

ピッチ系炭素繊維の現状と将来

大阪ガスケミカル株式会社

CF材料部 PC開発センター所長 奥田健二

1 はじめに

PAN系炭素繊維の発明に引き続き¹⁾²⁾、ピッチ系炭素繊維は、1963年に群馬大学、大谷杉郎教授によって発明された。リグニン粉末加熱中に偶然、ひげ状炭素を発見したのが発端と言われている¹⁾³⁾。

ピッチ系炭素繊維としての工業化は、1970年の呉羽化学工業(株) (現、(株)クレハ)による等方性ピッチ系炭素繊維の生産が最初であり、異方性ピッチ系炭素繊維は1974年、Union Carbide Corporation (現在はCytec Engineered Materialsに事業継承)のThornel matの上市が最初である¹⁾。

1980年代には、石油精製あるいは石炭乾留副産物の有効利用を目的としたピッチ系炭素繊維の開発表明が相次いだ。工業化のハードルが高く、商業生産企業数は1997年から6社、2003年以降は表1に示す5社に落ち着いている。表2に5社の炭素繊維の特徴を示す。なお急成長している中国には、鞍山に100t/y規模の等方性ピッチ系炭素繊維製造ラインが存在する。太原石炭化学研究所、淄博炭鋳グループなども製造検討を行なっているが、未だ実験室レベルである。

表1 ピッチ系炭素繊維製造各社の概要

製造者	公称生産能力 (t/y)	生産拠点	ブランド名
(株)クレハ	1450	福島県	KRECA
大阪ガスケミカル(株)	600	大阪府	DONACARBO
三菱樹脂(株)	1000	香川県	DIALEAD
日本グラファイトファイバー(株)	180	兵庫県	GRANOC
Cytec Engineered Materials	230	USA	THORNEL
小計	3460		

表2 ピッチ系炭素繊維製造5社の炭素繊維の特徴

製造者	原料ピッチ由来分類		紡糸由来分類 (紡糸繊維形状)	
	出発原料	光学的特性		
(株)クレハ	石油系	等方性	短繊維	直状
大阪ガスケミカル(株)	石炭系	等方性	短繊維	曲状
三菱樹脂(株)	石炭系	異方性	長繊維	直状
日本グラファイトファイバー(株)	石炭系	異方性&等方性	長繊維	直状
Cytec Engineered Materials	石油系	異方性	長繊維	直状

図1は、5社の公称生産能力の推移である（本セミナー「ピッチ系炭素繊維の現状と将来」発表値）。2007年からは需要拡大に伴い、生産能力の増強を行なってきたが、景気の低迷によって、当面の増強計画は鈍化するであろう。しかし、代替の利かない、環境に優しい素材であるだけに、各社とも回復期には成長軌道に戻すと思われる。

