

学位論文題名

走査電子顕微鏡利用技術の確立とその炭素材料への適用

学位論文内容の要旨

本論文は炭素材料のための走査電子顕微鏡利用技術(観察技術および観察用試料の作製技術)を開発し、それを様々な炭素材料について適用しその結果を他の物性値と比較検討したものである。

近年、走査電子顕微鏡(SEM)は肉眼で観察できない物質の微細構造を探求する手段として、低倍率から高倍率まで連続的に可変でき、しかも操作が容易なことから様々な分野での研究開発にしばしば利用されている。SEMは1965年に初めて商品化され、その利用技術は1970年代から1980年代前半までは装置の性能が十分に発揮できる金属等の比較的重い元素で構成されている物質に対するものが中心であった。しかし、炭素材料のように入射電子ビームが試料内部で異常に拡散しSEM本来の性能が発揮できない軽元素で構成されている材料に対する利用には多くの問題があった。そのため、炭素材料の場合には試料の形状や大凡の表面形態を観察するに止まっていた。現在、炭素材料は目的や用途に応じて様々な性質や形状のものが開発されているが、それらの特性や性質は微細組織に強く依存するといわれ、炭素材料の微細組織を観察することは重要な課題の一つである。一方、SEMは性能も向上し光学顕微鏡と透過電子顕微鏡の間を埋める倍率での観察手段として炭素材料における利用が期待できる。また、炭素材料は構造の基本単位が2次元的で異方性が強いいため、これを破断すると微細組織を反映した凸凹ができ、その凸凹の観察により容易に微細組織や配向状態を判定できる可能性がある。

そこで、炭素材料のための観察用試料作製技術やSEM観察技術の開発が必要であると判断し、1980年ごろから炭素材料を対象とした走査電子顕微鏡利用技術の開発とその適用について検討を行ってきた。

炭素試料表面の凸凹に忠実なSEM像の観察(高忠実度観察)方法として入射電子線の加速電圧に注目し、元素および密度の異なる試料について、加速電圧に対する電子線の進入深さや分解能を検討した結果、炭素材料で2kV、そして炭素材表面に金-パラジウム蒸着を行った場合でも5kV程度がそれぞれ高忠実度観察を行うための最適な加速電圧であることを見出した。

炭素材料の微細組織を観察する手段として、その微細組織を反映した凸凹のできる試料破断方法を検討した結果、液体窒素温度において試料をアセトンで包埋・固化し、アセトンと共に試料を破断する方法が有効であり、特に炭素繊維や黒鉛化の進んだ試料に有効であることが分かった。黒鉛構造の未発達なガラス状炭素やエチレンタールピッチコークス等は単純に室温で破断しただけでも観察可能であったが、高温加熱処理した炭素繊維、高配向性黒鉛、膨張黒鉛、あるいはカプトン炭フィルムは単純に破断しただけでは微細組織を反映した破断面は得られなかった。

炭素繊維等の断面の直径や面積を正確に測定することは、そのヤング率や電気抵抗率などの物理定数を求める上で重要である。そこで、走査電子顕微鏡による炭素繊維断面の直径を測長するための試料作成方法やその測長精度の高い観察方法を検討した結果、標準となるスケールや回折格子のレプリカと試料とを観察条件を変えずに観察することが必要であることを示した。

高配向性黒鉛の結晶学的情報を得るために、電子チャンネルリングコントラスト効果を利用した方法を検討し改良した結果、キッシュ黒鉛 (KG) や高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) における電子チャンネルリングパターン (ECP) の観察により黒鉛結晶の完全性や結晶方位が確認できた。また、HOPG において試料傾斜したときの ECP と電子チャンネルリングコントラスト像 (ECM) から、その結晶粒径や結晶方位分布を知ることができた。さらに、高配向性黒鉛フィルムとみなせる黒鉛化カプトン炭フィルムにおいても ECM による結晶粒の観察からその黒鉛結晶の発達の度合いを知ることができた。

