

ピッチ系炭素繊維の現状と将来

三菱樹脂株式会社

先端素材事業部 事業部長 深川 敏弘

1. はじめに

炭素繊維が商品化されてから約半世紀が過ぎた。現在、炭素繊維はゴルフシャフト等のスポーツ用品や、ロール、ロボットハンド等の産業機械部品、民間航空機の主翼や胴体等の一次構造材、プロペラシャフトやブレーキ材等の自動車部品、断熱材、ガasket等の工業部材等々幅広い分野で使用されており、身近な素材としてよく知られるようになった。

炭素繊維はその物性面から、強度、弾性率といった力学的特性に優れる高機能炭素繊維（HP CF）と、力学的特性を主目的としない汎用炭素繊維（GP CF）に分類され、繊維形態からは、連続繊維と短繊維に分類される。また、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（図1参照）。

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た GP CF 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 HP CF が製造できることが見いだされ、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 HP CF の工業化に成功した。

2011年2月段階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6社である。中国の Anshan Sinocarb Carbon Fibers 社は、同社のホームページによると2004年に設立され、現在、断熱材向け等を中心に等方性ピッチ系炭素繊維を製造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	1000	メソフェーズ	HP・連続繊維
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	HP・連続繊維
Cytec Engineered Materials	米国	230	メソフェーズ	HP・連続繊維
クレハ	福島県	1450	等方性	GP・短繊維
大阪ガスケミカル	大阪府	600	等方性	GP・短繊維
Anshan Sinocarb Carbon Fibers	中国	200 (HP 情報)	等方性	GP・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紡糸ピッチを紡糸し、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違いにより両者は区別される。一般的に、等方性ピッチからはGP CFが、メソフェーズピッチからはHP CFが製造される。

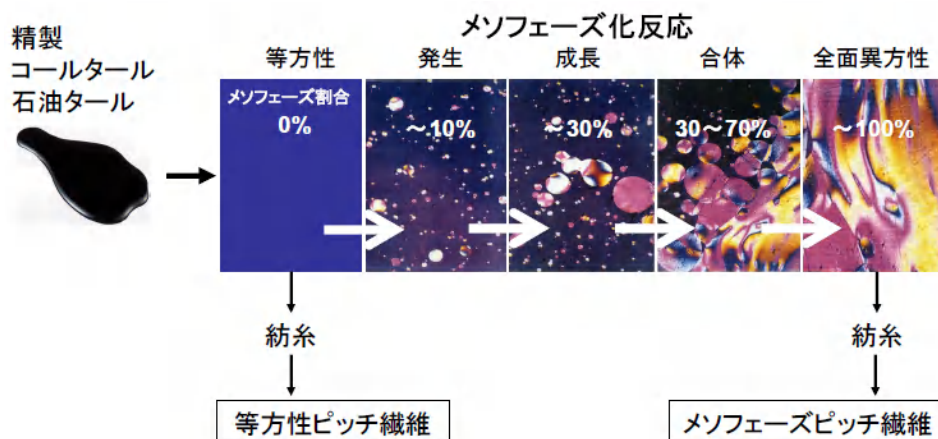


図1 メソフェーズ化反応過程の偏光顕微鏡観察結果

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、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。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、近年の太陽電池の発展を支えている。



図 2.3 炭素繊維ミルドとブレーキパッド¹⁾



図 4.5 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 6、図 7 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。