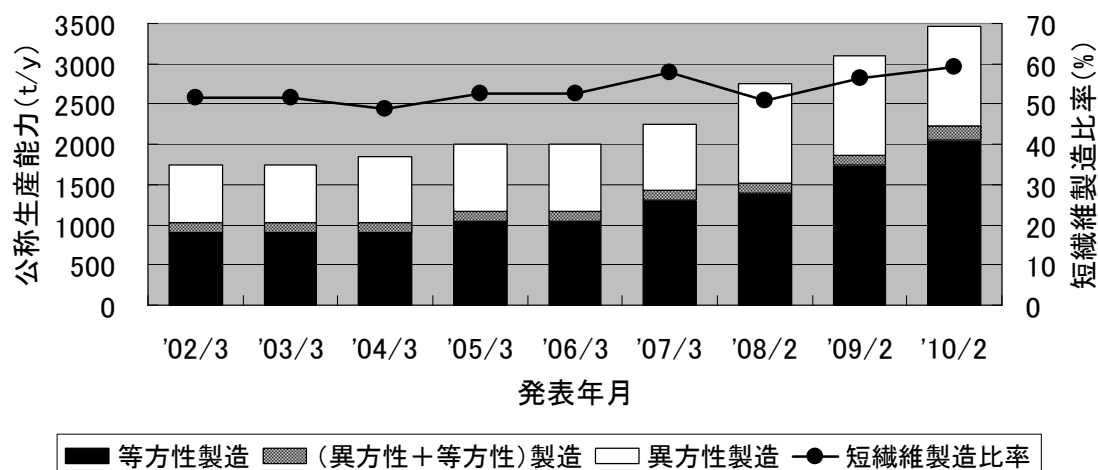


図1 ピッチ系炭素繊維製造5社の公称生産能力推移

2 製造方法と特徴

2.1 原料ピッチ

炭素繊維は、炭素六角網面が規則正しく積み重なった黒鉛結晶構造をモデルとする。その構造の乱れ、空隙・欠陥の存在分だけ機械特性、電気および熱の伝導性が低下する。

炭素繊維の黒鉛結晶構造は、原料ピッチの構成分子配列が規則的であるものほど発達しやすい。原料ピッチのこの規則性を偏光顕微鏡で観察すると、液晶状に配列し光学的に異方性を示すものと、無秩序で光学的に等方性（偏光を示さない）であるものに分類される。

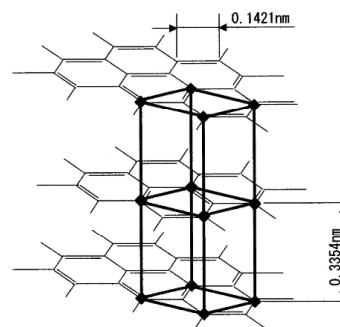


図2 黒鉛結晶構造⁴⁾

それゆえ、各々のピッチから作られる炭素繊維を異方性ピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維と区別するのが一般的になった。他の呼び方も含め、表3にまとめた。

表3 ピッチ系炭素繊維の分類名称⁵⁾

機能面からの呼び方		原料面からの呼び方	
高機能 ピッチ系	HPCF (High Performance Carbon fiber)	異方性 ピッチ系	メソフェーズ・ピッチ系
汎用 ピッチ系	GPCF (General Purpose Carbon fiber)	等方性 ピッチ系	イソフェーズ・ピッチ系 アイソフェーズ・ピッチ系

2.2 紡糸（表 2 参照）

異方性ピッチ系炭素繊維には、高機能である特性を活かすために、大量生産には向かないが 2 次加工に優れるなどの理由で、長繊維連続紡糸法が採用されている。長繊維連続紡糸法は、繊維切れを起こさずに延伸する方法である。ノズル直下で回転するロールに巻きつけて延伸するか、1 回転する前にロールから外して下に落としこむケンス法がある。熔融ピッチが所定の繊維径まで細くなり、長時間、途切れずに安定的に紡糸するためには、繊維切れの元凶になるような異物、空気、脱離ガスを除去するとともに、適切な粘弾性が要求される。

等方性ピッチ系炭素繊維には、繊維が切れても、そのまま紡糸する短繊維紡糸法が使われている。紡糸した繊維を一括で捕捉（集綿）して、次の焼成工程に連続的に投入される。等方性ピッチは、分子配列の規則性を確保する処理が不要であるため、異方性ピッチより安価に製造できる。この原料ピッチの安価さに加え、効率的で大量生産に適した紡糸、集綿、焼成を行うことによりコストを下げ、工業資材向けの地位を確立してきた。

クレハの短繊維紡糸法は、遠心力を利用して細繊維化する遠心法を採用しており、大阪ガスケミカルの場合は、紡糸ノズルの近傍に渦巻き状の気流を発生させ、旋回力で延伸する渦流法を利用している（図 3 参照）。渦流法では、熔融ピッチが渦に巻き込まれながら固化するため、複雑な曲状の繊維になる。大阪ガスケミカルは炭素繊維のみが唯一、曲状の炭素繊維である。

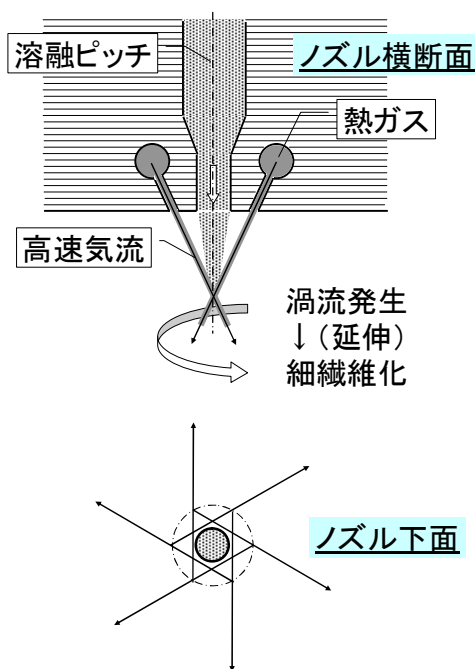


図 3 渦流法概念図

3 異方性ピッチ系炭素繊維の特徴と用途例

3.1 軽量・高剛性

まず、炭素繊維は原子番号 6 の炭素 C で構成されている。例えば、ガラス繊維が Si、Al 等の元素で構成されているのに比べ、炭素 C が軽量な元素のため、炭素繊維はガラス繊維に比べ真比重が小さくなる。

