

ピッチ系炭素繊維の現状と将来

日本グラファイトファイバー株式会社
 広畑工場 取締役工場長 荒井 豊

1. はじめに

1959 年に 大阪工業試験所の進藤先生が発明¹⁾ した P A N 系炭素繊維は半世紀を経た現在でも日本が最も優れた品質と生産量を誇っている。一方、ピッチ系炭素繊維も 1963 年に群馬大学の大谷先生の発明²⁾ をもとに 1970 年に呉羽化学工業(株) (現(株)クレハ) で世界初の汎用ピッチ系炭素繊維の工業化がなされた。1975 年に米国 Union Carbide 社 (現在は Cytec Engineered Materials) によって高強度、高弾性率を特徴とした高性能ピッチ系炭素繊維の工業化が^{3), 4)} 実施された。1980 年台に入り国内で高性能ピッチ系炭素繊維の開発ブームがあり、一時期は 20 数社が参入したものの工業化までのハードルが高くその多くが企業化を断念した。このため現在は表 1 に示すメーカーがピッチ系炭素繊維を供給しているが、ここでも日本が品質、生産量ともに世界の中で席巻している。

表 1 ピッチ系炭素繊維の公称生産能力

メーカー	公称生産能力 トン/年	原料系	繊維形態
三菱樹脂(株)	1 0 0 0	メソフェーズピッチ	連続繊維
日本グラファイトファイバー(株)	1 8 0	メソフェーズ/等方性ピッチ	連続繊維
Cytec Engineered Materials	2 3 0	メソフェーズピッチ	連続繊維
(株)クレハ	1 4 5 0	等方性ピッチ	短繊維
大阪ガスケミカル(株)	6 0 0	等方性ピッチ	短繊維

P A N 系炭素繊維と同じような歴史的を歩むピッチ系炭素繊維ではあるが、その生産量は P A N 系に比べ 1/10 以下であり、その発展も紆余曲折がある。図 1 は国内に於けるこの 15 年間での公称生産能力の推移⁵⁾ であるが、2003 年に(株)ペトカの事業撤退により一時期生産能力は半減する。その後生産能力は順調に拡大したものの、リーマンショック以降生産能力は頭打ちになっている。

1998 年から(株)ペトカがその生産量を急激に拡大しているが、これは同社が Li イオン二次電池用負極材として用途を開拓したためで、Li イオン二次電池の需要拡大とともに生産能力を拡大した。しかしながら次第に価格面で競合材料に対する優位性を失い事業撤退に至る。ほぼ同時期に米国 CONOCO 社が年産 3600 トン能力

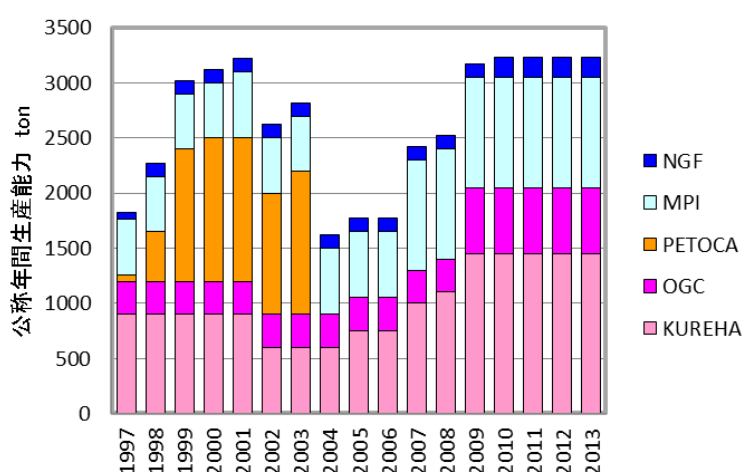


図 1 公称生産能力の推移

の短繊維製造プラントを建設したものの、その後まもなく事業撤退するなど紆余曲折の年となった。2004 年頃より半導体や太陽電池用シリコン製造に不可欠な断熱材用途、あるいは FPD 製造装置用構造材などの需要拡大により、生産能力を順次拡大させていくが、最近はこれら分野の過剰供給体質により量的拡大が制約されている状況にある。

