

To a world standard

品質で世界をリードするパイロフィル。

PAN系炭素繊維の現状と将来

2016.02.23

MITSUBISHI RAYON Co., Ltd.

 MITSUBISHI RAYON

1

THE KAITEKI COMPANY
Mitsubishi Chemical Holdings Group

本日のご説明内容

1. PAN系炭素繊維について
2. 製造方法
 - ①原料繊維（プレカーサー）
 - ②炭素繊維
3. 炭素繊維の需要動向
 - ①風力発電
 - ②自動車
 - ③圧力容器
4. 炭素繊維のリサイクル

 MITSUBISHI RAYON

2

THE KAITEKI COMPANY
Mitsubishi Chemical Holdings Group

PAN系炭素繊維について

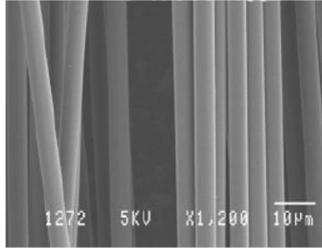
炭素繊維の歴史

- 1848 スワンが木綿糸を焼成し白熱電球に利用
- 1880 エジソンが竹を炭化して白熱電球の芯に実用
- 1961 工技院大阪工試の進藤博士がPAN系CFを発明
- 1963 群馬大の大谷教授がピッチ系炭素繊維を発明
- 1965 UCC（米国）がレーヨン系炭素繊維を工業化
- 1970年代～ ポリアクリロニトリル（PAN）系CFを各社が工業化
 - 1969 コートルズ（英国）
 - 1971 東レ
 - 1972 ハーキュレス（米国）
 - 1973 東邦レーヨン（現東邦テナックス）
 - 1983 三菱レイヨン
- 1997-1999 各社生産能力の活発な増強
- 2000- 産業用途を中心に新規用途開発が顕在化

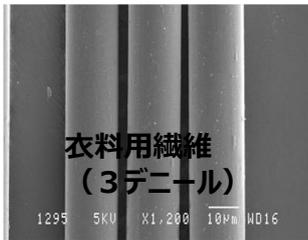
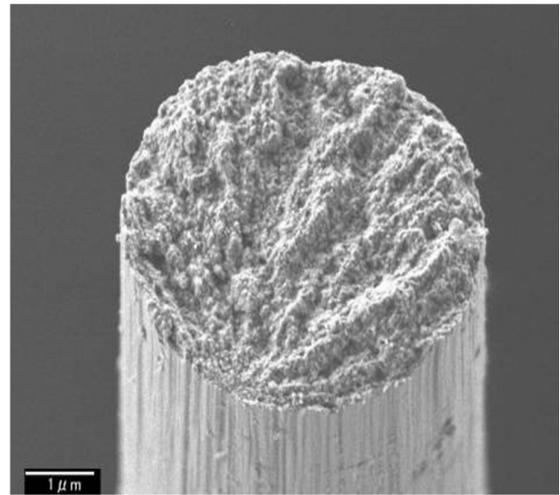
現在、ポリアクリロニトリル（PAN）系とピッチ系の炭素繊維に集約
出発原料； 難黒鉛化材料のPAN → 高強度領域
易黒鉛化材料のピッチ → 高弾性領域
用途市場において差別化され注目素材として発展してきた

炭素繊維の特徴(外観形状)

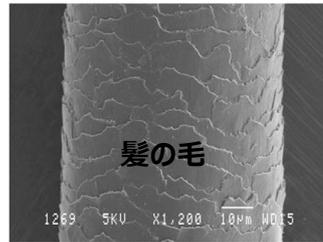
直径5~8ミクロンの細いフィラメントの集合束



単繊維 (SEM写真)

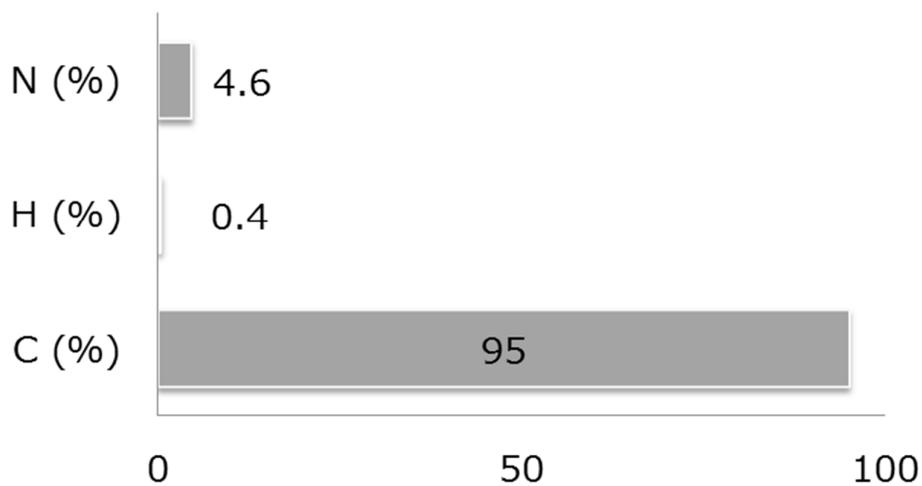


衣料用繊維
(3デニール)



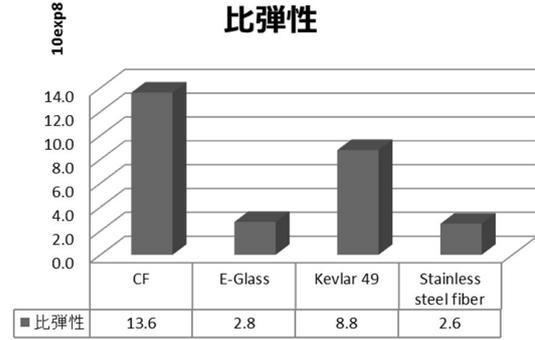
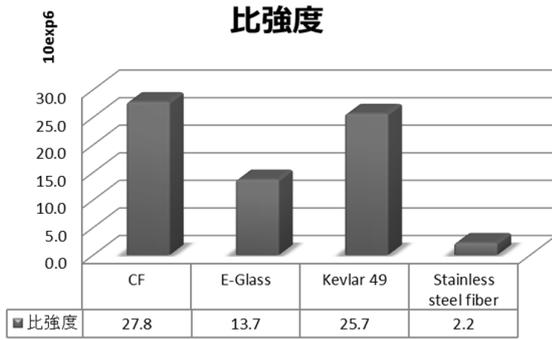
髪の毛

炭素繊維の特徴(構成成分)



95%炭素よりなる素材 (汎用グレード)

炭素繊維の特徴(機械的特性)