異方性ピッチ系炭素繊維は、紡糸によって繊維軸方向に配向した液晶分子を、熱重合焼成して、繊維軸方向に大きな黒鉛層面を成長させた炭素繊維である。この黒鉛層面の芳香族二重結合は極めて強力である。鎖状高分子を出発原料とした PAN 系炭素繊維の黒鉛結晶構造が、いわば細長い撚り糸構造であるのに比べると、異方性ピッチ系炭素繊維は、黒鉛面の大きな広がりを持つため、より大きな剛性を得ることが出来る。この軽量・高剛性

を活かした用途例を示す。

- 工業用ロール：フィルム、印刷用、不織布用等の工業用ロールとしての実績がある。鉄同程度の剛性で、重さが 1/2～1/3 となる。作業性がよく、低慣性、高速安定回転を実現することができる。
- プロペラシャフト：鉄製に比べ重量は半分になる。自動車の CO₂ 排出削減、燃費向上対策の一つである。
- ロボットハンド、工作機械用部材：軽量・高剛性の材料からは、たわみと慣性モーメントが小さく、振動減衰特性に優れた部品を作ることができる。この特性と高剛性を利用して大型ガラス基板搬送用ロボットハンドや工作機械用部材として使われている。
- セラミック材料代替：弾性率が 800GPa を超えるグレードを利用すると鉄以上の剛性が得られる。この剛性領域ではセラミック材料の代替が進んでいる。



(株安川電機様のご厚意による)

写真 1 ロボットハンド⁶⁾

3.2 高熱伝導

熱は結晶中の原子（格子）が振動することによって伝えられる（格子振動）。異方性ピッチ系炭素繊維は、繊維軸方向に黒鉛結晶が高度に発達しているために、繊維軸方向に熱（振動）がよく伝わる。異方性ピッチ系炭素繊維には、1000W/m・K 近くの超高熱伝導率のものもあり、PAN系炭素繊維をはるかに凌ぐ。炭素繊維強化プラスチック材料とした場合に、本来は熱伝導率の低いプラスチック材料を金属並みの高熱伝導材料にすることが可能である。高熱伝導を活かした用途例を示す

- 鉄道車両用部材：CFRP製品は炎が発生しても、その熱を逃がすために着火しない不燃部品である。パンタグラフや車輪カバーに使用されている。
- 放熱部材：発熱量が増加している半導体素子の放熱部材としてCFRP製品が適用されている。
- カーボンブレーキ：フェノール樹脂CFRPを炭化・緻密化したC/C製品。摩擦熱を効率良く放散することで熱歪の発生を抑え、安定したブレーキ性能を得ている。



写真 2 カーボンブレーキ⁷⁾

3.3 低熱膨張

軽量・高弾性率、高熱伝導の特徴に加えて、低熱膨張の特性が金属材料にないパフォーマンスを生み出している。この用途事例を示す。

- 人工衛星：打ち上げコスト削減（軽量・高剛性）、衛星の高機能化による発熱の放散（高熱伝導）に加え、温度差の激しい宇宙空間では、速やかな温度均一化による熱歪の低減（高熱伝導）とともに低熱膨張の特性は必須である。
- 産業機械類：CFRP製品は、ゼロ熱膨張率の材料設計が可能であり、高位置精度が要求される産業機械への用途が広がっている。高温炉内搬送用ロールは、熱膨張によるロール振れ発生が課題であった。ゼロ熱膨張設計と高精度のロール加工技術によって、100～200℃の炉内用として、室温時と変わらない特性を示すカーボンコンポジットロールの開発に成功している⁸⁾⁹⁾。