以下ではピッチ系炭素繊維の種類や分類、構造などを紹介し、現状の応用分野を紹介するとともに将来の期待を論じる。

2. ピッチ系炭素繊維の分類と構造⁶⁾

ピッチ系炭素繊維は大きく分けて 2 種類の出発原料がある。図 2 に示すように黒鉛構造の発達しない等方性ピッチ由来の炭素繊維があり、これらは一般的に汎用グレードと呼ばれる。一方、高温焼成で黒鉛構造が発達するメソフェーズピッチ由来の炭素繊維は、高強度、高弾性率のものとなり、高性能ピッチ系炭素繊維と呼ばれる。

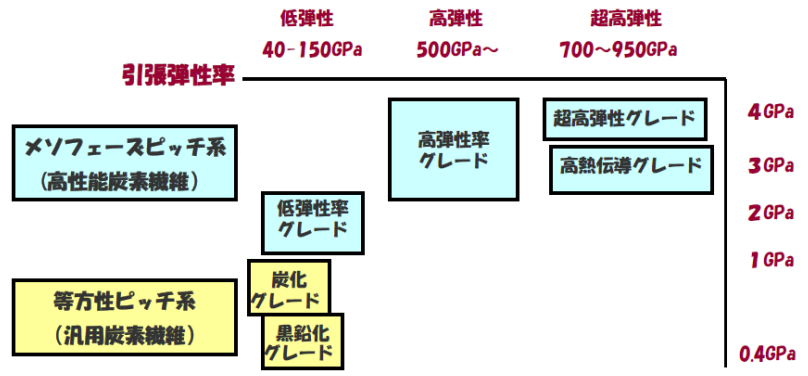


図 2 ピッチ系炭素繊維の分類

ピッチ系炭素繊維では連続繊維を工

業的に生産することが難しいため、PAN 系炭素繊維にはない短繊維としての形態が存在する。一方、連続繊維の工業化は短繊維法よりも困難なものの、PAN 系炭素繊維と同様に 2 次加工性に優れる等の理由で応用分野は広い。図 3 に PAN 系炭素繊維と日本グラファイトファイバー（以下 NGF と略す）製ピッチ系炭素繊維の弾性率－強度の関係図を示したが、ピッチ系炭素繊維の最大の特徴は原料ピッチの性状を調整することで PAN 系炭素繊維では得られない幅広い弾性率グレードが存在し、50 GPa~900 GPa を超える範囲の弾性率を種々作り分けられることである。また、それぞれの弾性率領域で PAN 系炭素繊維には無い機能を備えており、構造部材用途以外での機能性材料としての応用がある。

