

ピッチ系炭素繊維の現状と将来

三菱樹脂株式会社

炭素繊維事業部長

中越 明

1. はじめに

ピッチ系炭素繊維が発明されてから半世紀が過ぎ、ゴルフシャフト、釣竿、自転車フレーム等のスポーツ用品や、工業用ロール、液晶ロボットハンド、自動車製造プレス用クロスバー等の産業機械部品、プロペラシャフトやブレーキ材等の自動車部品、橋梁、建築物の補修・補強材、断熱材、ガasket等の工業部材等々、幅広い分野で使用されている。

炭素繊維はその出発原料の違いにより、ポリアクリロニトリルを原料とする PAN 系と、コールタールピッチや石油ピッチを原料とするピッチ系に分類される。さらに、ピッチ系炭素繊維は紡糸に供するピッチの結晶状態により、メソフェーズピッチ系と等方性ピッチ系に分類される。メソフェーズピッチは構成分子が液晶状態となって配向しており、偏光顕微鏡で観察すると光学的に異方性を示す。等方性ピッチは構成分子がランダムに配向しており、光学的には等方性である。

1963年に当時の群馬大学・大谷教授らによって製法が見いだされていたピッチ系炭素繊維は、1970年に呉羽化学工業(株) (現(株)クレハ)により等方性ピッチを原料として工業化され、主に炭素としての摺動特性や耐薬品性能を活かす分野を中心に用途開拓が進んだ。前後して1969年には大谷教授らにより、光学的に異方性を示すメソフェーズピッチを紡糸することにより強度、弾性率が高いピッチ系炭素繊維が製造できることが見出され、1975年には米国 UCC 社 (現在ピッチ系炭素繊維は Cytec 社に引き継がれている) は、石油ピッチを出発原料とした連続繊維のピッチ系炭素繊維の工業化に成功した。

2015年2月時点でピッチ系炭素繊維事業を行っている企業は表1に示す5社である。また、中国でも、鞍山寒諾達炭素繊維・山西宏特煤加工鞍山などで、等方性ピッチ系炭素繊維の工業化を目指しているようである。

表1 ピッチ系炭素繊維の生産能力 (各社発表公称能力)

メーカー	生産拠点	生産能力 [ton/年]	原料ピッチ	繊維種別
三菱樹脂	香川県	1,000	メソフェーズ	連続・短繊維
日本グラファイトファイバー	兵庫県	180	メソフェーズ/等方性	連続・短繊維
Cytec Engineered Materials	米国	230	メソフェーズ	連続・短繊維
クレハ	福島県	1,450	等方性	短繊維
大阪ガスケミカル	大阪府	600	等方性	短繊維

2. メソフェーズピッチ系炭素繊維と等方性ピッチ系炭素繊維

ピッチ系炭素繊維は、コールタールピッチや石油ピッチを精製、改質、熱処理して得ら

れたピッチを紡糸し、不融化後、所定の温度で炭化、黒鉛化することにより製造される。等方性ピッチを熱処理し、メソフェーズピッチに変化していく過程を偏光顕微鏡で観察した結果を図1に示す。紡糸に供するピッチの結晶状態の違いにより両者は区別される。

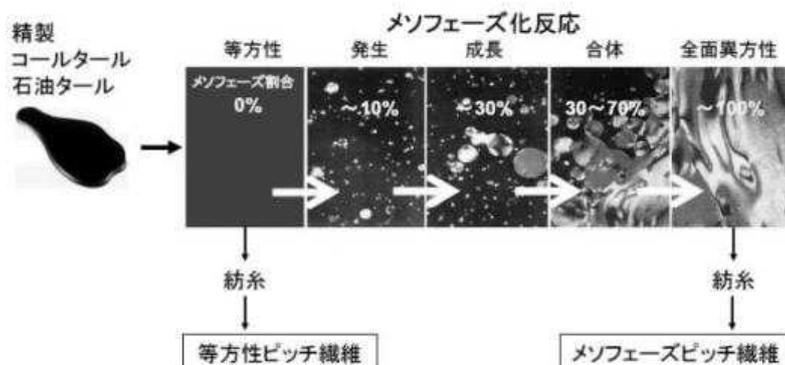


図1 メソフェーズ化反応過程の偏光顕微鏡観察結果

等方性ピッチ系炭素繊維は、強度、弾性率といった機械的物性はメソフェーズピッチ系に対して劣るものの、“炭素”の持つ優れた耐熱性、耐酸化特性、耐薬品性、耐腐食性、耐摩耗性、自己潤滑性等々という特徴を、高いコストパフォーマンスで実現した高機能繊維である。短繊維やミルド繊維はアスベスト代替として自動車のブレーキパッドやクラッチ材に利用され(図2)、炭素繊維フェルトからは高温炉向けの断熱材等が製造されている(図3) この断熱材はシリコンウエハを製造する際のシリコン溶融炉には欠かせない部材であり、太陽電池の発展を支えている。