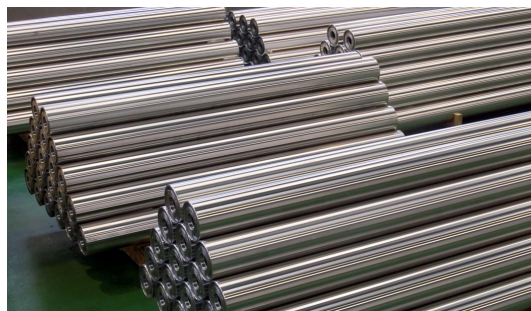


写真3 高温炉内用ロール¹⁰⁾

4 等方性ピッチ系炭素繊維の特徴と用途例

炭素繊維は、前項既述の特性（機械特性、電気・熱伝導性、低熱膨張率）以外にも、以下のような多機能性を示す。

- 耐熱性、酸化安定性に優れる
- 熱寸法安定性が高い
- 耐薬品性、耐腐食性に優れる
- 耐摩耗性、自己潤滑性に優れる
- 生体適合性、生物親和性がある

この多機能性を、等方性ピッチ系炭素繊維は、大量生産による低価格で顧客に供給することで、工業資材として幅広く利用されてきた（2.2項参照）。

以下において、大阪ガスケミカルの炭素繊維「ドナカーボ（DONACARBO）」で、等方性ピッチ系炭素繊維の用途例を説明する。

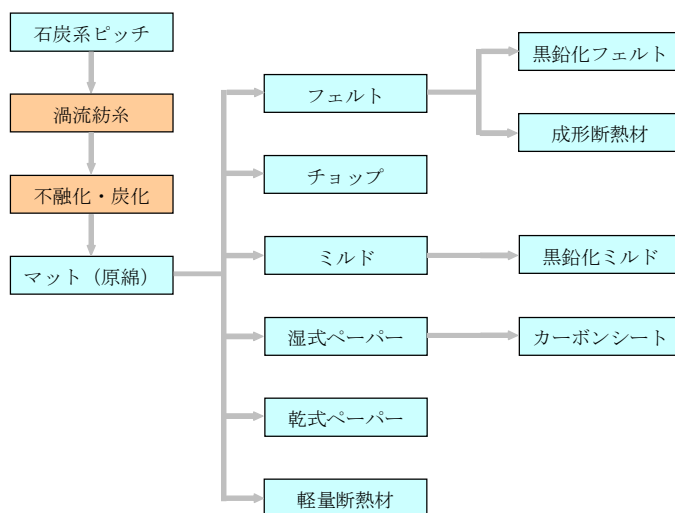


図4 ドナカーボ製品体系

4.1 ドナカーボ・フェルト

ニードルパンチによって、自身の繊維を厚み方向縦糸として編みこんだものである。ニードルパンチの前工程にカード法を採用している。カード機で炭素繊維をウェブ（薄いガーゼ状）に仕上げて積層するため、短繊維を吹き飛ばして積層するエアレイヤー法に比べ、格段に目付（単位面積当たりの重量）均一性が優れている。

ウェブは摩擦抵抗だけで繋がっているため、繊維がクリンプしていなければならないが、炭素繊維は後付けのクリンプ加工はできない。2.2 項で述べたが、ドナカーボ原糸は紡糸時に不規則な曲状繊維に仕上げているため、カード法を採用することができる。

本製品は炭素繊維のみで構成されており、炭素繊維の耐熱性、耐薬品性の機能をそのまま発現できる。曲状炭素繊維使用のため、3次元網目状に繊維が絡む。嵩高で、縦横の異方性が少なく、また樹脂などのマトリックスが含浸しやすいフェルトである。以下に主な用途を挙げる。

- 高温用断熱材
- 耐火および耐熱材
- 高温用・化学薬品用フィルター
- 電波遮蔽材



写真4 ドナカーボ・フェルト

4.2 ドナカーボ成形断熱材

ドナカーボ・フェルトを基材とし、熱硬化性樹脂を含浸、成形および黒鉛化焼成したものである。フェルトを使用しない湿式成形断熱材や乾式成形断熱材も存在するが、原糸から一貫生産しているのは、等方性ピッチ系炭素繊維メーカーのクレハと大阪ガスケミカルの2社である。

平板（円板）と円筒が基本形状である。顧客の指定に従い、寸法加工、両者の組み合わせ、および指定がある場合は、表面処理（コート処理、黒鉛のシートや黒鉛クロス貼り付け）を行なう。標準品の嵩密度は0.13と0.16g/cm³である。軽量であるが自立性がある上に切削加工がしやすく、設置現場での取り付けや交換が容易である。