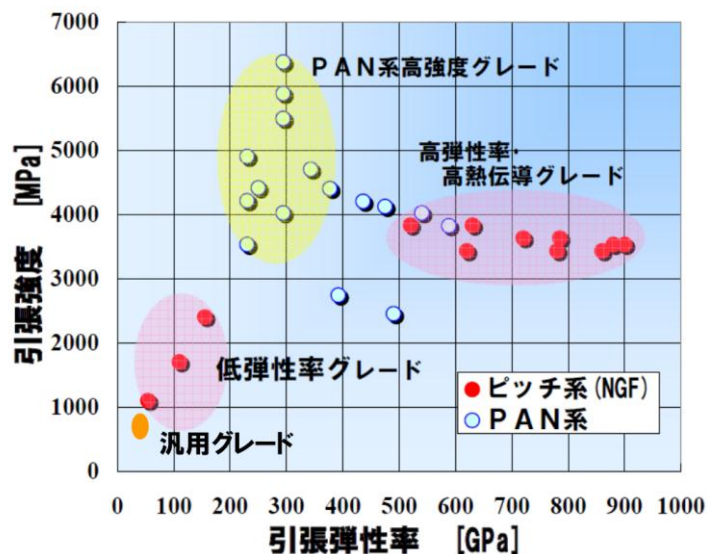


図 3 各種炭素繊維の弾性率と強度

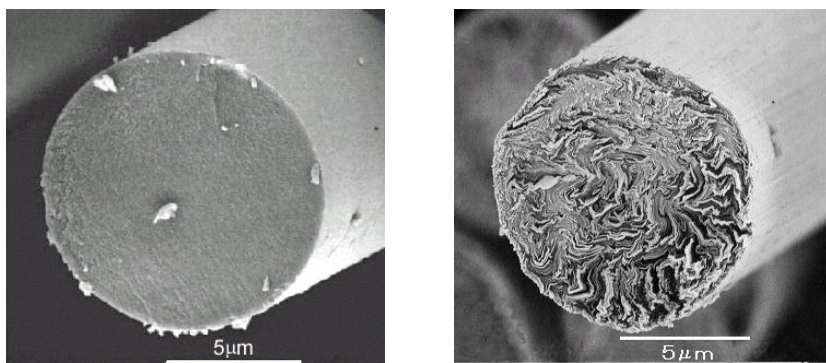


図4 繊維横断面の走査型顕微鏡写真

(左=等方性ピッチ由来 右=メソフェーズピッチ由来)

図4に炭素繊維の横断面を示したが原料により炭素繊維の横断面は大きく異なる。図5の透過型電子顕微鏡でもメソフェーズピッチ由来の炭素繊維は繊維軸方向に規則正しく黒鉛網面が発達しており、一方等方性ピッチ由来のものは構造が乱れており配向もランダムである。

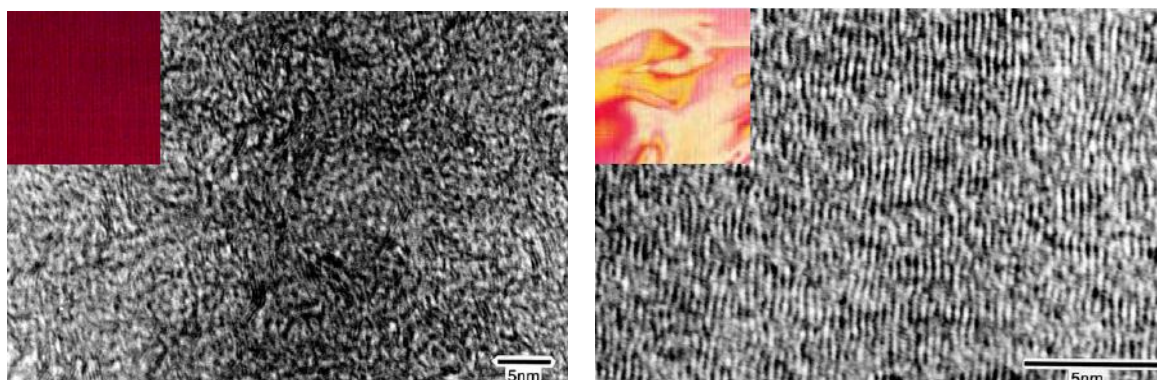


図5 繊維軸方向断面の格子像 (左=等方性ピッチ由来、右=メソフェーズピッチ由来)

各写真の左上部は出発原料の偏光顕微鏡写真

この構造の違いにより炭素繊維の物性を可変させることが可能となる。メソフェーズピッチの分子構造や繊維製造過程での黒鉛結晶成長を制御することで、例えば図6に示すように圧縮強度の改善も可能となる。

汎用グレードあるいはNGF製低弾性炭素繊維は等方性ピッチを原料としており、黒鉛化処理を行っても黒鉛結晶は殆ど成長しない。このため、メソフェーズピッチを原料とする高弾性率、高強度の炭素繊維とはその基本的特性は大きく異なり、弾性率、強度、熱伝導率の値は低く、熱膨張率も正の値となり、PAN系も含めた一般的な炭素繊維の特徴とは大きく異なるものが得られる。

