程を経て製造される^{2) 3)}。このようにして製造された等方性高密度黒鉛材料は任意の形状の加工や大形化が可能であるため放電加工電極に利用される他、耐熱性、軽量、核特性を利用して原子炉用構造材に使用されている。また、電気抵抗率が等方的で機械的強度が大きく、精密加工が容易、高純度化が可能でシリコン結晶中で電氣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新たな大量使用の用途が広がっている。このような用途拡大に伴って、高純度化や高強度化が求められている。同黒鉛材料の製造法はメーカ各社のノウハウであり、製造に関するデータはほとんど公表されていない。

* 本研究の一部は、平成7年度本校教育研究特別経費を受けて行った。

** 電子情報工学科 助教授

*** 東海カーボン株式会社

**** 北海道大学工学部 教授

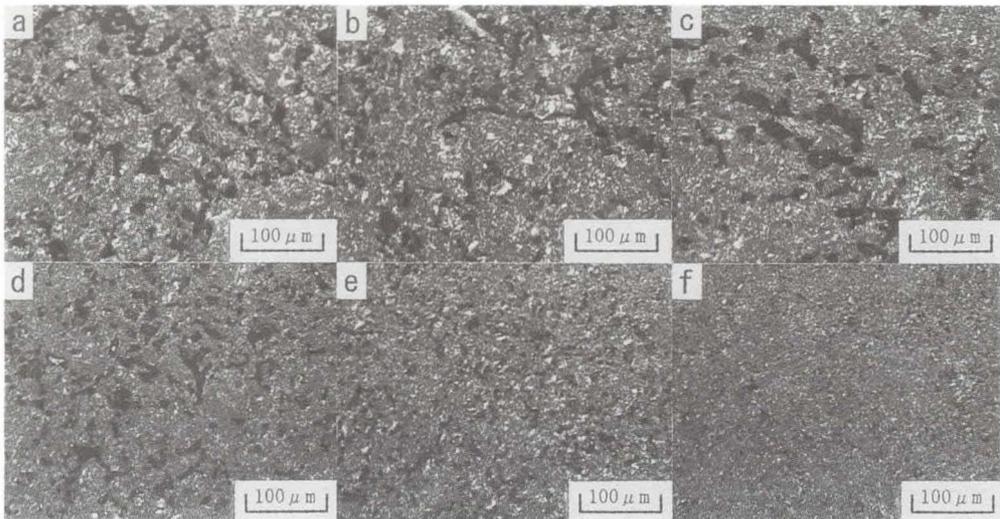
炭素材料の破壊は、一般に材料内に潜在する亀裂が伝播することにより脆性的に起きるため、その強度の評価には破壊靱性を中心とした実験的検討や破壊力学パラメータの解析など破壊力学的なアプローチが重要である⁴⁾。等方性黒鉛材料の破壊力学的特性についても実験的に検討され、同黒鉛材料の強度パラメータは強く気孔の大きさや形状に依存すると考えられている^{5) 6) 7)}。しかし、気孔の形状や大きさについて定量的に求められておらず、気孔および微細組織が材料の強度に及ぼす影響については必ずしも解明されていない。

本研究は、強度特性の異なる6種類の等方性黒鉛材料について、画像処理を用いて気孔構造を解析した。筆者らは、これまで電子顕微鏡像から炭素材料の構造解析を行ってきた^{8) 9) 10)}。ここでは試料断面の偏光顕微鏡像から、空間周波数解析により、気孔および組織の配向性を検討した。また、試料断面に現れた気孔断面積の分布、気孔数、気孔の形状を測定した。気孔の形状を示すパラメータとしてはフラクタル次元および円形度を用いて定量化を試みた。

2. 試料

試料として等方性黒鉛材料 G320, G330, G347, G520, G530 および G540(東海カーボン(株)製)の6種類を使用した。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G320~G540の順で小さくなっている。各試料をカットし鏡面研磨した面を、偏光顕微鏡により200倍の倍率で観察した像を図1に示す。黒く見える部分が気孔で、種類の違いにより気孔の大きさが大きく異なっている。