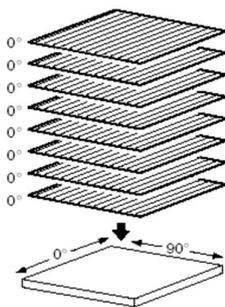


Properties		carbon TR50S	E-Glass	Kevlar 49	Stainless steel fiber
Density	g/cm ³	1.80	2.55	1.44	7.83
Tensile Strength	MPa	4900	3430	3620	1720
Tensile Modulus	GPa	240	69	124	200
Specific Strength	10 ⁶ cm	27.8	13.7	25.7	2.2
Specific Modulus	10 ⁸ cm	13.6	2.8	8.8	2.6

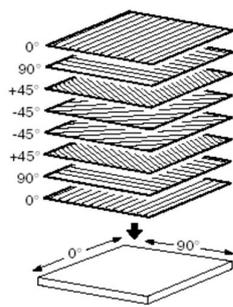
炭素繊維は高い比強度、比弾性率を有する材料である

比強度、比弾性；各特性を密度で除したもの

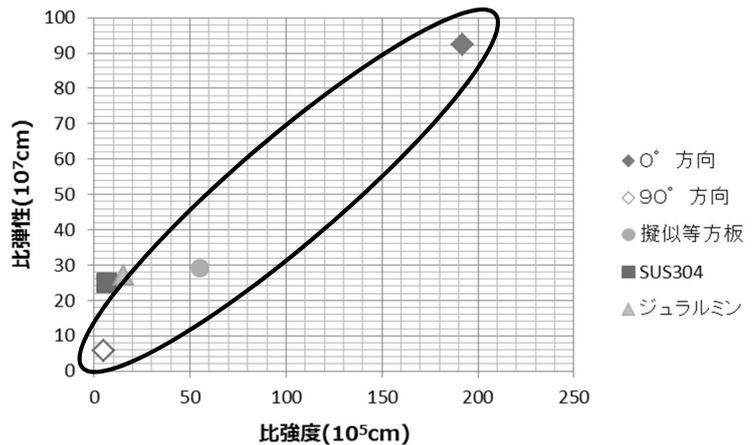