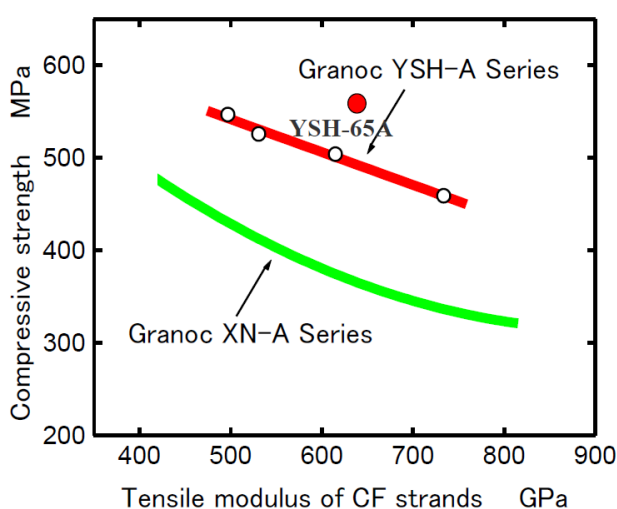


図6 圧縮強度の改善

XN-A:従来型

YSH-A: 2世代型 YSH-65A : 3世代型

3. ピッチ系炭素繊維の特徴と用途展開

3. 1. 汎用炭素繊維ならびに低弾性率炭素繊維

ピッチ系炭素繊維のうち等方性ピッチを原料とする弾性率が 50GPa 程度の汎用炭素繊維は主に短繊維の形態で製造される。これらはフェルトや成型断熱材などに加工され、あるいはチョップやミルドとして各種マトリックスのフィラーとして使用される。チョップやミルドは各種マトリックスの力学特性、導電性、耐熱性、耐腐食性あるいは耐摩耗性の改善に用いられ、特に摺動部材用フィラーとして確固たる地位を築いている。また、フェルトなどは断熱材や軽量クッション材、吸音材に用いられ、特に成型断熱材はシリコンウェハや太陽電池用ポリシリコンの製造に欠かせない素材として広く使われている。

一方NGFで製造する連続繊維低弾性率炭素繊維は炭素繊維を含む一般的強化繊維と異なり表2に示すように圧縮破壊歪みが大きい。一般的に強化繊維は引張強度が極めて高いものの、圧縮強度は弱く、特に有機系強化繊維この傾向がさらに強くなる。低弾性率炭素繊維の圧縮破壊歪みは引張破断歪みより大きく、曲げ破壊が生じる部材の圧縮側に低弾性率炭素繊維を配置することで、部材全体の破壊荷重を向上させることが可能となる。特に引張強度に優れるPAN系炭素繊維と組み合わせることにより、衝撃強度ならびに破壊吸収エネルギーを増大させることが可能である。現在、この特性を応用しゴルフシャフトの先端補強やラケットの性能改善に適用されている。

表2 低弾性率炭素繊維および他強化繊維の性状

			NGF 低弾性率グレード			PAN-CF	G F	アラミド
			XN-05	XN-10	XN-15	230GPa	T-glass	Kevlar49
繊維特性	引張強度	MPa	1100	1700	2400	4900	4600	3400
	引張弾性率	GPa	54	110	155	230	83	130
	伸び	%	2.0	1.7	1.6	2.1	5.5	---
	密度	g/cm ³	1.65	1.70	1.85	1.80	2.49	---
複合材特性	0度引張	強度	640	1050	1400	2800	1900	1380
		弾性率	34	72	93	137	49	76
		破断歪	1.8	1.5	1.4	1.8	3.9	---
	0度圧縮	強度	870	1070	1150	1400	970	276
		弾性率	32	64	85	129	55	---
		破壊歪	2.9	2.1	1.8	1.4	1.8	---
	圧縮/引張強度比		1.36	1.09	0.79	0.50	0.51	0.20

複合材特性の値は Vf60%、マトリックスはエポキシ樹脂

3. 2. 高弾性率、高熱伝導率炭素繊維

メソフェーズピッチを原料とするピッチ系炭素繊維は繊維軸方向に高い熱伝導率と弾性率を容易に得られることが最大の特徴である。図7に示すように熱伝導率は銅の2倍以上のものが上市されている。ピッチ系炭素繊維の良好な熱伝導性を利用し、電子機器などの放熱特性改善の他に、鉄道