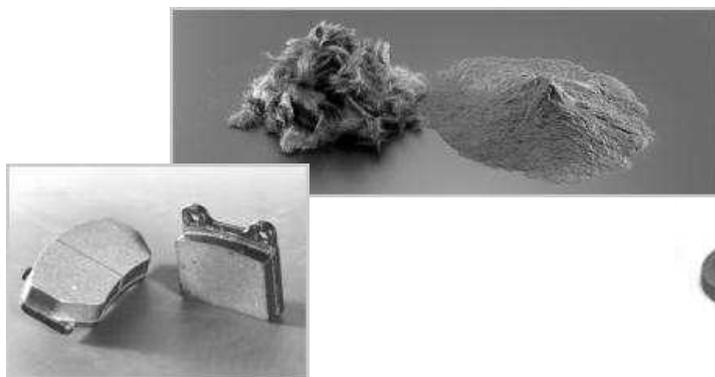


図2 炭素繊維ミルドとブレーキパッド¹⁾

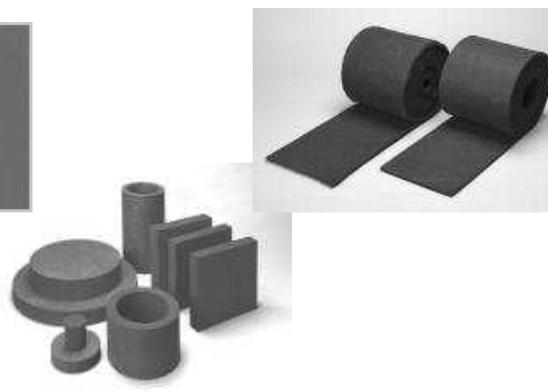


図3 炭素繊維フェルトと断熱材²⁾

メソフェーズピッチ系炭素繊維について、本稿ではこれ以降「ピッチ系炭素繊維」と省略して記載し、「高弾性率(高剛性)」、「高熱伝導率」、「極低熱膨張係数」といった、その特徴的な物性の発現理由をPAN系と比較しながら解説して、用途展開の具体例を紹介する。

3. ピッチ系炭素繊維とPAN系炭素繊維

3.1. ピッチ系炭素繊維の特徴的な物性

ピッチ系炭素繊維とPAN系炭素繊維の代表的な基本物性である引張強度、引張弾性率(ヤング率)、熱伝導率について図4、5に示す。炭素繊維の比重は1.7~2.2である。「軽量・高強度」のPAN系炭素繊維に対して、弾性率の高いピッチ系炭素繊維は「軽量・高剛性」

が特徴である。ピッチ系は併せて高熱伝導、極低熱膨張という特徴も持っている。

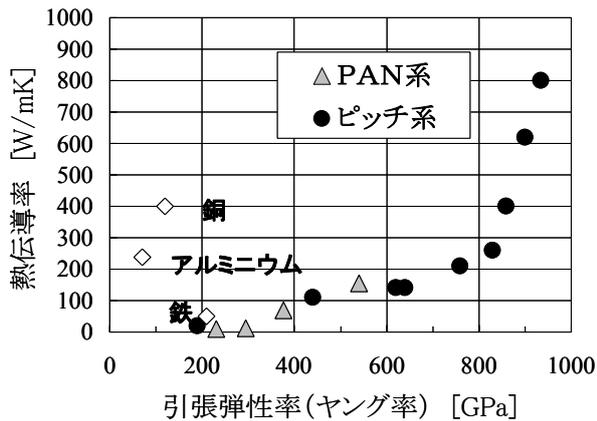


図4 引張弾性率と引張強度の関係

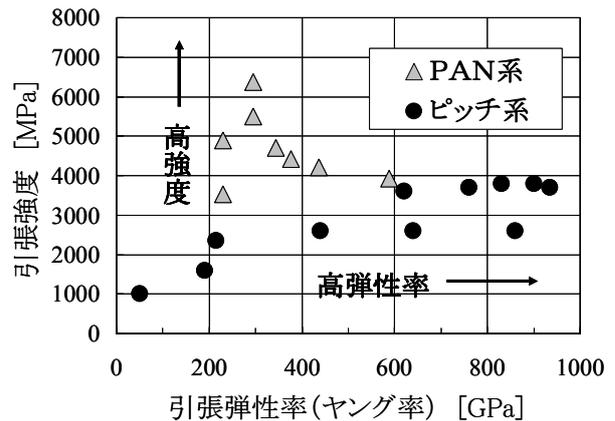


図5 引張弾性率と熱伝導率の関係

3.2. 特徴的な物性の発現理由

ピッチ系、PAN系の物性の違いは炭素繊維を構成する“炭素”の結晶構造の違いに起因している。ピッチ系炭素繊維（ダイアリード K13C2U、弾性率 900GPa）と PAN系炭素繊維（トレカ T700、弾性率 230GPa）の結晶構造を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した結果を図6、7に示す。炭素繊維の直径は7~10 μ mで、髪の毛の約1/10の太さである。