炭素繊維複合材料の機械特性



一方向積層材



擬似等方積層材

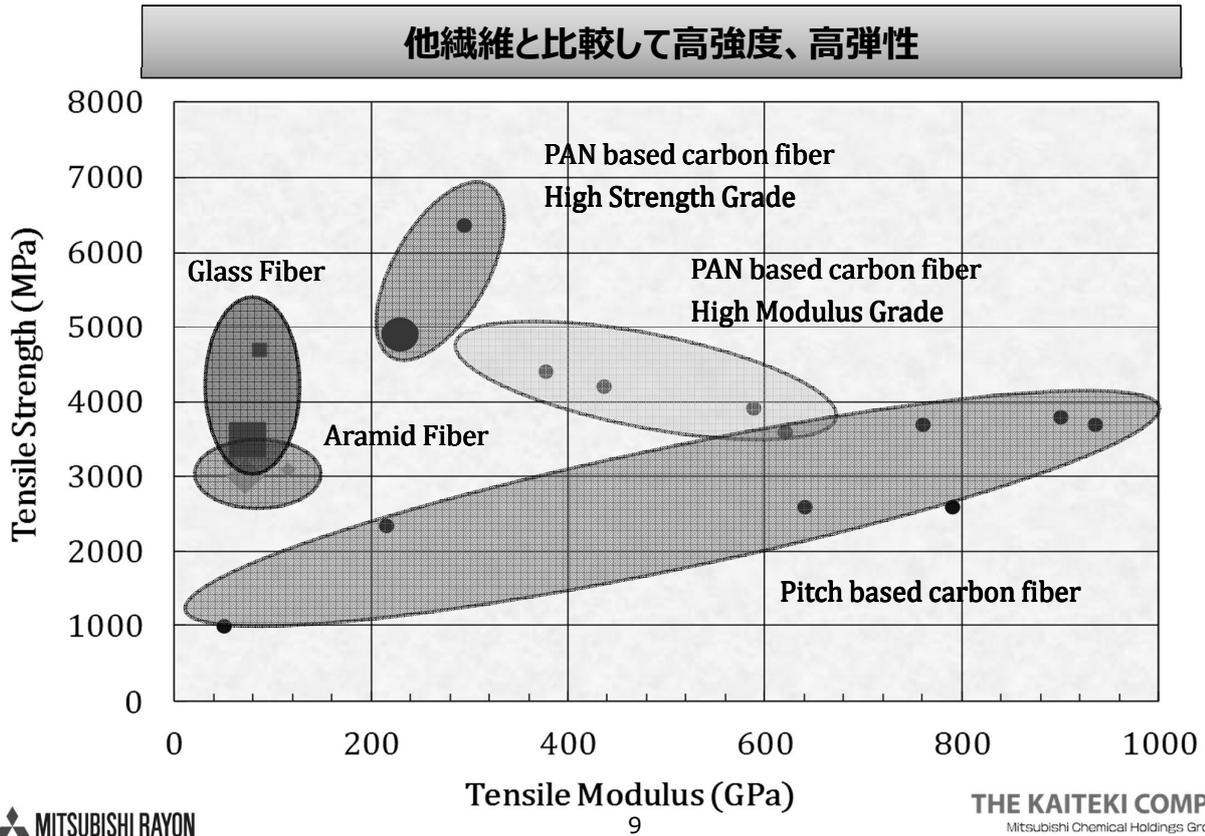


- ・金属材料と比較して、優れた性能を有する
- ・繊維方向による異方性が顕著に存在する

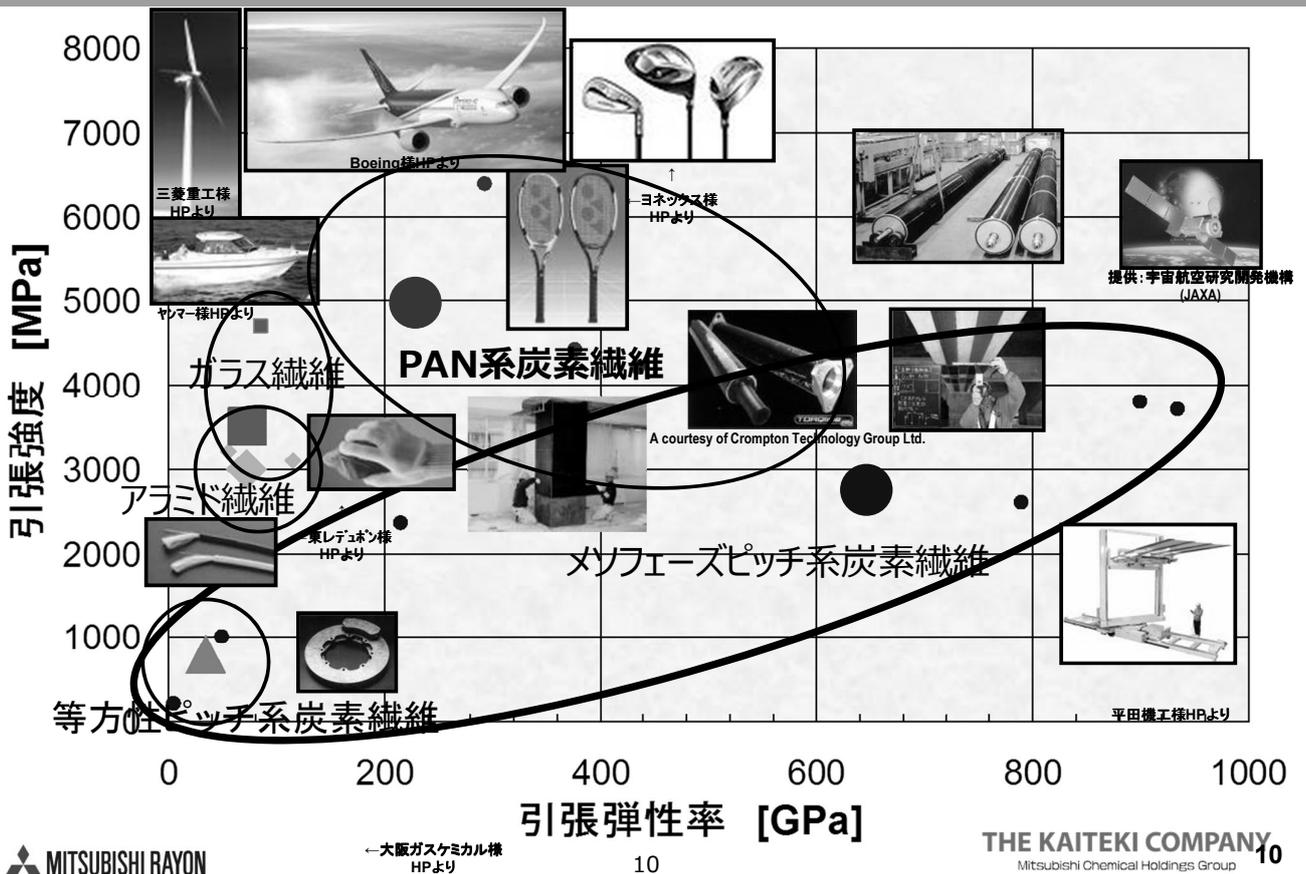


成形品において目的とする性能発現のために、繊維配向を最適化した設計が施される

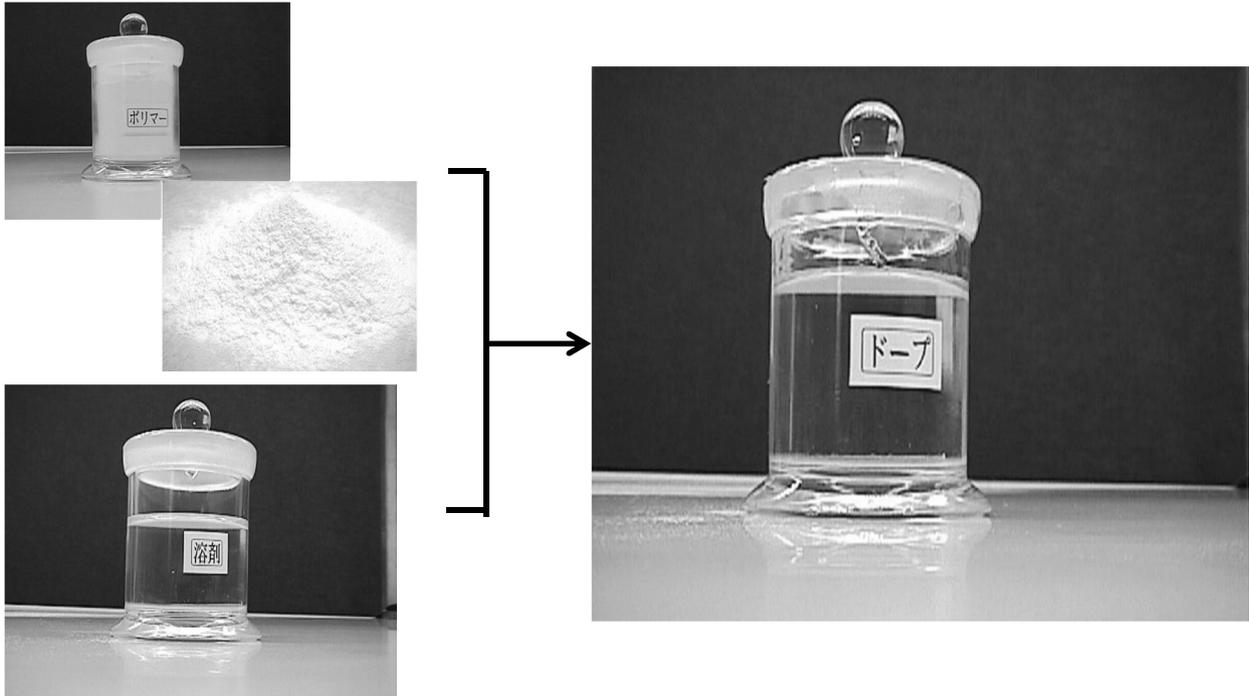
炭素繊維と他繊維の物性比較



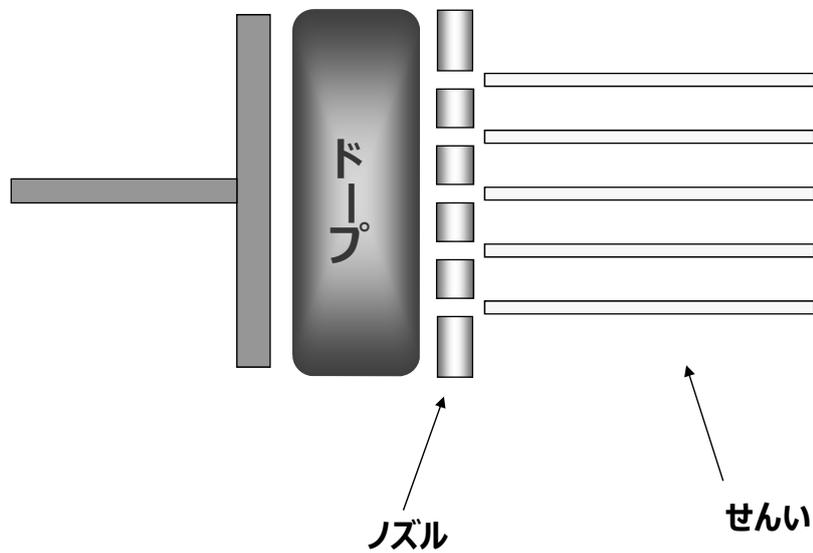
各種高機能繊維の物性と用途例



ポリマーとドーブ

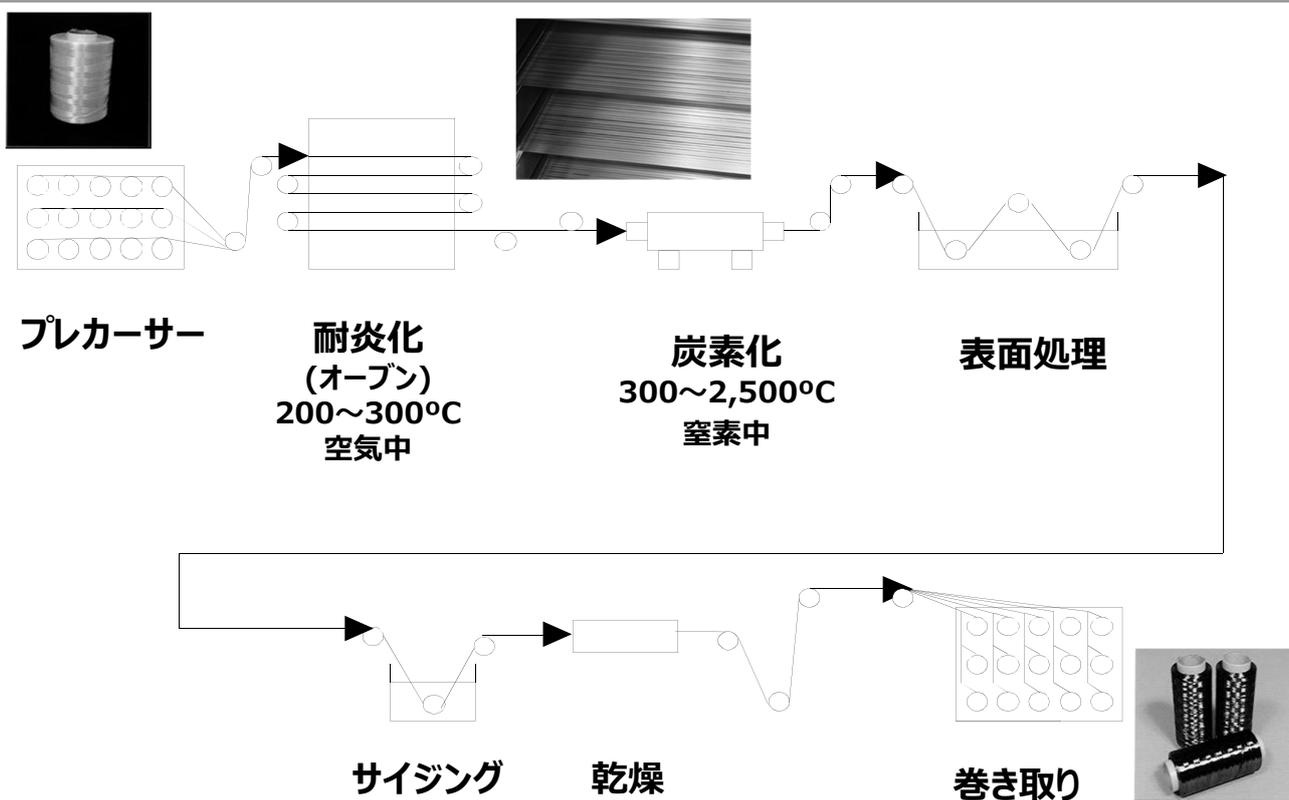


紡糸