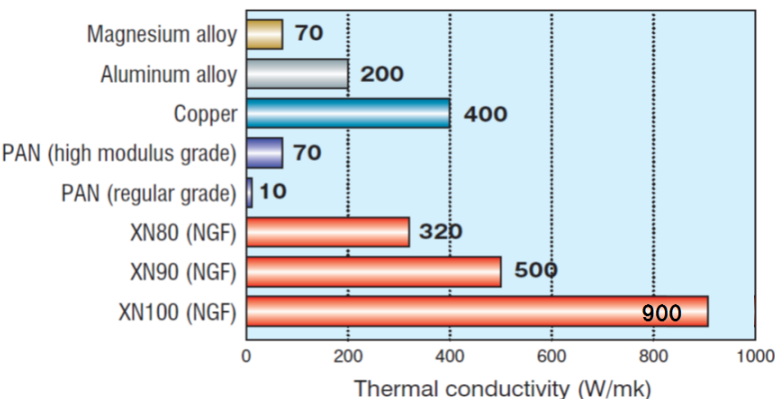


図7 各種素材の熱伝導率

車両用CFRPの不燃性改善にも用いられる。表3に各種CFRPの不燃性を示したが、ピッチ系炭素繊維(XN-60、弾性率630GPa、熱伝導率180W/mK)を用いることで、パネルの熱伝導性が向上し不燃性が向上する。また、より薄物のパネルでも不燃性が得られるが、これはピッチ系の炭素繊維が良熱伝導体であることからパネルの局部過熱が妨げられることによる。このCFRPパネルはN700系新幹線のパンタグラフ風防や車輪カバーに採用されている。

表3 日本鉄道車輛機械技術協会不燃認定

CFRPパネル構成	パネル厚み mm	評価結果 (認定番号)
表層1層目 XN-60 配置	1.5	不燃(14-660K)
表層2層目 XN-60 配置	2.0	不燃(14-603K)
PAN系CFのみ	2.4	極難燃(14-602K)

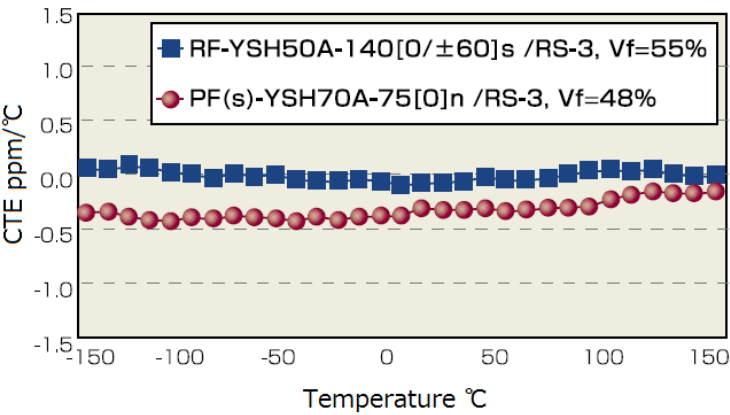


図8 織物積層板のCTE温度依存性



図9 低熱膨張率スピンドルシャフト⁷⁾

図8には2軸織物CFRP材の熱膨張係数の温度依存性を示すが、使用する炭素繊維の種類、積層構成、繊維含有量などを調整することで広い温度領域でゼロ膨張率を達成することができる。