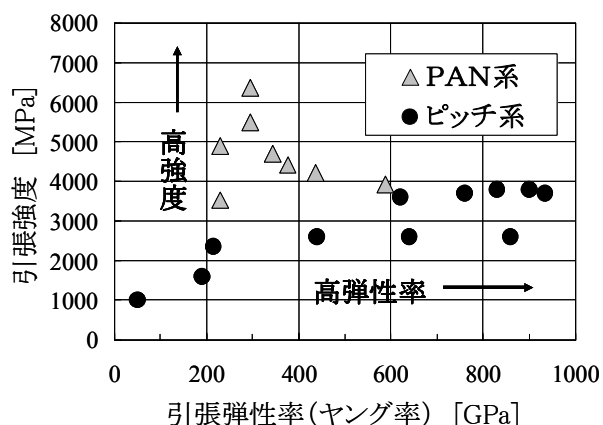


図 6 引張弾性率と引張強度の関係

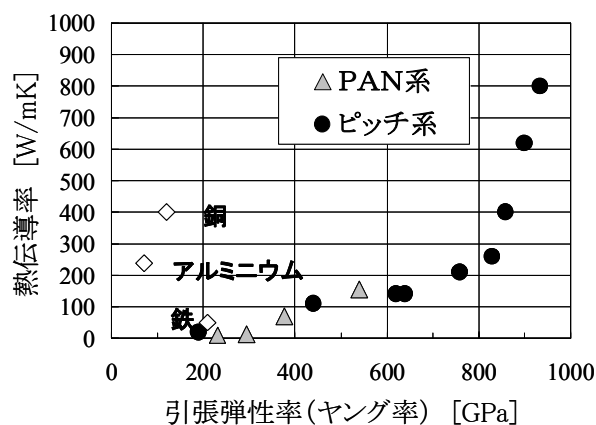


図 7 引張弾性率と熱伝導率の関係

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 8、9 に示す。炭素繊維の直径は 7~10 μm で、髪の毛の約 1/10 の太さである。

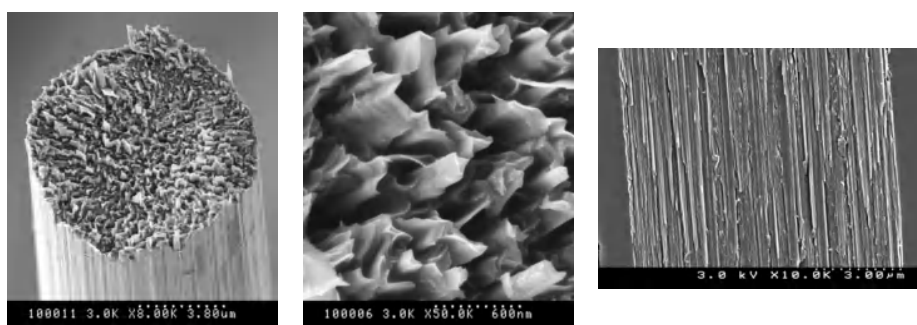


図 8 ピッチ系炭素繊維 SEM 写真（左：横断面、中央：横断面拡大、右：縦断面）

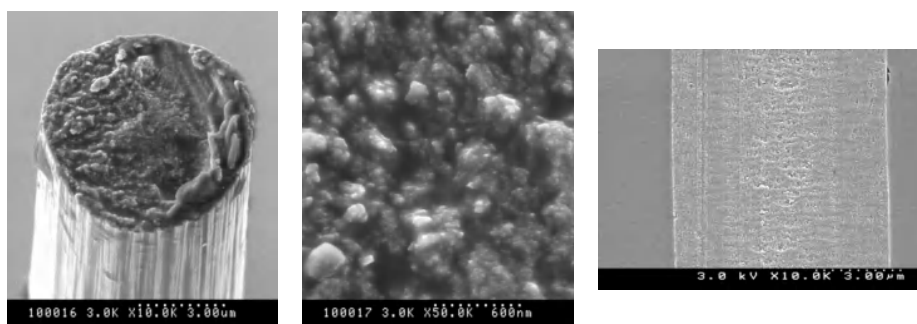


図 9 PAN 系炭素繊維 SEM 写真（左：横断面、中央：横断面拡大、右：縦断面）

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]	1020 ⁴⁾	935
熱伝導率 [W/mK]	1950 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10に示す。ピッチ系CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics:炭素繊維強化樹脂複合材)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。