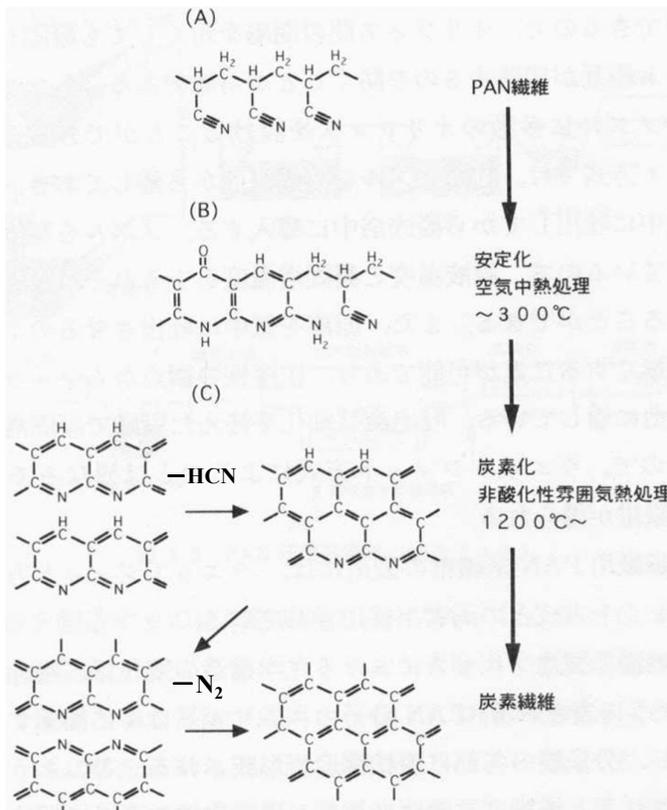


②炭素繊維

PAN系炭素繊維の製造工程(焼成)



焼成工程での化学構造変化



原料アクリル繊維

耐炎化繊維

C N基の環化と酸化反応

不燃で剛直なラダー構造の形成

炭素化繊維

環状分子の連結

擬グラファイト積層構造の形成

炭素化収率

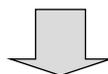
理論収率

PAN(C₃H₃N)から、窒素及び水素原子のみが離脱する

→ 68%

全ての窒素原子がシアンガスとして消失する場合

→ 59%

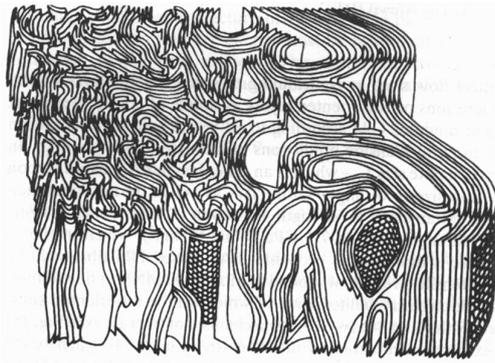


実際の工業化での収率

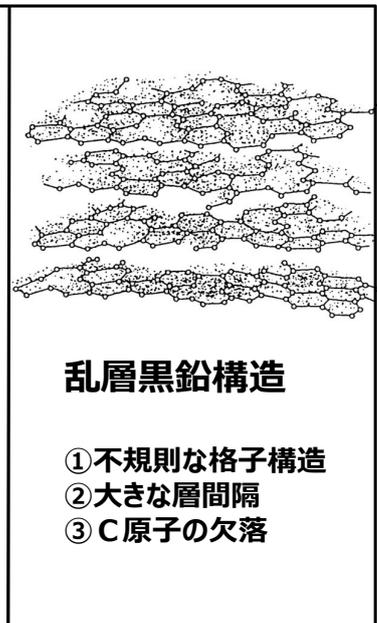
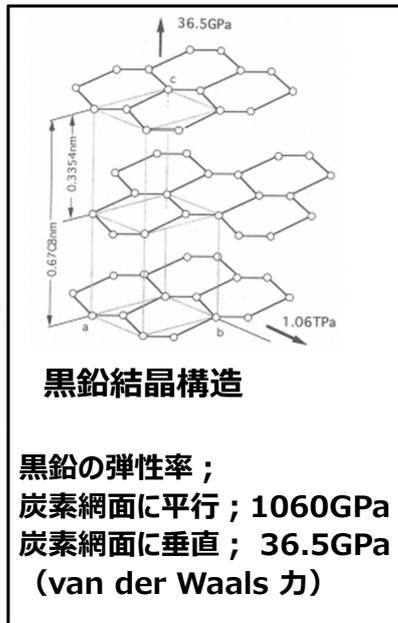
→ 50~55%