それぞれの試料の諸特性を表1に示す。高密度および弾性率は $20 \times 20 \times 100$ mmの平滑試片を切り出して測定し、曲げ強度は $10 \times 10 \times 45$ mmの試片を三点曲げ(スパン40 mm)破壊した値である。また、臨界亀裂開口変位(COD_f)は $20 \times 20 \times 100$ mmの試片の中央部に深さ10 mm(50%)の切り欠きを入れた試片を用いて測定し、平面ひずみ破壊靱性値(K_{IC})は最高加重から算出した。



(a) G320, (b) G330, (c) G347, (d) G520, (e) G530, (f) G540

図1 高密度等方性黒鉛材料断面の偏光顕微鏡像

表 1 高密度等方性黒鉛材料の諸特性

Sample	Bulk density (g/cm ³)	Elastic modulus (kg/mm ²)	Bending strength (kg/cm ²)	K _{IC} (MPa√m)	COD _f (mm)	Pore diameter* (μm)
G320	1.735	882	253	0.63	0.064	2.7
G330	1.788	1026	397	0.80	0.067	2.3
G347	1.842	1123	522	0.99	0.072	3.0
G520	1.842	1122	480	0.96	0.071	2.0
G530	1.848	1232	709	1.04	0.068	1.6
G540	1.802	1302	914	0.87	0.046	0.6

* Peak value measured by mercury porosimetry.

3. 解析方法

3-1 空間周波数解析

等方性黒鉛材料は配向性がないとされているが、顕微鏡像にみられる断面組織が実際に配向がないか調べるため、各測定の前に入力したデジタル画像(原画像)に対して、2次元高速フーリエ変換(FFT)を施し、パワースペクトルを求めた。パワースペクトル像の在る周波数空間での距離は、原画像が在る実空間での距離と逆数の関係となっている。したがって、実空間で広い範囲の領域について処理した方が、周波数空間での周波数分布が広がり、周波数の分離が容易となるため、撮影倍率が低い50倍の顕微鏡像を用いてFFTを実行した。デジタル化した画像は偏光顕微鏡像の連続したデータを矩形に切り出した窓であり、切られた部分(画像の端)は不連続となり、パワースペクトルの特性に影響を与える。この影響を除くため、原画像に対して、ハミングウィンドウ処理を施した。ハミングウィンドウ処理を施しても、気孔の構造および分布に関する周波数帯域(ハミングウィンドウの周期の数十分の一以下の周期)の信号の減衰は少なく、この像に対して行われるFFT処理の結果は、試料の断面組織の状態をほぼ正確に示すと考えられる。

3-2 気孔数の測定と気孔面積の分布

図1の偏光顕微鏡像にみられるように、気孔形状は大小様々であり、狭い範囲では領域による偏りがあると考えられる。顕微鏡の拡大率が高ければ、気孔の細部の形状がより正確に観察できるが、気孔数および気孔面積の分布を求める場合は、気孔の形状の正確さより、測定した領域が様々な形状の気孔を含み、試料全体の平均的な状態を表していることが重要となる。そこで50倍で撮影した比較的広い領域(1.63×1.63mm²)について、気孔数および面積を測定した。また、断面における2次元の気孔率もあわせて測定した。気孔面積の測定結果から0~800μm²の範囲の面積をもつ気孔に対して40μm²毎に気孔数を計数し、気孔分布を求めた。1画素(面積10.1μm²)以下の領域については、孤立点であり雑音の可能性も高いため、測定対象から外した。

3-3 気孔断面の輪郭線の円形度とフラクタル

気孔形状を表すパラメータとして形状係数の一つである円形度を用いた。特定の方向に配向性がなく3次元空間に広がる気孔形状の特徴は、2次元平面で切られる気孔の輪郭線の形状に反映するので、試料の観察面に現れた気孔断面の輪郭線について形状の解析を試みた。ここでは、気孔の輪郭が精度良く測定可能な倍率200倍の偏光顕微鏡像を用いた。測定領域の大きさは $0.41 \times 0.41 \text{mm}^2$ で、デジタル画像の量子化誤差を低減するため、気孔の断面面積が11画素以上(およそ $7 \mu\text{m}^2$ 以上)の図形を測定した。各試料の同一試片、それぞれ3箇所異なる領域を撮影した偏光顕微鏡像について測定した。