本製品は、酸化雰囲気では減耗するが、真空中あるいは不活性ガス中では、黒鉛化焼成温度まで分解ガスがほとんど発生しない。金属やセラミック材料に比べて、極

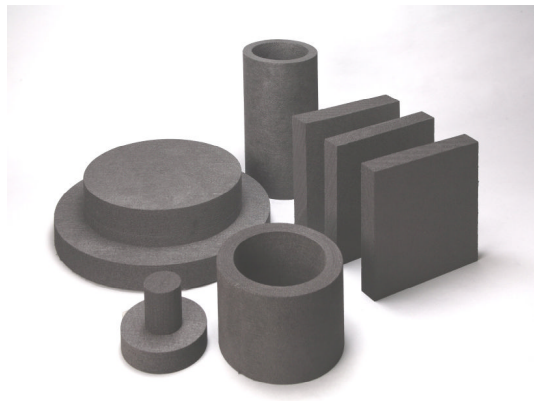


写真5 ドナカーボ成形断熱材

めて高い温度まで使用できる。

ドナカーボ繊維が複雑な曲状形状のため、繊維どうしの絡みが良く、断熱材性能に優れている。表面のケバ立ちが少なく滑らかである。また基材フェルトの目付が揃っているため、嵩密度均一性に優れている。成形断熱材は、下記に列挙する炉等の断熱材に採用されている。

- カーボン、セラミック、超硬金属等の焼結炉
- シリコンの結晶成長炉
- 太陽電池セル結晶成長炉
- アルミ等の各種真空蒸着炉
- 超硬金属HIP炉
- 銀、銅、SUS等のろう付炉

4.3 ドナカーボ・ペーパー

湿式タイプは、液中で樹脂バインダーを用いて抄いた製品である。曲状繊維使用のため、嵩高く、縦横の異方性、むらの少ない特徴を有している。樹脂などのマトリックスが含浸し易く、厚手の成形素材としても適している。

乾式タイプは、原糸と融着繊維で熱融着したタイプである。湿式タイプよりさらに嵩高く、フィルター用途等に適している。主な用途を以下に述べる。

- 帯電防止シート、タイル、マット
- 電気集塵装置電極用
- 黒鉛シート用原料
- FRPライニング
- フィルター

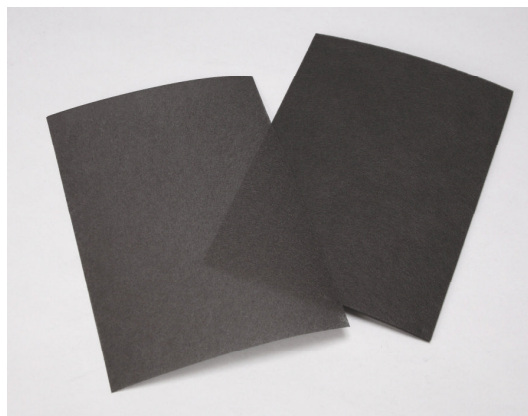


写真6 ドナカーボ・ペーパー

4.4 ドナカーボ・カーボンシート

ドナカーボ・ペーパーを熱硬化性樹脂で含浸、成形および黒鉛化焼成をしたもの。成形断熱材平板の極薄タイプと考えてもよい。ガス透過性の高い耐熱材として使用される。

厚みは約0.2mm程度であるが、必要に応じて厚みを増すことは可能である。曲状炭素繊維を使用しているため、同等の直状炭素繊維で作成したものより倍のガス透過性を示す。



写真7 ドナカーボ・カーボンシート

4.5 ドナクールライト（軽量断熱材）

鉄道車両用吸音・断熱材として広く使用されている（鉄道車両用材料燃焼試験で不燃性と認証されている）。寝具や建材用途にも使用されている。

繊維が曲状である特色を最大限に活かして 0.007g/cm^3 の超低嵩密度を実現。圧縮回復性に優れてへタリが生じにくく、剥がれ落ちにくい（振動耐久性が高い）。

一般のガラスウールに比べ繊維真比重が小さいため、ガラスウールの約 60% の嵩密度でも同じ断熱性能を発揮することが出来る。導電性が極端に低いドナカーボ繊維を使用しているため、通常の電気短絡トラブルは生じない。さらに繊維が曲状で柔らかいため皮膚刺激が少なく、容易に切断できる利点がある。