これらの観察用試料作成や観察技術を種々の炭素材料に適用し、その炭素網面の配向状態や発達の状態などを検討した。

微細組織の配向形式が面配向組織を持つ KG や HOPG は連続的な平行縞が観察された。この平行縞の組織は断面に対応するもので、その連続性や直線性あるいは配向性などが、磁気抵抗測定によって評価した黒鉛化の程度や炭素網面の配向度と良い対応を示した。また、電子チャンネルリングコントラスト像から求めた結晶粒径や磁気抵抗などの物性値ともよい対応を示した。黒鉛化カプトン炭フィルムの断面にも同様の組織が観察され、黒鉛網面の配向状態や発達状態を知ることができた。

無配向組織を有しほとんど黒鉛化の進行しないガラス状炭素の破断面には粒状組織が観察され、その平均粒径は熱処理温度の上昇と共にわずかに増加した。この粒状組織の熱処理にともなう変化は、X線回折と磁気抵抗測定の結果とよく対応し、小さな炭素網面の殻が集合し生成していることが明らかになった。

完全な面配向と無配向組織の中間に位置するコークスの原料の 1 つであるエチレンタールピッ

チについて、水素化の効果とその黒鉛化挙動を破断面の高忠実度観察から検討した結果、350～400℃での水素化処理によって組織の大きさや状態に改善が見られ、黒鉛化したコークスでは流れ状組織が観察された。黒鉛化したコークスについて測定された磁気抵抗値との対応から、水素化による配向組織の改善が黒鉛化性の向上に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

軸配向組織を有し、原料や製法の異なる種々の炭素繊維についての断面組織や黒鉛化性および黒鉛化の程度の評価を行った結果、PAN系炭素繊維の断面には粒状組織が観察されたが、炭素化時と黒鉛化時の延伸操作が炭素網面の発達を促すことが明らかとなった。その条件によっては炭素繊維は黒鉛リボンと良く似た断面組織となった。等方性ピッチ系炭素繊維の断面にはガラス状炭素のような組織が観察され、3000℃処理によっても断面組織はほとんど変化しなかった。また、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MPCF)における破断面組織は6種類に分類された。これらの熱処理による組織の変化や黒鉛化性および機械的性質はこの断面組織と強く関係し、1200℃処理の破断面組織が直線的な配向を持つものの方が3000℃処理により発達した組織になりやすいことが分かった。また、引張り弾性率の高いMPCFは面配向に近い断面組織を持ち、黒鉛構造がかなり発達していることがわかった。気相成長炭素繊維(VGCF)では年輪状断面組織は200℃以上での熱処理によって、黒鉛層面の成長に起因する変形(ポリゴニゼーション)が生じ、3000℃以上に処理されたVGCFの側面や表面によく発達した黒鉛結晶が観察された。

天然黒鉛の層間化合物を急熱することによって生成した膨張黒鉛の外観は出発層間化合物がアクセプタータイプであるかドナータイプであるかによって異なることを明らかにした。気相成長黒鉛繊維の層間化合物から生成した膨張黒鉛はリボン状で黒鉛層面がリボンの表面にほぼ垂直となっていることを見出した。また、リボンの一端には元の繊維の中心部分がほとんど膨張しないで残っていることが分かった。これらの観察結果からその特異な膨張過程を解明した。

以上のように、本研究では、炭素材料のための走査電子顕微鏡観察用試料の作成技術およびこれらの観察技術を開発するとともに、これらの技術を様々な炭素材料に適用した結果、X線回折、磁気抵抗などの物性値とよく対応した。そしてこれらの炭素材料の微細組織、網面の発達状態および配向状態などを明らかにすることができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 教 授 小 平 紘 平
副 査 教 授 真 田 雄 三
副 査 教 授 高 橋 平七郎