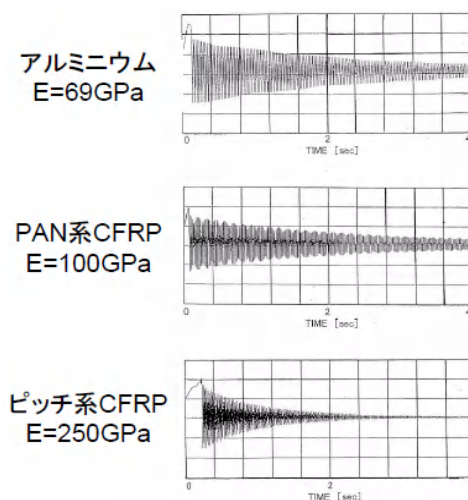


図10 各種材料の振動減衰挙動

(1) ロボットハンド

図 11 は第 10 世代ガラス基板（概略面積 $2.8\text{m} \times 3.1\text{m}$ ）搬送用ロボットの一例である。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 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。



（安川電機様のご厚意による）



図 11 第 10 世代ガラス基板搬送ロボット 図 12 $\phi 340 \times 9000\text{mmL}$ スリッターロール

(2) 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（LCD）を構成する各種機能フィルム製造、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⁷⁾。図 12 は面長 9m のフィルムスリッター用ロールである。本ロールを搭載したマシンは、広幅フィルムにとっては超高速である 800m/min を超える運転スピードを達成している。

2009 年には $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の高温下においても、室温でのロール精度と同等の精度を示すカーボンロールの量産が実現した⁸⁾。鉄やアルミでできた金属ロールは高温雰囲気で使用するとロール基材が熱膨張を起こしてロール精度が低下することが一般的であったが、開発されたロールは 4.3 で後述する「高温雰囲気下でも熱変形が生じない」という CFRP の特徴により、その熱変形問題を克服している。これら高性能カーボンロールは、これからの成長が見込まれるフレキシブル・ディスプレイや、フレキシブル太陽電池、フレキシブル・チップ等に代表されるプリンテッド・エレクトロニクスの実現に不可欠な技術である「ロール・ツー・ロール方式」による製造技術の確立に大いに貢献するものと期待される。

(3) プロペラシャフト

「地球環境に優しい」をキャッチフレーズに CO₂ 排出削減、省エネを目的に自動車の燃費向上が盛んに検討されている。車体重量の軽量化もその解決策の一つであり、CFRP の自動車部品への採用が進んでいる。

ピッチ系炭素繊維を使用したプロペラシャフトを図 13 に示す。鉄製に比べて重量は半減し、かつ固有振動数が高いため、安定高速運転を可能にしている。



(Courtesy of Crompton Technology Group)

図 13 CFRP プロペラシャフト

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 14 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⁹⁾。この材料は J R 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 15) として活躍している。