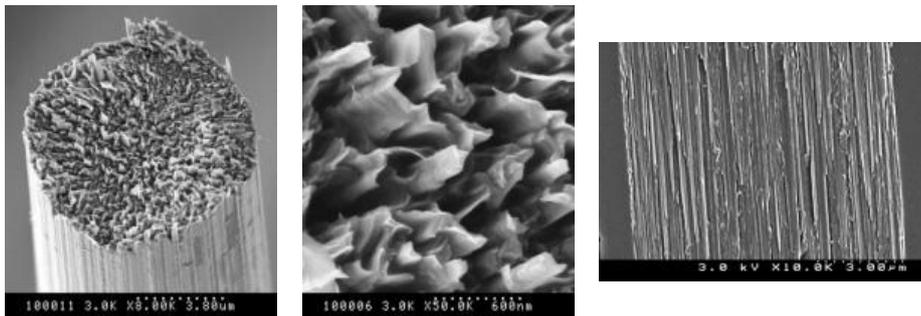


図6 ピッチ系炭素繊維 SEM 写真（左：横断面、中央：横断面拡大、右：縦断面）

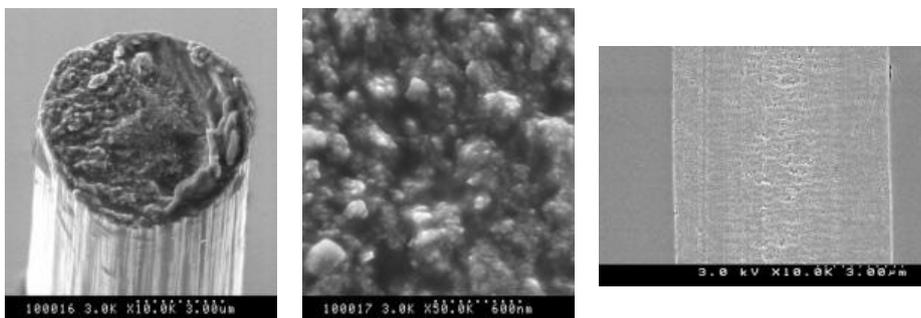


図7 PAN系炭素繊維 SEM 写真（左：横断面、中央：横断面拡大、右：縦断面）

それぞれの繊維の横断面写真を比較すると、ピッチ系炭素繊維は繊維断面が褶曲した板状結晶の集合体で構成されていることがはっきりと見て取れるが、PAN系炭素繊維にはそのような結晶構造は見られない。また繊維の縦断面写真を比較すると、ピッチ系炭素繊維は繊維軸方向に沿って結晶が規則正しく並んでいることがわかる。X線回折等の結果から、

この結晶は繊維軸方向に高度に配向した黒鉛結晶であることが分かっている³⁾。

表 2 に高度に配向した黒鉛結晶の層面内方向（a 軸方向）の代表物性と、超高弾性率ピッチ系炭素繊維ダイアリード K13D2U（繊維軸方向）の物性との比較を示す。K13D2U の引張弾性率、熱膨張係数（CTE）は、理想的な黒鉛結晶にほぼ近い値を示していることが分かる。熱伝導率は理想的な黒鉛結晶の値の半分程度であるが、それでも金属の中で最も熱を伝えやすい部類に入る銅（熱伝導率 400W/mK）の 2 倍の熱伝導率を示している。これらの物性を考えると、定性的ではあるが、超高弾性率ピッチ系炭素繊維は“炭素繊維”ではなく、黒鉛結晶が繊維軸方向に規則正しく並んだ“黒鉛繊維”であると言えるだろう。

表 2 理想的な黒鉛結晶の代表物性とピッチ系炭素繊維の物性

	黒鉛結晶 (a 軸方向)	ピッチ系炭素繊維 (K13D2U)
引張弾性率 [GPa]	1,020 ⁴⁾	935
熱伝導率 [W/mK]	1,950 ⁵⁾	800
CTE [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	-1.0~-1.3 ⁶⁾	-1.3

4. ピッチ系炭素繊維の特徴を活かした用途展開

ピッチ系炭素繊維は、黒鉛結晶が繊維軸方向に規則正しく並んだ“黒鉛繊維”であることを述べてきた。ここから先はその優れた特徴を活かした用途展開について紹介する。

4.1. 軽量・高剛性

ピッチ系炭素繊維の特徴の中で、最も必要とされ、他の材料の追随を許さないのが、軽量・高剛性という特徴である。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、固有振動数が高い機械部品を製造できる。高い固有振動数は速い振動減衰性能につながる。各種材料の振動減衰挙動を図 8 に示す。ピッチ系 CFRP（Carbon Fiber Reinforced Plastics：炭素繊維強化熱硬化プラスチック）は、加振により発生した振動が他に比べて短い時間で収束することが分かる。この性質は機械の振動問題の解決に大きく貢献している。

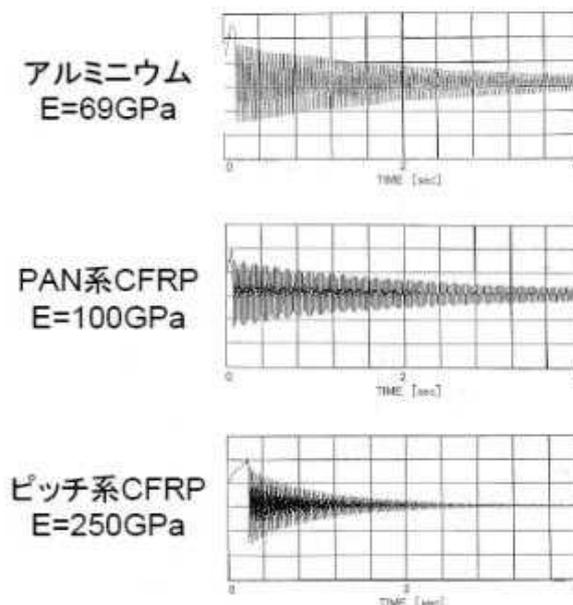


図 8 各種材料の振動減衰挙動

(1) ロボットハンド

工場やラインの規模にもよるが、LCD（Liquid Crystal Display：液晶ディスプレイ）製造ラインの中に各工程に適した形状のロボットが、1 ライン当たり約 100~500 台設置され、工程間の大型ガラス基板の受け渡しを行っている。