炭素繊維構造；グラファイト構造

炭素繊維の構造モデル



炭素繊維は、黒鉛結晶と乱層黒鉛の混合構造を有している



炭素繊維の強度：欠陥点支配の脆性材料。
理論黒鉛結晶強度（網面方向）180GPa→PAN系CF最高強度7GPa 4%にも至らず。

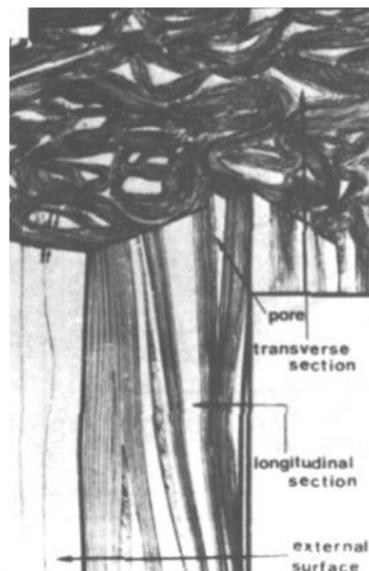
炭素繊維の構造モデル

高強度タイプ（汎用グレード）



小さい結晶サイズ
不完全な結晶構造（乱層黒鉛）
低結晶配向

高弾性タイプ

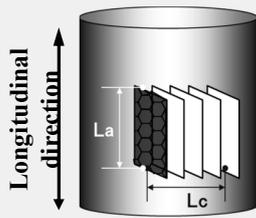


大きい結晶サイズ
黒鉛結晶の発達と高配向化
スキン-コア構造の形成

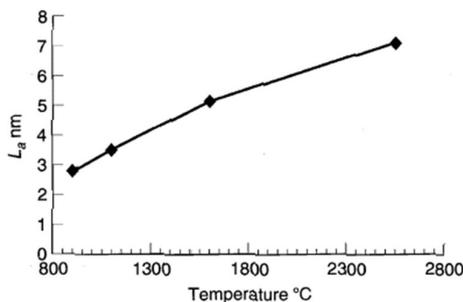
Guigon, M., Oberlin, A. and Desarmot, G., Fiber Science and Technology, 20 55(1984)