円形度 C_r は図形の面積 S と周囲長 L の関係から、

$$C_r = \frac{4\pi S}{L^2} \quad (1)$$

と表される¹¹⁾。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。

気孔形状のもう一つの測定法として、気孔断面の輪郭線のフラクタル次元を求めた。2値化した各気孔の断面面積 S と輪郭線長 L を測定して、両対数でプロットし、これらの点について最小2乗法で引いた直線の傾きより、フラクタル次元 D を次式により計算した¹²⁾。

$$D = 2 \frac{\Delta \log L}{\Delta \log S} \quad (2)$$

式(2)で得られたフラクタル次元 D は気孔の輪郭線の形状を表し、輪郭線は2次元平面上の曲線であることから1~2の間の値となると予想され、 D が大きいほど輪郭線の変化は複雑といえる。

4. 結果および考察

4-1 空間周波数解析による組織の配向性の検討

図2(a), (b)に、それぞれG330の偏光顕微鏡像をデジタル化した原画像と原画像にハミングウィンドウ処理を施した後、2次元FFTを実行しパワースペクトルを求めた結果を示す。これはパワースペクトルの強度を線形輝度変換して表示したもので、図中の黒いリングで示した中心部が低周波成分を、外周部が高周波成分に対応しており、気孔を含む試料断面組織全体像の濃淡変化の状態を表している。また、白いリングは、次の4-2節で示す測定結果の平均気孔径に対応している。パワースペクトルは、ほぼ円形に見えるが、各周波数成分について調べるため、パワースペクトルを異なる強度レベルでスライスして表示した結果を図3に示す。この図は、(a)~(f)の順で低周波から高周波に対応するパワースペクトルが現されている。グラファイト結晶のように配向が強い場合は、ある方向に特徴的な分布を示すパワースペクトル像が得られるが⁹⁾、図3では、どのパワースペクトルの形状も同心円状であり、いずれの周波数帯域においても試料G330の気孔を含む組織は配向性がほとんどなく、等方的であるといえる。他の試料についても周波数解析を行い、同様な結果を得た。

偏光顕微鏡像は試料断面の観察像であるが、試料は任意の方向にカットしているので、ここで観察されたように2次元平面内で組織に配向性がないことは、3次元空間におけるどの方向にも配向性がないと推定される。