第 10 世代になるとハンドを構成している 1 本 1 本の爪（フォーク）の長さは約 4.4m となる。ハンドはロボット本体に取り付けられ、大面積であるが薄くて脆いガラス基板を乗

せて前後左右、上下への移動、及び回転といった動作を繰り返す。一つの動作により発生した振動が早く収まることにより、次の動作に早く移行できる。このことはタクトタイムの短縮につながり、LCDの生産性の向上に貢献している。要求される動作を満足するために、ロボットハンドに用いるCFRPの弾性率は300GPaを超えているものもある。これは鉄の弾性率の1.5倍であり、正にピッチ系炭素繊維があったからこそ可能となった技術である。表3に第8世代のハンド設計例を示す。

表3 第8世代のハンド設計例

材質	目標値	鉄	アルミ	PAN-RM CFRP	ピッチ-HM CFRP
弾性率 [GPa]	-	206	69	100	320
重量 [kg]	<100	370	125	75	80
自重たわみ [mm]	(8)	58	59	24	8
荷重たわみ [mm]	8	10	28	20	6

(2) 自動車製造プレス用クロスバー

自動車製造用高速プレス機のクロスバーは、以前からピッチ系CFRPが適用されている。近年、省エネルギーで生産性を更に高めた高性能プレス機が開発され、生産性を左右する搬送系に超高弾性ピッチ系CFRPが採用されている。最新の適用事例を図9に示す。

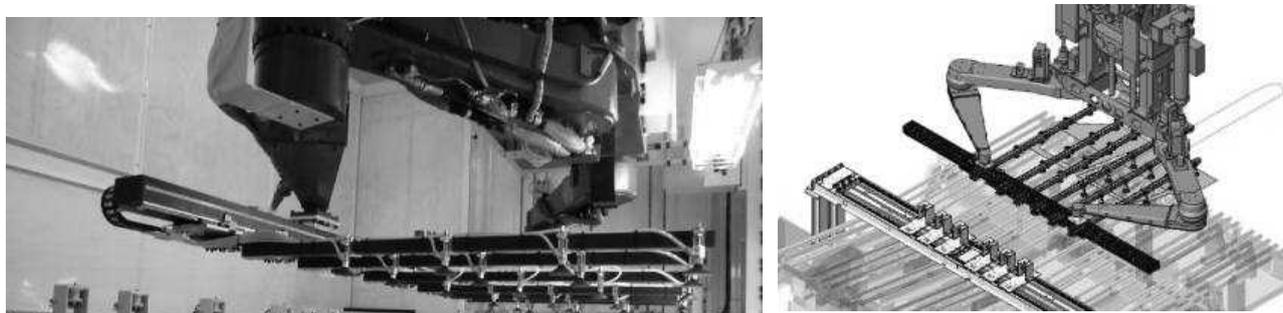


図9 高性能プレス機ヘキサローダ（株エイチアンドエフのご厚意による）

(3) 工業用ロール

円筒状のCFRPをロールシェルとして使用したロールは“カーボンロール”等と呼ばれ、鉄、アルミに次ぐ第3のロールとして定着してきた。ピッチ系炭素繊維は10年以上前からロールに最も適した材料として、フィルム製造機械、印刷機械等の広幅化、高速化に貢献している。近年は液晶ディスプレイを構成する各種高機能フィルム製造、大型ガラス基板処理の分野等々その活躍の場を広げている。図10、11はφ350mm×9,200mmLのフィルムワインダー用クロムメッキカーボンロールの高速回転テスト風景とその測定結果である。このカーボンロールは、一次共振速度の80%が1,000m/minになる様に設計し、外径φ350mm、重量400kgのロールとして制作された。同様の性能を鉄ロールで設計すると、外径φ680mm、重量2,800kgと大口径で非常に重くなり、一定速度まで一定時間で加速するのに要するモーター容量は、カーボンロールの6倍になってしまう。