走査電子顕微鏡は材料の形状や表面の微細組織あるいは破面の観察に広く用いられている。しかし、その観察条件が適切に選択されない場合は、十分に正確な情報を得ることが出来ず、時には誤まった情報が得られる危険性さえある。

本論文は、工業材料として広く使われている各種炭素材料の微細組織観察に、この走査電子顕微鏡を活用するため、(1)その利用技術の確立のための基礎的研究を行うと共に、(2)それを各種炭素材料に適用し、微細組織を観察した結果をまとめたものである。本論文は全4章からなっている。

第一章は緒論であり、走査電子顕微鏡の歴史、装置上の特徴、そしてこれを微細組織観察に適用する際の問題点について簡潔に述べている。そして、軽元素からなる炭素材料に対してのその利用技術を確立する必要性を述べている。

第2章では炭素材料のための走査電子顕微鏡利用技術として以下の4点を検討し、これを確立した成果を述べている。

1) 最適加速電圧の確定：軽元素である炭素原子の集合体である炭素材料の表面を正確に観察するためには電子線の加速電圧を低くすることが必須であることを実験的に示すと共に、2kVが最適であることを決定した。

2) 試料調整法の確立：炭素材料の中でも細い繊維や黒鉛層が高度に配向した試料について、その微細繊維を反映した破断面を作るため、試料を液体窒素温度でアセトン中に包埋し、破断させる独創的な手法を確立した。

3) 形状の精密測定：炭素繊維の直径など炭素材料についての長さおよび面積を走査電子顕微鏡下で精密に測定するため、2つの方法を提案し、それらの精度および適用上の問題点について論じた。

4) 結晶粒径と方位分布の評価：電子チャンネルリングコントラスト効果を用いることによって、黒鉛構造の発達した高配向性黒鉛中の結晶粒径及びその方位分布を測定出来ることを示し、その

測定条件を確立した。

第3章では前章で確立した走査電子顕微鏡利用技術を各種の炭素材料へ適用し、その微細組織を観察した結果を5節に分けて述べ、各種の物性との対応について論じている。そして、炭素材料における組織の重要性を示している。

1) 面配向組織をもつ高配向性黒鉛：前章で開発した試料調製法によってはじめて、破断面組織の正確な観察が可能となった。また、へき開面内での結晶粒径および方位分布を決定した。これらの結果と磁気抵抗測定結果とはよい対応を示した。

2) 無配向組織をもつガラス状炭素：低加速電圧を用いることによってはじめて断面内の粒状組織を観察することが可能となった。その平均粒径は熱処理温度とともに大きくなり、磁気抵抗値および結晶子サイズの変化とよい対応を示した。

3) ピッチコークス：水素化処理に伴う組織変化を低加速電圧を用いた観察によって示すと共に、高温での黒鉛構造の発達がこの組織に強く依存していることを、磁気抵抗測定の結果と対照させることによって明らかにした。

4) 軸配向組織をもつ炭素繊維：各種炭素繊維の破断面の微細組織が原料、製造法、熱処理温度、延伸処理などによって大きく変化する様子を明らかにし、微細組織が繊維の機械的特性を強く支配していることを実験的に示した。

5) 膨張黒鉛：各種黒鉛層間化合物の熱分解によって生成する膨張黒鉛の形態を観察し、インターカレートの種類による違いを明らかにした。また、気相成長炭素繊維についてはその特異な膨張挙動を詳細な観察によって解明した。

第4章は結論であり、炭素材料への走査電子顕微鏡技術の適用がその微細組織解明にきわめて重要であることを改めて示すと共に、今後の展望についても論じている。

これを要するに、著者は軽元素からなる炭素材料のための走査電子顕微鏡利用技術を確立し、各種の炭素材料の微細組織を解明し、各種物性との対応を明らかにした。これらの成果は応用化学、応用物理学、さらに炭素材料工学の進歩に寄与するところ大である。よって、著者は博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。