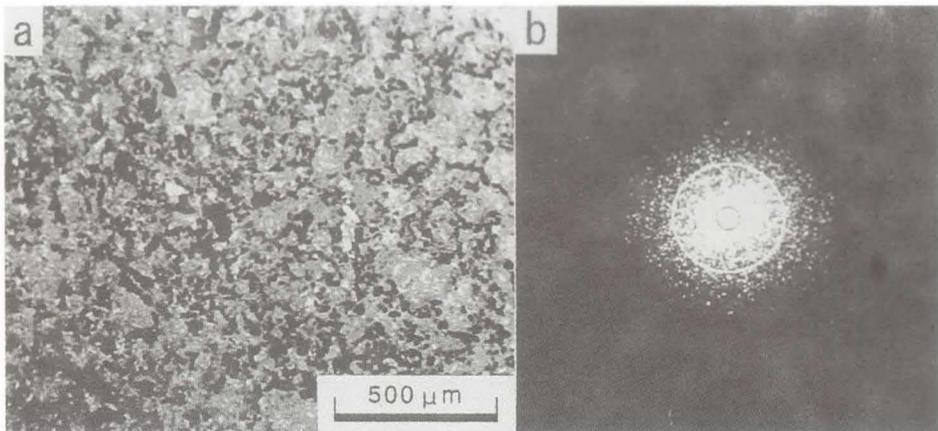


図 2 (a) 試料 G330 の偏光顕微鏡像のデジタル化像, (b) (a) のパワースペクトル

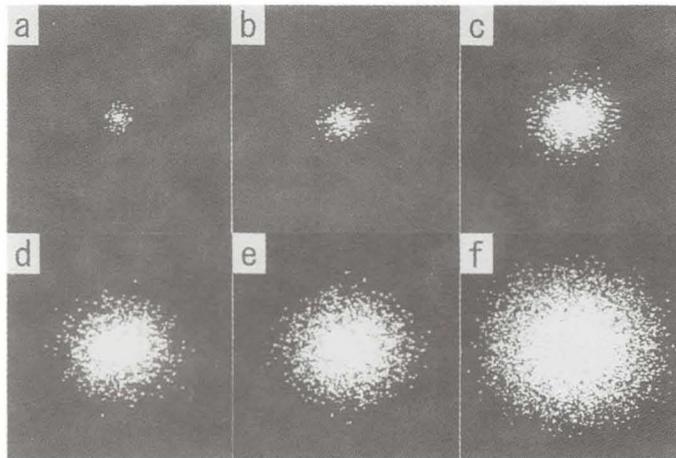


図 3 異なる強度レベルでスライスしたパワースペクトル

4-2 気孔断面積の分布

気孔形状および分布に関して得られた結果を表 2 に示す。気孔数 N は 1 mm^2 の領域に含まれる数に換算している。 N は G320~G540 の順で増加し、逆に平均気孔面積 \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。G330 の気孔率が 25.3 % と最大であり、これと G540 を除けば、その他の試料は大きい違いはみられない。このことより、気孔サイズが大きくなっても、気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気孔数が減少すると考えられる。

前節で述べたように試料内の気孔の構造およびその分布が 3 次的に配向していなければ、2 次元平面の気孔率 (試料断面の測定領域に対する気孔断面積の割合) は 3 次元空間の気孔

表 2 気孔形状の測定結果

Sample	Number N (1/mm ²)	Porosity (%)	Average area \bar{S} (μm^2)	Fractal dimension D	Average ratio of circularity C_r
G320	414	21.9	545	1.40	0.65
G330	446	25.3	506	1.40	0.69
G347	480	21.1	395	1.33	0.66
G520	822	21.7	244	1.46	0.68
G530	1275	20.9	155	1.47	0.71
G540	2731	12.0	31	1.56	0.79

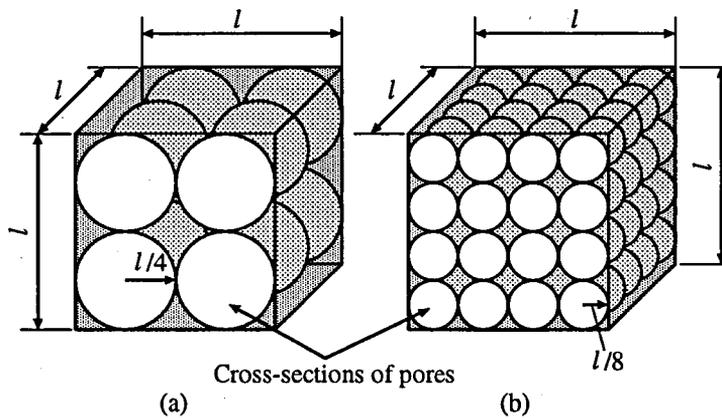


図 4 気孔の 2 次元の断面積と 3 次元の体積との関係を示すモデル

率(試料の一定体積内で気孔の占める体積の割合)と密接に関係している。気孔形状が球であったとした場合の例を図 4 に示す。図のような一辺 l の立方体を考える。半径 (a) $l/4$ と (b) $l/8$ の球が図のように配置され、立方体の前面と背面には、ちょうど中心で切られた球の断面が見えているとする。したがって、立方体内には半径 $l/4$ および $l/8$ の球は、完全な球の体積に換算して、それぞれ 8 個および 64 個入っている。この数は正方形の前面により切られた気孔断面の個数、4 個(半径 $l/4$ のとき)および 6 個(半径 $l/8$ のとき)のそれぞれ $3/2$ 乗倍となっている。このとき前面の正方形内の面積気孔率は、(a) では $(4\pi(l/4)^2)/l^2$ 、(b) では $(16\pi(l/8)^2)/l^2$ 計算され、いずれも $\pi/4$ となる。また、立方体内の体積気孔率は、(a) では $(8 \cdot 4/3 \cdot \pi(l/4)^3)/l^3$ 、(b) では $(64 \cdot 4/3 \cdot \pi(l/8)^3)/l^3$ で計算され、やはりいずれも同じ値の $\pi/6$ となる。このことは半径の異なる球という相似の図形をモデルとしたため当然の結果といえる。実際の気孔形状は球ではないため、この計算はそのまま成り立たないが、2 次元の気孔率から 3 次元の気孔率を予測でき、2 次元の気孔率が高ければ 3 次元の気孔率も高くなる。また、図 4 のモデルでは、3 次元の気孔数は 2 次元の気孔数の $3/2$ 乗倍であり、3 次元の気孔数も 2 次元の気孔数から推定できる。