図 10 $\phi 350 \times 9,200\text{mmL}$ ロール
高速回転テスト風景

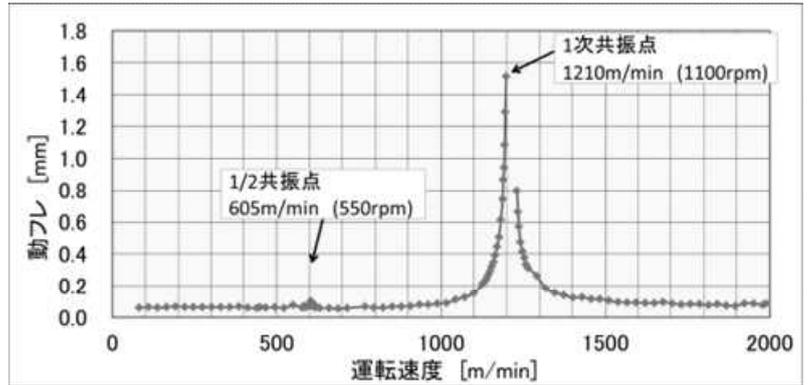


図 11 $\phi 350 \times 9,200\text{mmL}$ ロール 動フレ測定結果

また、外径が大きくなると空気を巻き込み易く、フィルムにスクラッチや破断を発生させる要因となる。カーボンロールの適用により、省エネルギーで、歩留りが良く、生産性の高いフィルム製造設備が実現されている⁷⁾。

(4) プロペラシャフト

ピッチ系炭素繊維を適用する事により、固有振動数を高め、高速安定走行を可能にしたプロペラシャフトを図 12 に示す。この CFRP シャフトは、2014 年度 GT500 レースで 10 台に搭載され好成績に貢献し、GT500 の共通部品化が決定している。一般車では鉄が主流であるが、軽量・高剛性化による操作性アップ、燃費向上効果から CFRP シャフトの普及が進むと期待される。

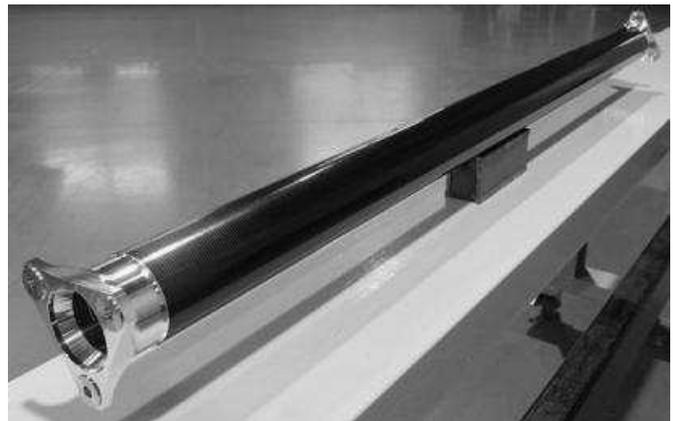


図 12 CFRP プロペラシャフト

(ニッサン・モータースポーツ・インターナショナル(株)のご厚意による)

(5) 鉄構造体補強

ロンドン地下鉄は世界最古であり、120 年以上前の鑄鉄ビームが現存する。1999 年から高弾性ピッチ系 CFRP による鑄鉄ビームの補強が開始された。補機補強の対象となった構造物の事例を図 13 に示す⁸⁾。



Compression struts requiring strengthening



Cast iron beams requiring strengthening



Tunnel roof requiring strengthening

図 13 ロンドン地下鉄の鑄鉄構造物 (Courtesy of Devonport Royal Dockyard Ltd)

高弾性ピッチ系炭素繊維を引抜成型すると鉄の2倍以上の弾性率（450GPa）を有するプレートが得られ、接着剤で貼り付ける事により、鉄橋の桁等、大型構造体を補強する事が可能になる。鉄橋補強を想定した曲げ試験では、鉄桁断面の8%分を高弾性CFRPプレートで補強する事により、剛性が40%向上し、強度が50%向上する結果が得られている⁹⁾。

国内での鉄橋補強事例を紹介する。大名橋は、鳥取県西伯郡大山町高田に架けられた橋長105.0m、幅員7.2mの4連単純活荷重合成鉄桁橋であり、竣工は1971年、活荷重TL-14で設計された二等橋である。近年の交通量の増大および活荷重の大型化にともないB活荷重へと対応するための補強工事が2009年に行われた。その際、主桁の補強には、高弾性炭素繊維プレートが使用された。図14に大名橋での鉄橋桁補強の写真を示す¹⁰⁾。



図14 大名橋（鳥取県）の高弾性CFRPプレート補強

4.2. 高熱伝導率

ピッチ系炭素繊維の高熱伝導率という特徴は、本来は熱伝導率が著しく低いプラスチックを金属並みの放熱性能を持つ材料に変えることが可能である。

(1) 鉄道車両部品

図15はエポキシ樹脂をマトリックスとしたCFRP板をガスバーナーで炙っている写真である。PAN系CFRPの方は時間の経過と共に着火して燃え出すが、ピッチ系CFRPの方には着火しない。この理由は、熱伝導率が高いためにバーナーの炎からの熱を周りに逃がして、加熱部が着火温度にまで達しないことによる¹¹⁾。この材料はJRの不燃認定を取得しており、電車のパンタグラフのフナタイ（図16）として活躍している。