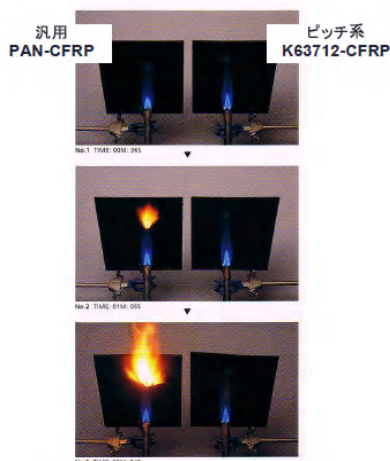


図 14 CFRP 板燃焼試験結果

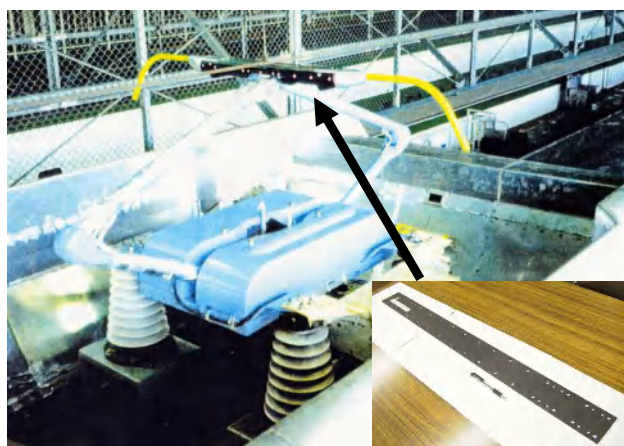


図 15 パンタグラフ フナタイ

(2) 放熱部材

IC や LED 等、近年の高密度化、高性能化に伴い、小さいながらも発熱が大きな電子部品が多く出現し、その除熱、いわゆる熱管理 (Thermal Management) がますます重要になってきている。例えば、狭い筐体の中のわずかなスペースに熱の流路を作る等、熱伝導が良く、かつ成形性に優れた材料が要求される。

図 16 は各種材料の基板 (120mm 角×厚さ 0.8mm) の上に LED を搭載し、25°C 雰囲気下、500mA で連続通電した時の各基板の放熱性能を観察した結果である。ピッチ系炭素繊維を

使用した基板：CFRP(PITCH)は、SUS304 よりも良好でアルミ(5052)基板に近い放熱性能を示すことが分かる¹⁰⁾。最下段のGFRP（ガラス繊維強化プラスチック）基板は徐熱が出来ず、過昇温となって実験を中断せざるを得なかった。軽量で賦形性に富むCFRP放熱材はLED電球の放熱板、ボディや電気自動車のバッテリーケース等への展開が期待されている。