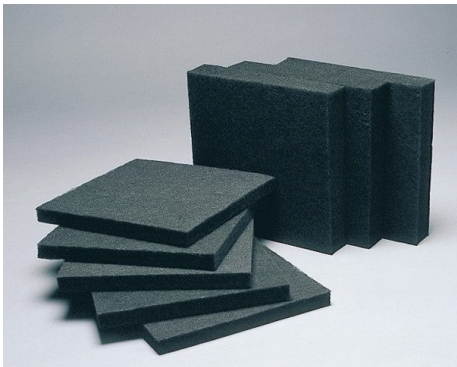


写真 8 ドナカーボ軽量断熱材



(c) Giikah. 2008. "Shinkansen N700"
写真 9 車両用吸音・断熱材に採用¹¹⁾

4.6 ドナカーボ・チョップ

平均繊維長の違いによる品番を揃えている（平均繊維長範囲：3～10mm）。次項紹介のミルドに比べ繊維長が長く、少量配合で繊維絡み効果を発現できるが、曲状繊維のため分散に難がある。以下に主な用途を示す。

- エポキシ、ポリエステルあるいはフェノール樹脂など熱硬化性樹脂への配合による補強、摺動特性、導電性あるいは耐熱性改質
- 耐腐食性改良
- セメントモルタル補強、ひび割れ防止、
- バグフィルター導電性付与
- 制電用途
- アスベスト代替



写真 10 ドナカーボ・チョップ

4.7 ドナカーボ・ミルド

平均繊維長 2mm 未満において、平均繊維長と焼成温度の組み合わせによる様々なグレードを揃えている。チョップに比べ繊維絡み効果は少ないが、多量に配合することが出来る。以下に主な用途を示す。

- 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム等への配合による補強、摺動特性、導電性、耐熱性、熱寸法安定性改良、耐腐食性改良。
導電性が極端に低いグレードも揃えているため、制電用途にも対応できる。
- クラッチ、ブレーキ用途として、耐摩耗性・自己潤滑性に優れる。機械強度が大きすぎないため、相手材を傷つけない特徴がある。オートマチック車のクラッチは、トランスミッションに内蔵されているため、車寿命以上の高温油耐久性を要求されるが、等方性ピッチ系炭素繊維はこの要求を満たして大きな需要のひとつになっている。



写真 11 ドナカーボ・ミルド

5 おわりに

異方性ピッチ系炭素繊維はロボットハンド用途、等方性ピッチ系炭素繊維は太陽電池セル結晶成長炉向け成形断熱材が牽引役となり、ここ数年活況を呈してきたが、一転して不況の波をかぶっている。生産能力増強をした後だけに試練を強いられている。

また、ピッチ系炭素繊維の原糸生産が今後、特に中国を中心に日本以外で新規に開始される可能性を否定できない。下流の加工分野では工業化が進んでおり、ピッチ系炭素繊維製造業も世界的競争の時代に突入するかもしれない。

しかし、炭素繊維は「省エネと環境保全に優れ、循環型（リサイクル）社会に貢献する材料」として必要とされている以上、ピッチ系炭素繊維の市場は間違いなく今後とも拡大していくであろう。次のビッグウェーブはすぐそこに来ている。世界的競争に打ち勝ち、社会に貢献するためにも、決意新たに邁進していく所存である。

引用参考文献、写真のご提供者

- 1) 大谷杉郎、奥田謙介、松田滋、“炭素繊維”全面改訂版 p241 (榊近代編集社、1983)
- 2) 東レ株式会社、トレカホームページ http://www.torayca.com/aboutus/abo_002.html
- 3) 特公昭 41-15728
- 4) 図 2 : 炭素繊維協会ホームページ FAQ Q1 <http://www.carbonfiber.gr.jp/>
- 5) 表 3 : 炭素繊維協会ホームページ FAQ Q6 <http://www.carbonfiber.gr.jp/>
- 6) 写真 1 : 三菱樹脂株式会社 (株式会社安川電機様のご厚意による)
- 7) 写真 2 : 三菱樹脂株式会社
- 8) 三菱樹脂株式会社、炭素繊維関連ホームページ
<http://www.yes-mpi.com/tanso/kanren.html>
- 9) 三菱樹脂株式会社、2009年2月16日付け新聞発表、カーボンコンポジットロール「カーボリーダー™」耐熱グレード
- 10) 写真 3 : 三菱樹脂株式会社
- 11) 写真 9 : (c) Giikah. 2008. "Shinkansen N700"
<http://www.igosso.net/id/2316679852.html>