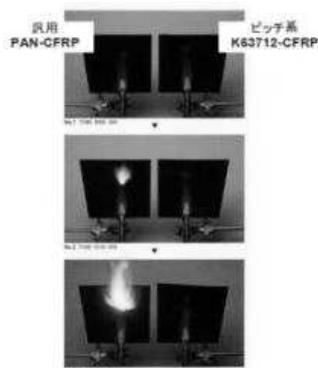


図15 CFRP板燃焼試験結果

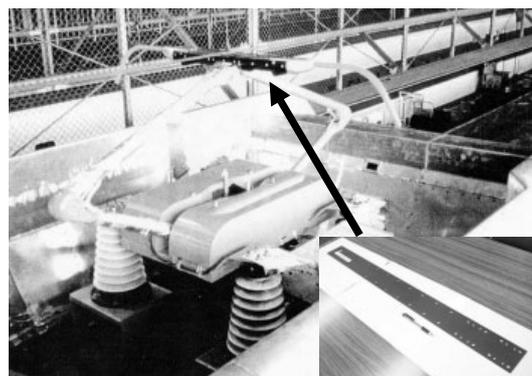
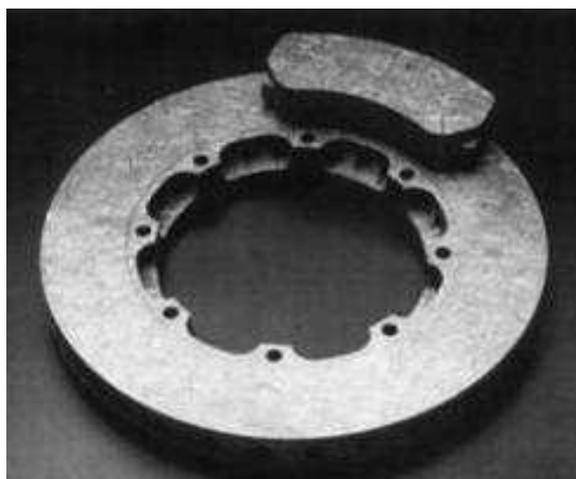


図16 パンタグラフ フナタイ

(2) カーボンブレーキ

カーボンブレーキはC/Cブレーキとも呼ばれる。C/Cブレーキは、一般的にはフェノール樹脂をマトリックスとしたCFRPを炭化し、それにより発生した気孔をピッチや樹脂含浸、または化学気相含浸（CVI）等により埋めて（緻密化）、さらに炭化するということを繰り返して、補強繊維である炭素繊維もマトリックスも両方“炭素”という複合材として製造される。図17に一例を示す。

走っている車を止める時にはブレーキをかける。ブレーキは、車の持つ運動エネルギーを摩擦により発生する熱エネルギーに変換し、大気中に放散させている。基本的に融点を持たないカーボンブレーキは、一般的な鋳鉄製ブレーキに比べて、超高速からの安定したブレーキングを可能にしている。さらに、熱伝導率の高いピッチ系炭素繊維を補強繊維として用いることにより、摩擦熱をより効率よく逃がすことができ、ジャダーやクラック発生等の原因となる熱ひずみを



抑制して過酷な条件下でも安定したブレーキ性能を発揮する製品を製造することができる。もちろん“黒鉛繊維”としてのピッチ系炭素繊維の純度、潤滑性、摺動性が活かされていることは論を待たない¹²⁾。

(3) セラミックカーボンブレーキ

一般車向けブレーキには、レース向け以上に厳しい耐久性や耐摩耗性、ブレーキ性能の安定性、及びどんな天候・環境でも使える汎用性が要求される。その要求を満足させる為に、マトリックスの一部をセラミック化する等の工夫がなされている。このようなブレーキは従来のC/Cブレーキと区別して、「セラミックカーボンブレーキ」や「CMC (Ceramic Matrix Composite) ブレーキ」等と呼ばれている。重量は鋳鉄製の約1/4~1/3であり、車体重量の低減に貢献している。

このCMCブレーキに使われるピッチ系炭素繊維は、主に次の二つの特徴により、一般車への普及を後押ししている。図18にピッチ系CMCブレーキとその内部構造を示す。

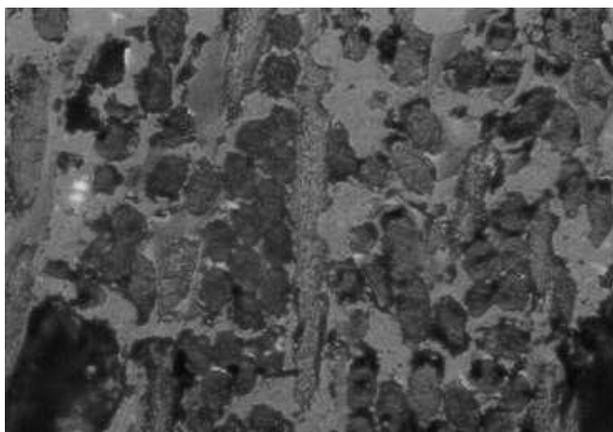
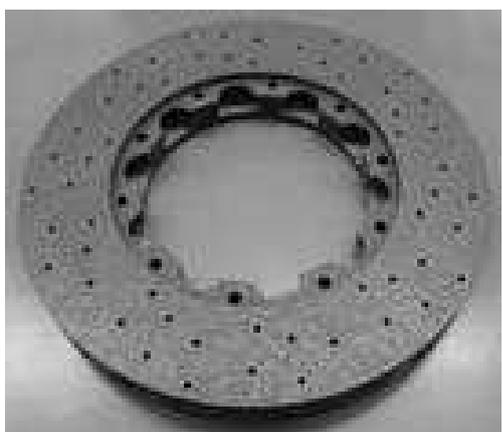