試料の高密度は気孔率に関係するが、表 1 の高密度の各試料の傾向は、偏光顕微鏡像から測定した気孔率が示す傾向と必ずしも一致していない。このことは、気孔以外の固体部分の密度が試料により異なっていること、あるいは固体部分が密度の異なる二つ以上の領域から成っていることを示唆している。

気孔の大きさの分布を調べるため、気孔面積が $40 \mu\text{m}^2$ 毎に気孔数を計数し、相対度数で表した結果を図 5 に示す。また、 $800 \mu\text{m}^2$ を越える面積をもつ気孔の全数もあわせて表示した。図は相対度数で表されているため、それぞれの試料の気孔面積の分布の割合が比較できる。いずれの試料も $200 \mu\text{m}^2$ 以下にピークがあり、面積が小さい気孔は数が多いことを示している。このことより、表 2 の各試料の比較から得られた、平均気孔面積が小さくなると気孔数が増加するという関係が、同じ試料の内部の気孔面積の分布についても成り立つことがわかる。

図 5(a)~(f) について、気孔の面積が $800 \mu\text{m}^2$ 以下と $800 \mu\text{m}^2$ を越えた二つの部分に分けて考える。G320 と G330 を比較すると、意外なことに平均気孔面積が最大である G320 は $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔数の割合が少なく、 $0 \sim 80 \mu\text{m}^2$ の割合が多くなっている。 $800 \mu\text{m}^2$ 以下の気孔数の分布はヒストグラムにより気孔面積毎に連続して表されており、二つの試料について大きな違いはみられない。G320 が平均気孔面積が最大であるにもかかわらず $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔数の割合が少ない原因は、 $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔の分布にあるものと推定される。このことを調べるため、表 3 に各試料の $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔の $1/\text{mm}^2$ に含まれる気孔数、平均面積、最大面積および合計面積を示した。G540 の最大気孔面積は $800 \mu\text{m}^2$ に達していないが、比較のため表示した。

G320 の $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔の平均面積は最も大きく、合計面積も最大であることがわかる。また、最大気孔面積も G320 が最も大きい。このことから、G320 には他の試料に比べて非常に大きい気孔があることがわかる。この結果、G320 では気孔数は G330 より少ないが総面積が大きく、平均気孔面積が最大となっていると考えられる。また、G320 は大きい気孔の数が少ない分、ヒストグラムの表示で、小さい気孔分布の割合を押し上げていると考えられる。G320 以外の試料は平均気孔面積の減少に従って、 $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔数の割合が少なくなっている。

図 5 より G347 の気孔分布をみると、他の試料に比べて $80 \mu\text{m}^2$ 以下の小さい気孔分布が少なく、平均気孔面積の減少に伴って小さい面積の気孔数の割合が増加するという G330、G520、G530 および G540 の気孔分布の傾向から外れている。このことから、G347 は小さい気孔や大きい気孔が少なく、気孔径が比較的揃っていると考えられる。G347 の小さい気孔が少ないという傾向は、水銀圧入法で得られた気孔径の測定結果にも現れている(表 1 参照)。すなわち、他の試料が平均気孔面積の減少に伴い、水銀圧入法により測定された気孔径が減少しているのに対し、G347 の気孔径の測定値は最も大きくなっている。

偏光顕微鏡像により得られた平均気孔面積は、水銀圧入法より求めた気孔径と大きく異なっている。面積と気孔径の次元を合わせるため、偏光顕微鏡像にから測定された平均気孔面積の平方根をとったとしても、平均気孔面積から求まる気孔径は、水銀圧入法による気孔径より 1 桁大きい値となっている。この原因として次のことが考えられる。