高温焼成によるCF特性と内部構造の変化

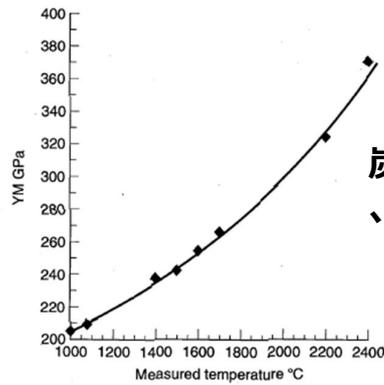
構造パラメーター



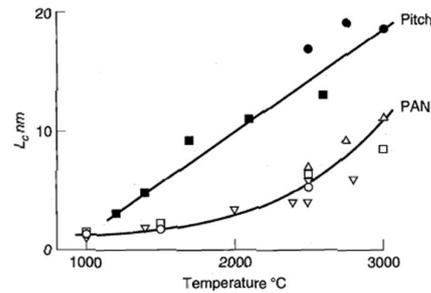
La: 繊維軸向きの大きさ
Lc: 層厚さ



La: 焼成温度の上昇に伴い
いゆつくりと成長



炭素化温度の上昇に伴い
、弾性率は増加



Lc: PAN系は2000°C以上で成長加速
ピッチ系は黒鉛結晶の成長が容易

炭素繊維はどんな形で使われるか

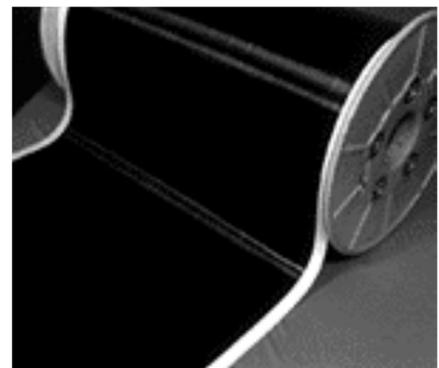
樹脂との複合材料（CFRP、CFRTP）の形で使われる。

CFR(T)P=carbon fiber reinforced (thermo)plastics

最も普及している成形方法
⇒“プリプレグ”を用いる方法

プリプレグとは？

⇒炭素繊維を幅方向に薄く均一に配列した
シートや織物に熱硬化樹脂を予め含浸させた中間製品
目的の型に固定した後、熱処理を施して硬化させる。

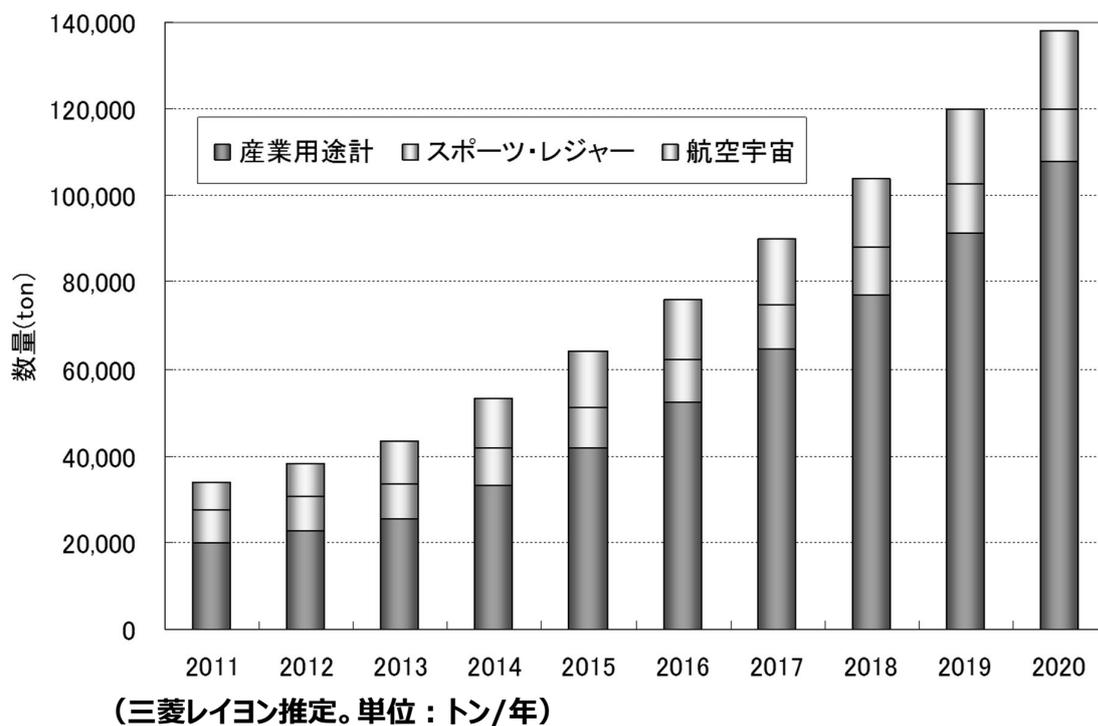


主なマトリックス樹脂
熱硬化性樹脂
熱可塑性樹脂

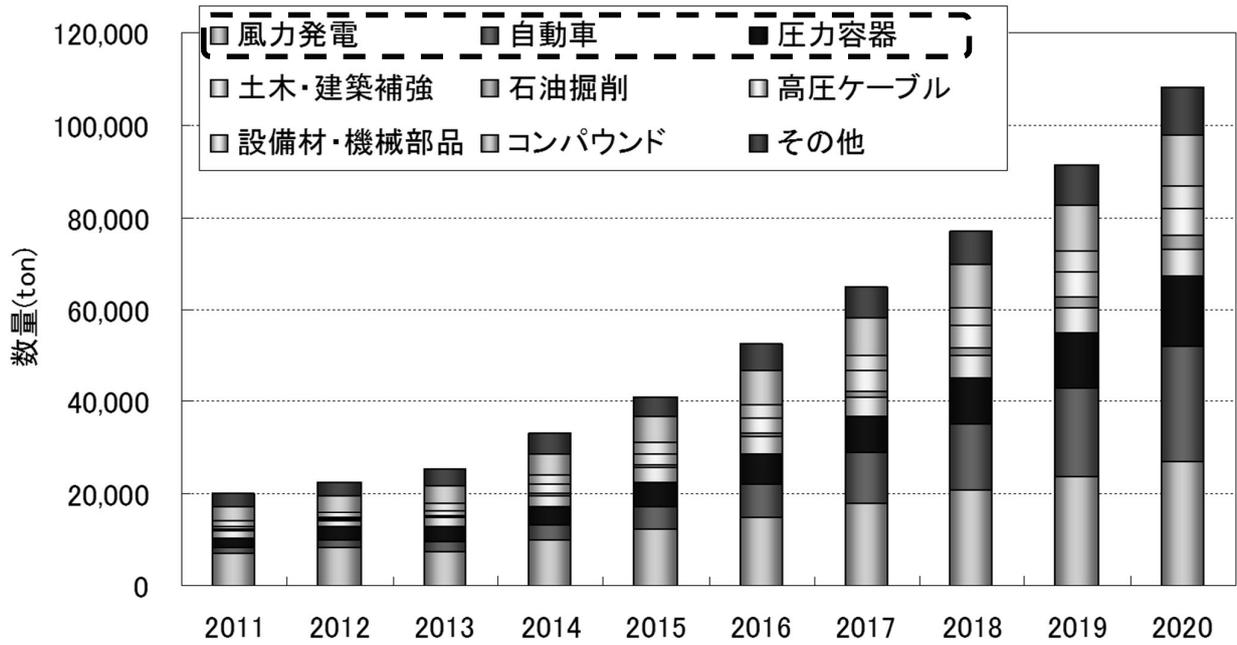
エポキシ、不飽和ポリエステル、フェノール
ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、PBT、ポリイミド

炭素繊維の需要動向

PAN系炭素繊維の需要予測



産業用途の需要予測

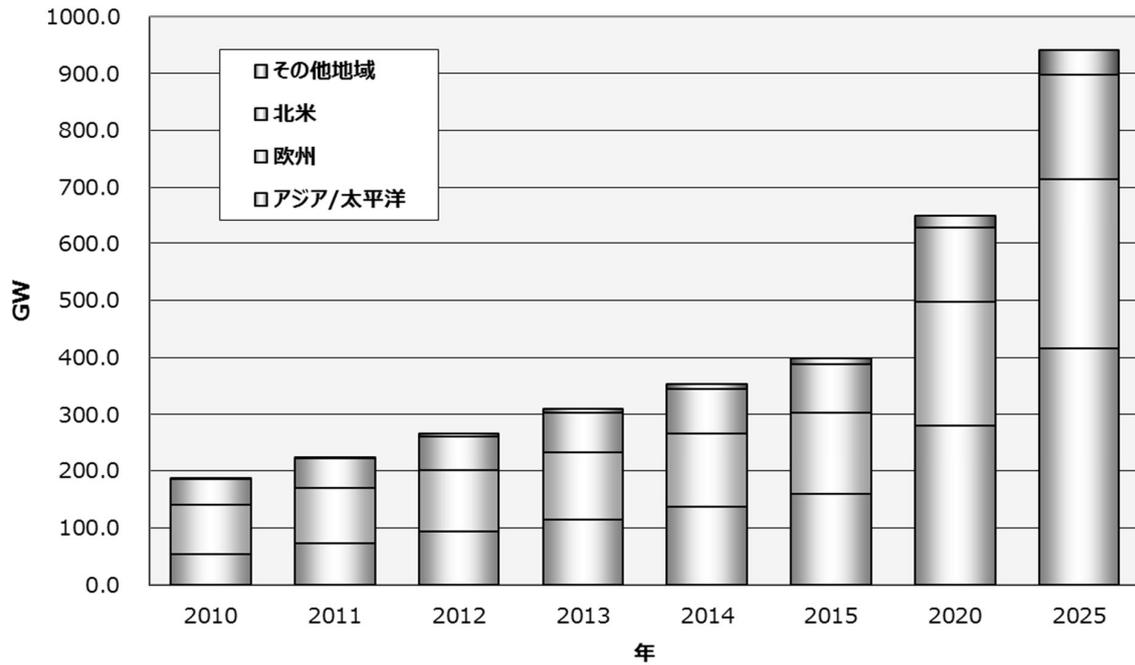


(三菱レイヨン推定。単位：トン/年)