図18 CMCブレーキと内部構造（炭素繊維がSiC化しておらず高強度を維持¹³⁾）

CMCブレーキの特徴は、以下の通りである。

- ① マトリックスをセラミック化する際に、補強用の炭素繊維までがセラミック化してしまうとブレーキの強度が低下する。炭素純度が極めて高いピッチ系炭素繊維は、その不活性な表面のためセラミック化が進行しづらく、高い強度を維持したCMCブレーキを製造することができる。

- ② 黒鉛の持つ高熱伝導性と黒鉛由来の潤滑性に起因する、ブレーキング時の摩耗量の低さは、長期間のブレーキ継続使用を可能にする。

4.3. ゼロ熱膨張

ピッチ系 CFRP の熱膨張係数は一般的な金属材料に対して 2 桁低く、ほとんどゼロ（設計により $-0.2 \sim 0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）である。金属では問題になる熱変形が無いという特徴は様々な機械性能を向上させる。

(1) 人工衛星

2006 年に太陽に向けて打ち上げられた太陽観測衛星「ひので」(図 19) には、3 本の高性能望遠鏡が備え付けられているが、その望遠鏡のレンズをサポートしているのがピッチ系炭素繊維で作られた CFRP パイプである。日が当たる側と当たらない側で約 300°C の温度差がある宇宙空間において、熱膨張係数 0（ゼロ）のピッチ系 CFRP パイプが、遙か遠い太陽の活動状況を高性能、高精度に観測し続けている¹⁴⁾。



図 19 太陽観測衛星ひので
©Akihiro Ikeshita/JAXA

(2) 大型電波望遠鏡

ALMA（南米チリ標高 5,000m の高原に電波望遠鏡を設置し、深宇宙を探索する米・欧・日の国際共同プロジェクト）において直径 12m・50 台の大型電波望遠鏡アンテナ主構造材、キャビン材等にピッチ系炭素繊維が使用されている。望遠鏡の設置風景を図 20 に示す。最大 18.5km の範囲に 66 台の電波望遠鏡を配置し、剛性が高く熱変形を極限まで抑えた超高精度のアンテナを同期させる事により、すばる望遠鏡やハッブル宇宙望遠鏡の 10 倍の空間分解能（視力）を実現させている。



Photo from <http://www.eso.org/sci/facilities/alma/news/>

図 20 ALMA 電波望遠鏡 (Courtesy of ESO/ Thales Alenia Space)

(3) 産業機械類

最近、産業機械向けで、ゼロ熱膨張を目的としたピッチ系 CFRP の採用が大きく伸びてきた。より高い位置精度が要求されるレーザー加工機械や、高精度測定機器、定盤等、用途は様々である。また、従来は温度コントロールのために必要であった水循環設備等を省略できる等、ピッチ系 CFRP が果たしている役割は大きい。

5. ピッチ系炭素繊維のハンドリング

ピッチ系炭素繊維の特徴を活かして、コンポジットとして具現化するには、破断伸度が小さく、取扱いが難しい高弾性糸を適切にハンドリングし、樹脂含侵、成型加工するプロセスが必要である。各種成型工程で共通となるボビンからの繰り出しに関する注意事項をまとめたものを図 21 に示す¹⁵⁾。

高弾性炭素繊維を安定して使用するために

以下の運転条件を推奨致します。

- 1.繰り出し角度できるだけ小さくする。10° 以下が望ましい。
- 2.繰り出し張力は500g/スプール以下。
- 3.ガイドバーにはハードクロムメッキ梨地バー(Rz:3-7 μ m)を使用する。
- 4.ガイドバーの直径は30mm以上。

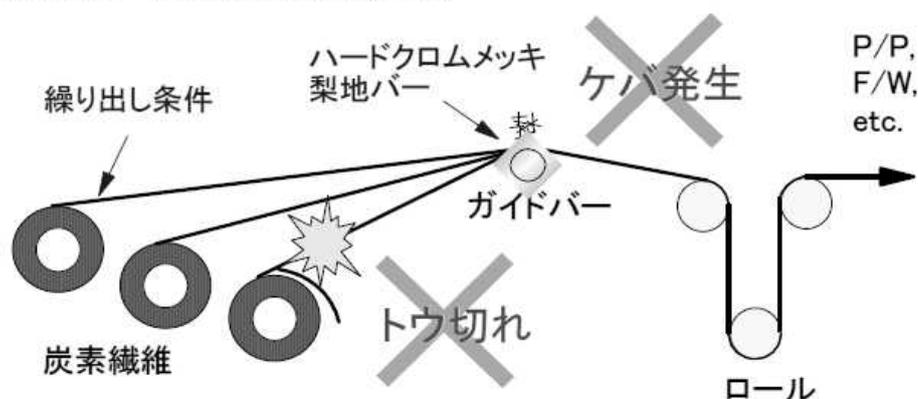
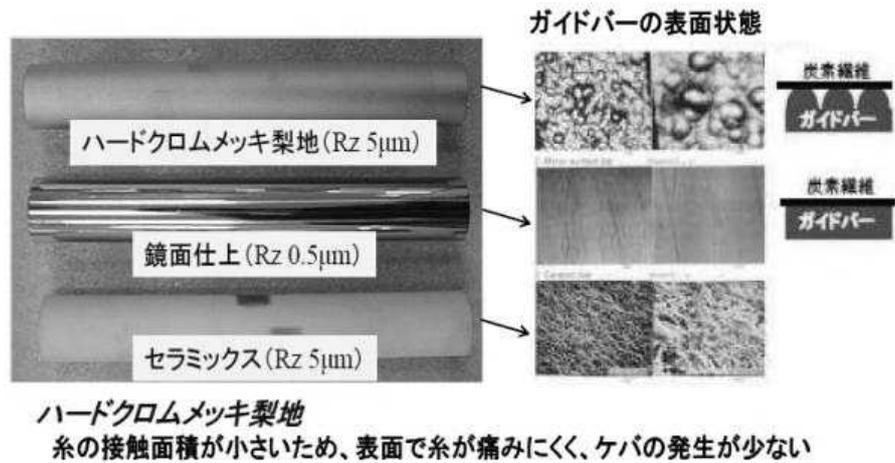