図9にはXN-80(弾性率780GPa 熱伝導率320W/mK)をスチール製スピンドルと組み合わせることで長手方向の熱膨張率を制御した応用例を示した。

また、ピッチ系炭素繊維は他の高弾性材料に比べ著しく振動減衰性が良好である。

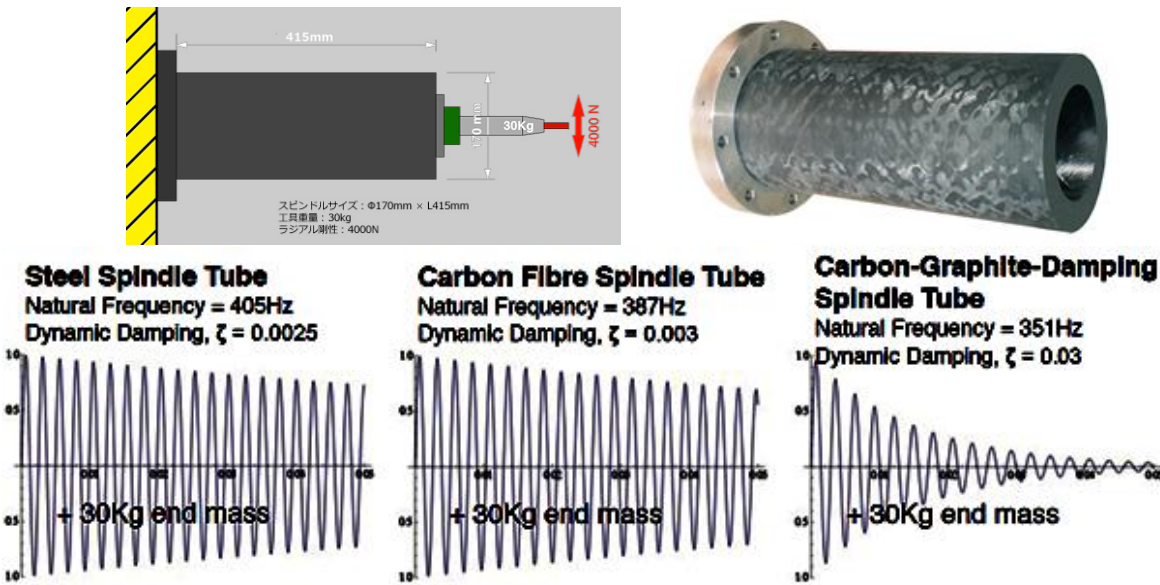


図10 各種スピンドルハウジングの振動減衰特性⁷⁾

図10にはスピンドルハウジングに鉄、PAN系炭素繊維ならびにピッチ系炭素繊維によるCFRPを用いた際の振動減衰特性を示した。高剛性なピッチ系炭素繊維の適用で、振動減衰性は良好になりました、ねじれ剛性も向上することで各種工作機械の精度向上に寄与することができる。

また、軽量で高剛性という特徴から各種コンポジットロールや搬送用ビーム、ロボットアームなどに適用可能であり、剛性が鉄と同等あるいはそれ以上でありながら、重量は1/2~1/4となり各種生産ラインでの高精度化、高速化、大型化に加え、システム全体での省エネルギーが可能になる。

3. 3. コンクリート、鋼構造インフラへの適用

昨今、高度成長期に建設したコンクリート製橋梁やトンネル構造物あるいは鋼構造インフラの老朽化が叫ばれ、これの老朽対策は喫緊の課題となっている。新設による老朽建造物の代替は現在日本のおかれている経済環境ではかなり困難であり、既存構造物に対する補修や補強による寿命延長が現実的な解と思われる。

ピッチ系炭素繊維は高弾性率なものがPAN系炭素繊維より容易に製造することが可能であり、CFRPとした状態で鉄と同等あるいはそれ以上の剛性を発揮することが可能であり、鉄を多用するコンクリート構造物や鋼構造物への親和性は高い。図11に示すような高弾性ピッチ系炭素繊維をストランド状CFRPとしこれを簾状のシートにしたCFRPストランドシート⁸⁾が開発されている。これは従来にない高剛性シートで少ない工期で剛性補強が可能となる。