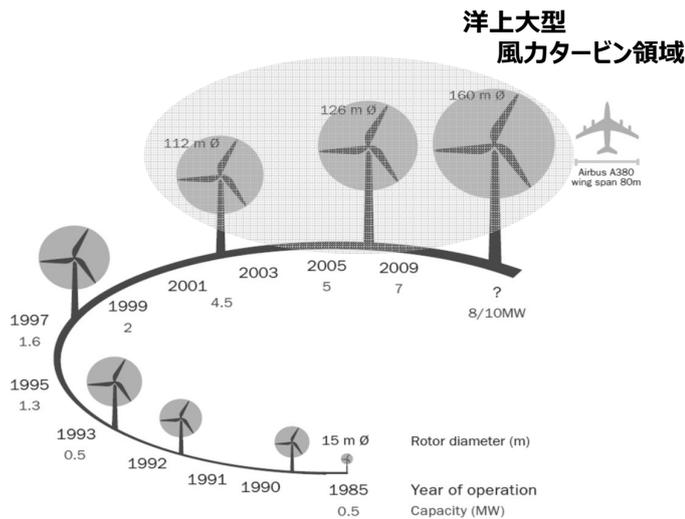
①風力発電への適用



風力発電の需要予測

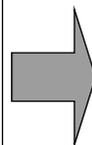


ブレードサイズの大型化とコンポジットブレード



ブレード軽量化の重要性アップ

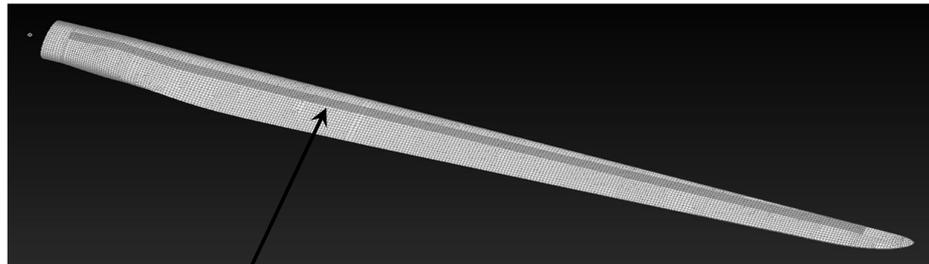
- 建設コスト
- 発電効率
- 移送・設置
- 浮体式は特に重要



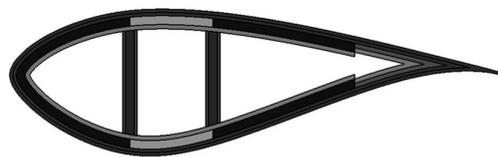
炭素繊維コンポジットを用いたブレード

風車ブレード心臓部 – Spar Cap –

炭素繊維・コンポジットSpar Capは長大ブレード、高効率発電、洋上発電実現のキーテクノロジー



Spar Cap



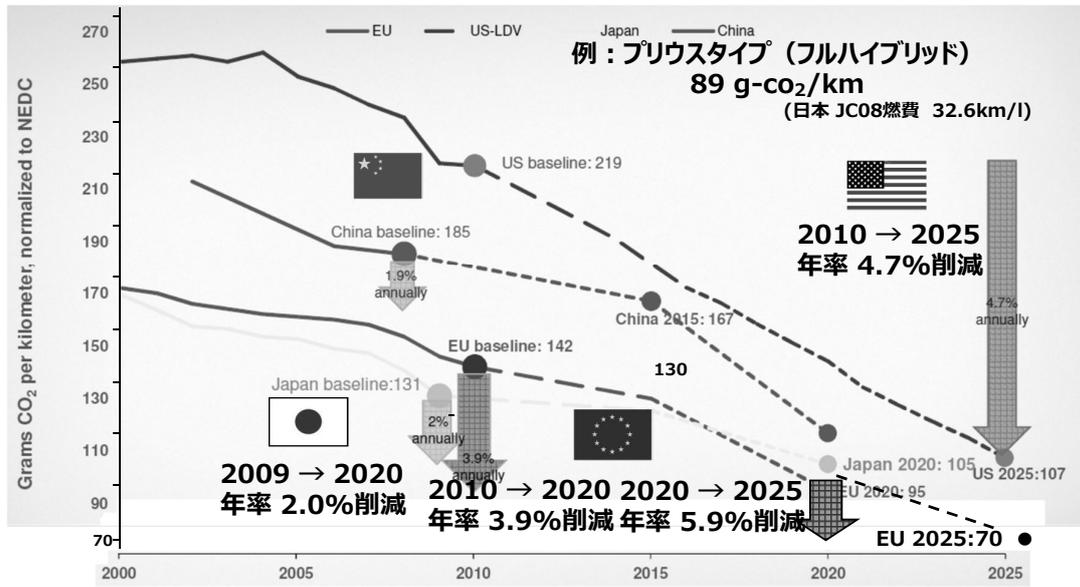
ブレードの両面を支える
強靱な骨格として機能

②自動車部材への適用



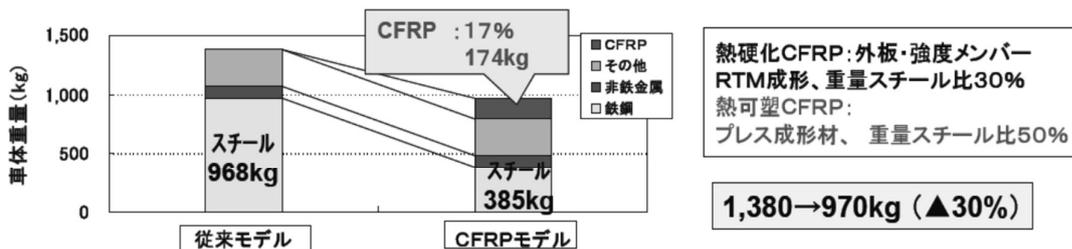
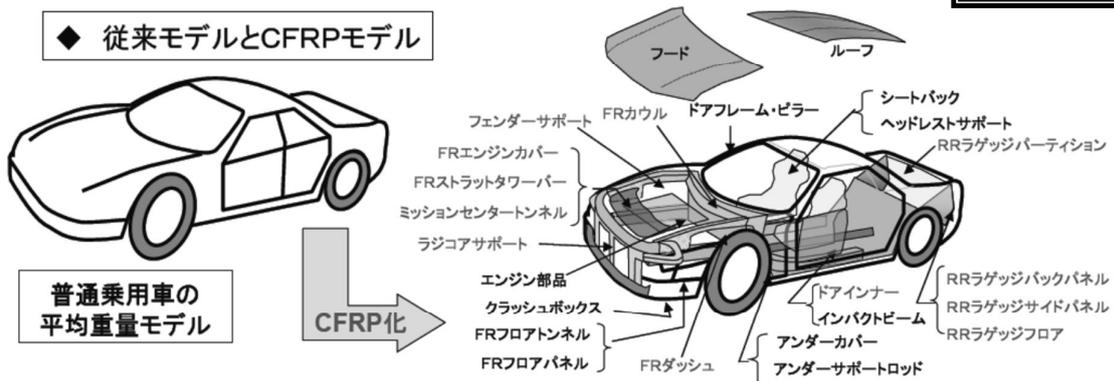
自動車用途：自動車業界を取巻く環境