(1) 水銀圧入法は気孔が円筒形と仮定して計算しているため、気孔断面が複雑な試料では誤差を生ずる¹³⁾。

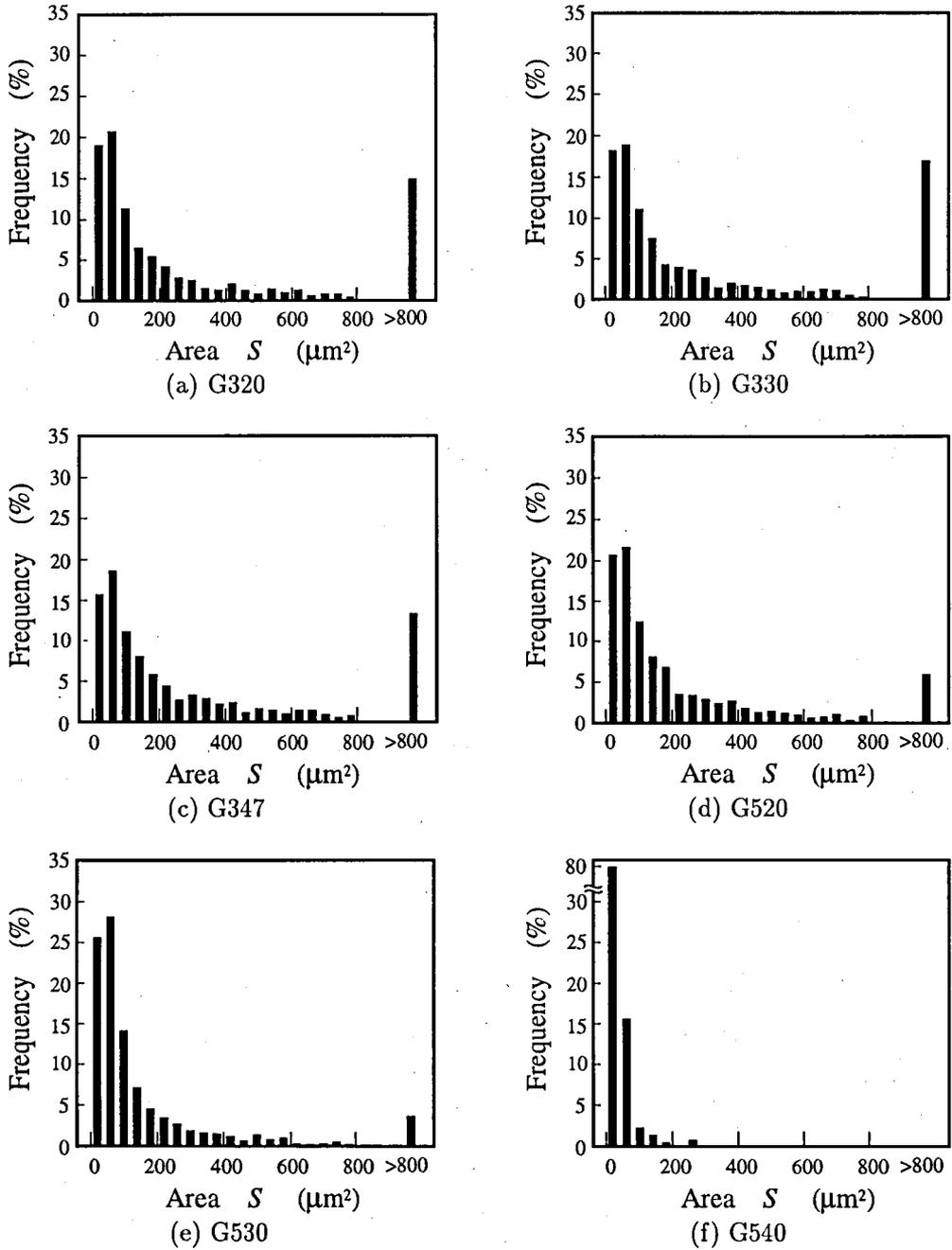


図5 気孔サイズ S に関する気孔数の分布

表 3 断面積 $800 \mu\text{m}^2$ 以上の気孔分布

Sample	G320	G330	G347	G520	G530	G540
Number (1/mm ²)	61	75	62	46	23	0
Average area (μm^2)	2,749	2,187	1,831	1,514	1,192	0
Max area (μm^2)	20,205	12,610	7,807	5,703	2,285	275
Total area (μm^2)	167,689	164,025	113,522	69,644	27,416	0