図 21 高弾性ピッチ系炭素繊維のハンドリングマニュアル

ピッチ系炭素繊維は、巻き取り時の糸ダメージを回避する為、比較的 low 張力でボビンに巻き取られている為、ボビン硬度は低く、汎用の PAN 系炭素繊維と同じ条件で繰り出そうとすると、ボビンの巻崩れが発生する (図 22)。これを避ける為には、繰り出し時の糸束張力を高弾性糸の場合は、500g/スプール以下、超高弾性糸の場合は、100g/スプール程度に制御し、また、ボビン上での糸擦れによるダメージを少なくする為に、繰り出し角度を 10° 以下、望ましくは 3° 以下に設定する必要がある。次に、糸束に接するガイドの表面材質と直径にも注意を要する。糸道ガイドの表面は、ピッチ系炭素繊維の半径に相当する 5 μ m の表面粗度 (最大高さ Rz 5 μ m) を有したハードクロムメッキ梨地表面 (Sand blasted-Hard Chrome plating) が望ましい。鏡面 (Rz 0.5 μ m) は、糸との接着面積が大きく、毛羽の発生が増大する。セラミック表面は、鏡面よりは良好であるが Rz 5 μ m の表面粗度を有していても、その微細形状は尖っており、張力が高い場合には望ましくない。図 23 に各種ガイド表面形状と粗度を示す。薄いシート状に加工する為の開織工程では、ハードクロムメッキ梨地表面 (Rz 5 μ m) で、直径 ϕ 30mm 以上のガイドを推奨する。



図 22 ボビン繰り出し



ハードクロムメッキ梨地
糸の接触面積が小さいため、表面で糸が痛みにくく、ケバの発生が少ない

図 23 各種ガイド表面形状と粗度

6. おわりに

軽量・高剛性、高熱伝導、ゼロ熱膨張という特徴を持つピッチ系炭素繊維、その特徴を活かしたいくつかのコンポジット (CFRP) 製品、及びその特性を具現化する為に必要な炭素繊維ハンドリング方法について紹介してきた。今後は、水浄化、大型海洋構造物、エネルギー貯蔵設備での活用も期待される。資源の乏しい日本で生まれた世界に羽ばたく素材である炭素繊維の一翼を担うピッチ系炭素繊維を発展させ、他の材料に無い特徴を活かして、持続可能な社会に役立つ炭素繊維製品、コンポジット製品を開発・提供して行きたい。

参考文献

- 1) 写真提供 株式会社クレハ
- 2) 写真提供 大阪ガスケミカル株式会社
- 3) I. Yamamoto, A. Yoshiya and T. Fukagawa et al: ICCE5 要旨集 (1998)
- 4) B. T. Kelly: Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London (1981)
- 5) C.Y. Ho, R. W. Powell and P.E. Liley: J. Phys. Chem., Reference Data 3, Suppl. No.1, 150 (1974)
- 6) W. C. Morgan: Carbon, 10, 73 (1972)
- 7) 葭谷明彦、山中正信: コンバーテック 2013 年 1 月号
- 8) F. J. Barnes, T. Murai and A. Nakagoshi: Railway Engineering (1999)
- 9) S. Rizkalla, D. Schnerch and M. dawood: NC State University Technical Report No. IS-06-02
- 10) 土木学会 複合構造レポート 05 FRP 接着による鋼構造物の補修・補強技術の最先端
- 11) 中越明: ポリファイル, Vol.3, No.379, 51 (1995)
- 12) A. Nakagoshi, I. Yamamoto, T. Hoshijima and T. Maeda: ICCM-9 vol.2 553-560 (1993).
- 13) T. Ooto, S. Kubo and Y. Inoue: SAMPE 2010
- 14) T. Ozaki, K. Naitou, I. Mikami and H. Yamauchi: 51th International Astronautical Congress Oct. 2000
- 15) 三菱樹脂株式会社ホームページ: www.mpi.co.jp/products/industrial_materials/index.html