各国・地域の排ガスCO₂（燃費）規制



自動車LCA 「炭素繊維協会モデル」 Life cycle assessment

炭素繊維協会資料



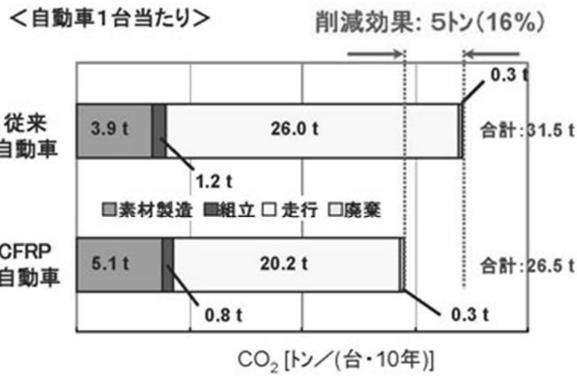
平均的普通乗用車において、CFRP17%適用により車体重量を30%軽量化可能

車体軽量化によるCO2削減

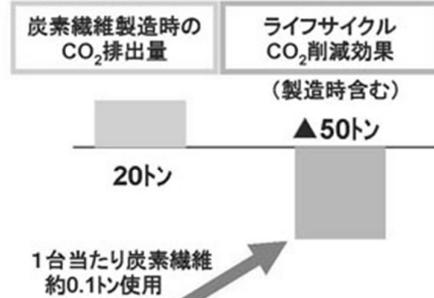


<前提>
 車両重量: 1,380kg*1 (ガソリン車、4ドア、FF)
 実走行燃費: 9.8km/l*1
 生涯走行距離: 9.4万km*2 (平均使用年数10年)
 (出典: *1自工会、*2国土交通省)
 CFRP適用車: CFRP17%適用、30%軽量化(従来車対比)

<ライフサイクルCO₂排出量>



<炭素繊維1トン当たり>



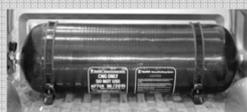
CO₂削減量 5トン/台・10年

炭素繊維協会資料

③ 圧力容器への適用



圧力容器の種類

		ガス貯蔵量/重量比 (タイプ I を基準とする)
- タイプ I 金属容器 (鉄製およびアルミ製)		◆ 鉄 1.0
- タイプ II 金属ライナー+繊維補強 繊維補強は周方向のみ		◆ 鉄/GF: 1.7 ◆ アルミ/GF: 2.1
- タイプ III 金属ライナー (アルミ) 繊維補強: フルラップ		◆ アルミ/GF: 2.3
- タイプ IV プラスチックライナー 繊維補強: フルラップ		◆ 樹脂/CF/GF: 4.0

圧力容器

- 圧力容器用途は炭素繊維の基本物性（引張強度）を最大限に活用できる用途
- 2014年の圧力容器用途での炭素繊維の消費量は欧米を中心に4,500T
- 天然ガス自動車開発加速や中小ガス田からの近中距離陸上運搬用コンポジットタンク需要が増加



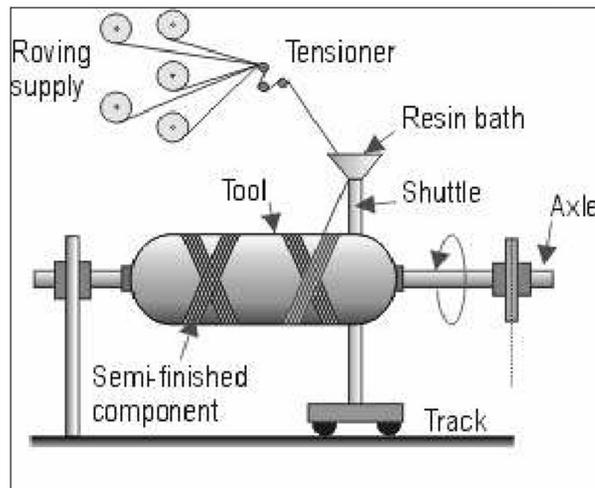
容量

圧力

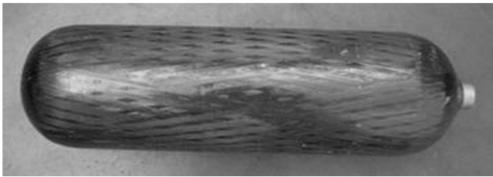
	Service Pressure, MPa					
	10	20	30	40	50	60
2 liter	ハンドヘルド 酸素呼吸器 SCBA					
9 liter						
30 liter	天然ガス車 passenger car bus truck bulk transportation					
400 liter	燃料電池車用水素タンク portable device passenger car Bus Truck Bulk transportation Stationary storage					

圧力容器の製造工程とその評価

フィラメントワインディング法



バーストテスト



MITSUBISHI RAYON

THE KAITEKI COMPANY
Mitsubishi Chemical Group
CFポレン

炭素繊維のリサイクル

CFリサイクルの歴史

1. 2000年以前

- 1) 炭素繊維協会CFRP廃材埋立て推奨
- 2) 高炉でCFRP廃材処理可能確認

2. 2000年以降

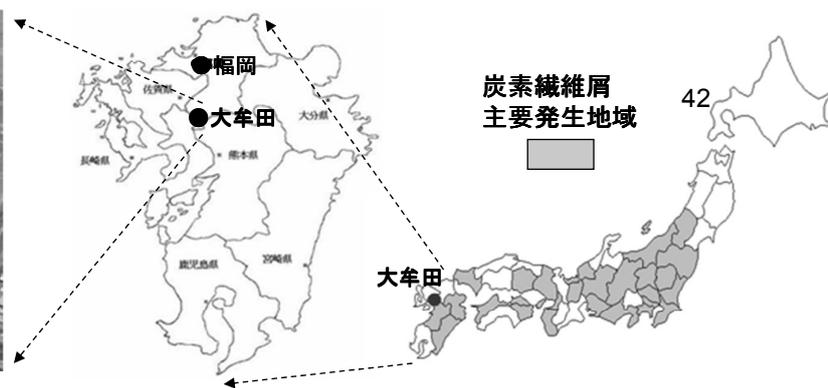
マテリアルリサイクルの検討開始

- ・熱分解、化学分解、超臨界分解⇒熱分解が主流
- ・米国AFRA、欧州PAMELA等リサイクルコンソーシアム
- ・炭素繊維協会(2008年) パイロットプラント建設

3. 2015~

- 1) 炭素繊維協会パイロットプラント検討終了→各社独自の検討へ

リサイクル実証プラント レイアウト



設置場所 : 福岡県大牟田市
敷地面積 : 7,500m²
工場面積 : 1,000m²
処理能力 : 700トン/年

リサイクルCFの適用例