(2) 入口が小さい気孔ではボトルネックとなっており、水銀を注入するため大きな圧力が必要となり、実際の孔径より小さく測定される。

(3) 光学顕微鏡で観察される気孔の大きさに比べて水銀圧入法では、およそ数十 μm 以下の非常に小さい気孔径について測定しており、大きい気孔について測定していない。

このことから大きい気孔も含めて、より正確な測定を行うには、光学顕微鏡と画像処理を組み合わせた本手法が適していると考えられる。水銀圧入法では非常に小さい気孔や気孔内のクラックなどの微細な組織が測定されていると考えられ、この結果を解析するためには、より高倍率な走査電子顕微鏡を用いた観察を併用して検討する必要がある。

5. まとめ

高密度等方性黒鉛材料の偏光顕微鏡像をデジタル化して画像処理することにより、試料の断面に現れた気孔の大きさの分布および形状を検討した。この結果、これまで困難であった配向性のない乱雑な組織の解析を、ある程度定量的に行うことができた。

ここで解析した気孔形状を示すパラメータと試料の弾性率、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_f) との関係と、気孔が材料の強度特性に与える影響についての検討結果は別に公表している¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。

参 考 文 献

- 1) 稲垣道夫: ニューカーボン材料, 技報堂出版 (1994) p.85.
- 2) 黒田浩二: 等方性黒鉛の製造方法と高純度化, 機能材料 (1990) pp.44-51.
- 3) 中村 正: 等方性の超大型炭素, 金属, Vol.45, No.12 (1975) pp.55-60.
- 4) 佐藤千之助, 淡路英夫: 炭素材料評価の力学的アプローチ, 炭素 [No.143] (1990) pp.149-158.
- 5) P. Marshall and E. K. Priddle: Room Temperature Fatigue Crack Propagation In Reactor Graphites, *Carbon*, Vol.11 (1978) pp.541-546.
- 6) 奥 達雄, 石山新太郎, 衛藤基邦, 後藤泰男, 浦島和宏, 稲垣道夫: 原子炉用黒鉛の破壊靱性に及ぼす切り欠き鋭さ及び試験寸法の影響, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.96, No.7 (1988) pp.773-777.

- 7) 小林英男, 荒居善雄, 荒木 徹, 奥 達雄: 高強度黒鉛の破壊じん性と破壊抵抗の評価, 材料, Vol.39, No.443 (1990) pp.1076-1081.
- 8) K. Oshida, K. Kogiso, K. Matsubayashi, K. Takeuchi, S. Kobori, M. Endo, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus: Analysis of pore structure of activated carbon fibers using high resolution transmission electron microscopy and image processing, J. Mater. Res. Vol.10, No.10 (1995) pp.2507-2517.
- 9) M. Endo, K. Oshida, K. Kobori, K. Takeuchi, K. Takahashi, and M. S. Dresselhaus: Evidence for glide and rotation defects observed in well-ordered graphite fibers, J. Mater. Res., Vol.10, No.6 (1995) pp.1461-1468.
- 10) K. Oshida, M. Endo, T. Nakajima, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus: Image analysis of TEM picture of fluorine-intercalated graphite fibers, J. Mater. Res., Vol.8, No.3 (1993) pp.512-522.
- 11) 高木幹雄, 下田陽久 監修: 画像解析ハンドブック, 東京大学出版会, (1992) pp.578-582.
- 12) 高安秀樹: フラクタル, 朝倉書店 (1986) pp.18-19.
- 13) 炭素材料学会編: 活性炭—基礎と応用, 談社サイエンティフィック (1975) pp.33-35.
- 14) 押田京一, 浴永直孝, 遠藤守信, 稲垣道夫: 光学顕微鏡像の画像処理による等方性黒鉛材料の気孔構造の解析, 炭素 [No. 173] (1996) pp.142-147.
- 15) 依田広明, 野村恭子, 押田京一, 浴永直孝: 高密度等方性黒鉛材料の気孔構造の画像解析, 平成 8 年度電子情報通信学会信越支部大会講演論文集, W5 (1996).
- 16) K. Oshida, N. Ekinaga, T. Nakazawa, M. Endo, and M. Inagaki: Analysis of Pore Structure of Isotropic Graphite using Image Processing, Proceeding of 4th International Symposium on the Characterization of Porous Solids, the Royal Society of Chemistry (in press).