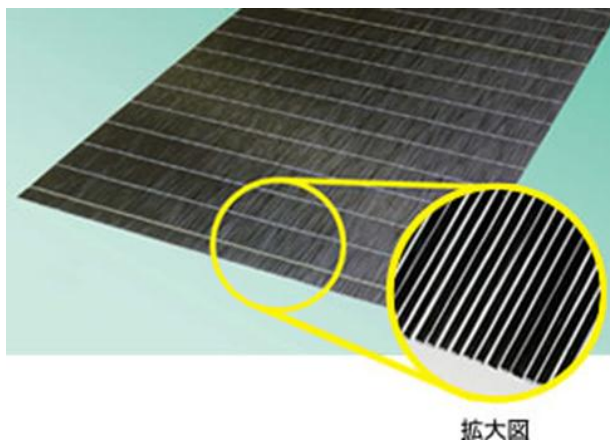


図11 CFRPストランドシート



図12 CFRPストランドシートによる橋梁鉄鋼部材の補修例(左補修前、右補修後)

図12は栃木県道本城橋の補修実施例であるがコンクリート接合部に於ける鋼材腐食に対しストランドシートを用いて補修した例である。この工法はCFRPプレートに比べ端部での剪断応力を緩和する積層設計が可能であること、鋼構造物やコンクリート構造物との接合面積を大きく取れることから接着性が良好で、短工期で剛性確保ができるのが特徴である。重機が不要で狭い場所でも補修工事が実施でき、また基材であるストランドが専用工場にて製造されているため、従来の炭素繊維シートと異なり現場施工での品質バラツキが少ないことも大きな特徴である。

3. 4. 細径ピッチ系炭素繊維

ピッチ系炭素繊維は高弾性率であることが一つの特徴であるが、高弾性であるがため、伸びが少なく剛直となり、その取り扱いが難しくなる。NGFではこの問題を解決するための一手段として図13に示す単糸の断面積を従来の半分とした細径繊維を提供している。従来繊維径のものはXNタイプ、細径のものはYSあるいはYSHタイプと称している。

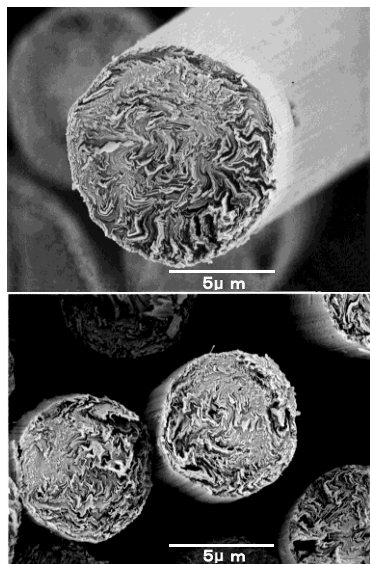


図13 細径炭素繊維
上：通常径(XN) 下：細径(YSH)

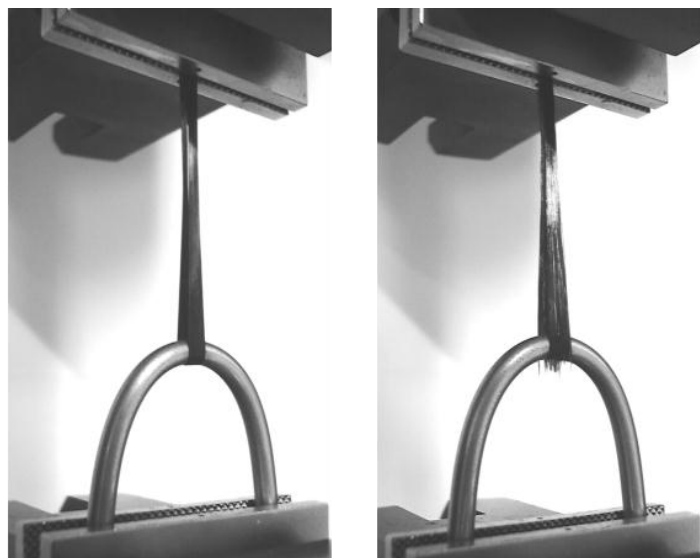


図14 クリップ試験によるハンドリング試験⁹⁾
左：YS-90A(荷重 98N) 右：従来高弾性繊維(荷重 1N)