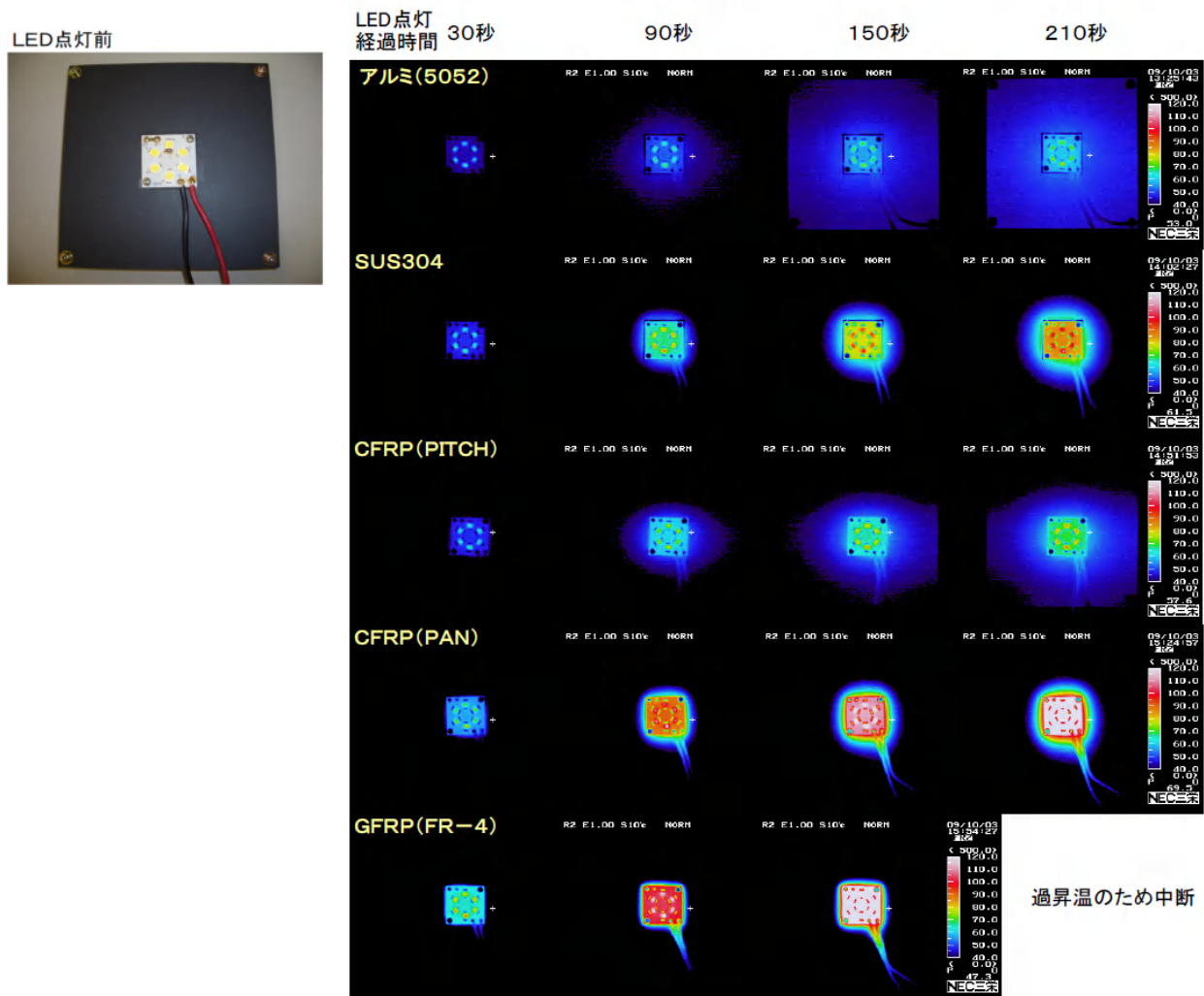


図 16 各種材料の放熱性能評価結果（熱源：LED）

(3) 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。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。



図 17 カーボンブレーキ（ディスク&パッド）

走っている車を止める時にはブレーキをかける。それは、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出来、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出来る。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。

(4) セラミックカーボンブレーキ

レースの世界で長年使用されてきたカーボンブレーキであるが、最近、高級スポーツカー等に搭載されて一般市場に出始めてきた。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カーボンブレーキ（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。

このセラミックカーボンブレーキの補強繊維としての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。

- 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されてしまうとブレーキディスクの強度が低下する。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セラミックカーボンブレーキを製造することが出来る。
- 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 18) 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 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。

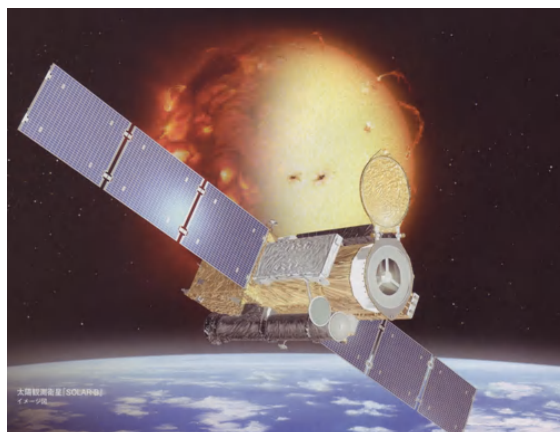


図 18 太陽観測衛星ひので¹¹⁾

(2) 大型電波望遠鏡

2011年完成予定のALMAプロジェクト（南米チリの中奥に直径12mの大型電波望遠鏡約80台を設置し、深宇宙を探索する米・欧・日の国際共同プロジェクト）において大型電波望遠鏡のアンテナ主構造材としてピッチ系炭素繊維が採用されている。望遠鏡のプロトタイプを図19に示す。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は、今までにない遠い宇宙空間の解明に大きな役割を果たすと期待されている。



図19 電波望遠鏡

(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。

4.4. 電磁波シールド特性

ピッチ系炭素繊維は今まで記してきた強化材、放熱材としての役割と共に、電磁波シールド特性を有しており、最近、期待が集まっている。

自動車駆動源のハイブリッド化、電氣化が進行する中で、車両構造材の軽量化が必須となってきた。その為に金属材料の樹脂材料への変換が図られているが、その過程で電磁波シールド性能をどうやって付与するかが大きな課題となることが出てきている。例えば、従来のアルミでは問題にならなかったパワーデバイス周りなど、電磁波ノイズのシールドが必須な部材の場合、通常の樹脂や複合材では新たな対策が必要となる。しかし、ピッチ系の短繊維系CFRTP（Carbon Fiber Reinforced Thermo Plastics：炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材）は電磁波シールド特性にも優れており、このような心配なく部材の樹脂化を進めることが出来る。

ピッチ系CFRTP（ダイアリードK6371T不織布ベース、Vf約50%）を含めた各種材料の電界シールド特性、磁界シールド特性の測定結果（KEC法）を図20、21に示す。ピッチ系CFRTPは銅メッシュやSUSメッシュより優れた電磁波シールド特性を有しており、金属部材の代替に適した樹脂材料であると考えられる¹⁰。

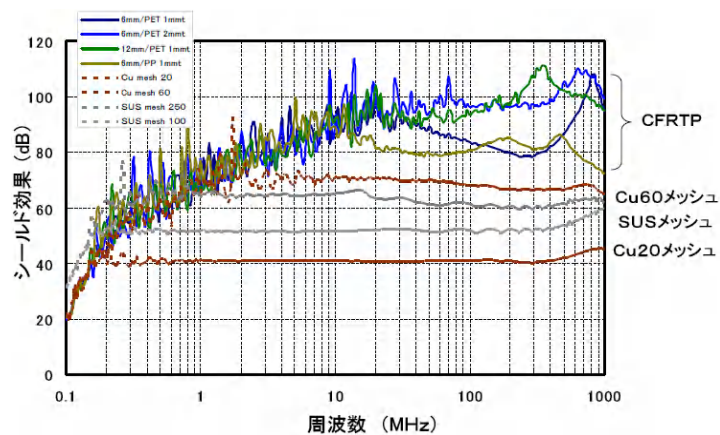


図 20 各種材料の電界シールド特性

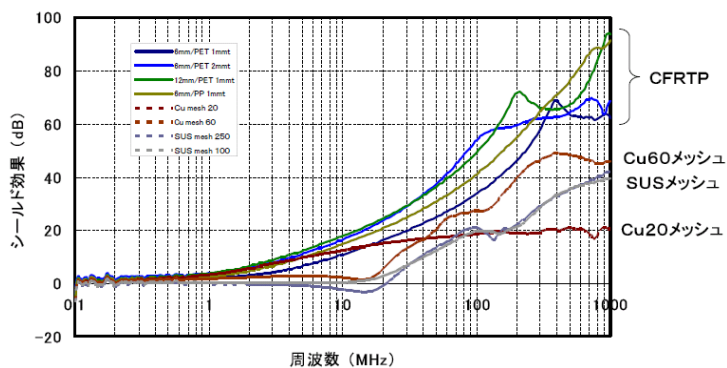


図 21 各種材料の磁場シールド特性

5. 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、及びその特徴を活かしたいくつかのコンポジット（CFRP）製品について紹介してきた。これから先も他の材料に無い特徴を活かして、社会に役立ち、必要とされる炭素繊維製品、コンポジット製品を開発・提供し、金属代替からプラスチック代替までの広い範囲をカバーすることができる『汎用機能性材料』として広く社会に貢献していきたい。

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, 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) 葎谷明彦: コンバーテック, Vol.34, No.7, 117 (2006)
- 8) 三菱樹脂ホームページ: www.mpi.co.jp/info/423/index.html
- 9) 中越明: ポリファイル, Vol.3, No.379, 51 (1995)
- 10) 村山英樹: 「EV・HEV 車に向けた材料・部品の放熱・冷却・耐熱技術」(株)情報機構 p84-95 (2010)
- 11) 写真提供: 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)