図14に示すように従来の高弾性率炭素繊維はクリップで繊維が折れてしまうが、細径化によりクリップでの繊維折れが回避されハンドリング性が向上する。これにより超高弾性率でありながら薄物の織物が製織可能となる。この織物は図15に示すような人工衛星用アンテナリフレクターなどに数多く使用されている。

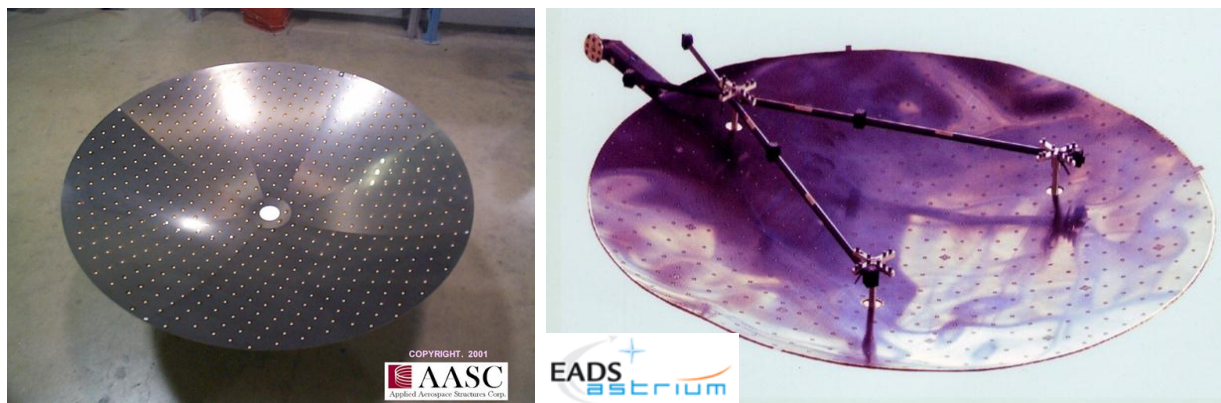


図15 NGF製CF織物を用いたアンテナリフレクター(左：2軸織物、右：3軸織物使用)

また、繊維単糸径の細径化によって炭素繊維強度は向上し、またより薄目付で低樹脂含量のプリプレグが製造可能になる。加えてプリプレグのハンドリング性も向上することなどから、強度の発現が安定的に要求される自転車フレームや軽量ゴルフシャフトのバイアス層などにも用いられるケースが最近増えてきている。

図 1 6 には YSH-60A (弾性率 630GPa) プリプレグを使用した自転車フレームを示したが、高弾性ピッチ系プリプレグの採用によりフレーム重量を 675g まで軽量化できた一例である¹⁰⁾。



図 1 6 フレームに YSH-60A を用いた自転車
(Cervelo R5ca)

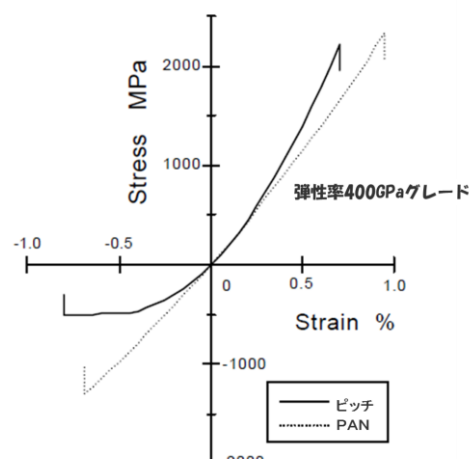


図 1 7 S-S カーブの非線形性

ピッチ系炭素繊維では高弾性率のものがPAN系炭素繊維より安価に提供可能であるが、圧縮強度が高弾性率領域でかなり低いという欠点がある。図 1 7 に示すようにピッチ系炭素繊維は圧縮側で荷重-歪み (S-S) カーブに強い非線形性があり、理想的状況で圧縮を加えると破壊することなくPAN系炭素繊維の圧縮破壊歪みまで歪ませることが可能である。この特性を利用しPAN系炭素繊維とピッチ系炭素繊維を交互に配置した、表 4 に示すハイブリッドプリプレグがNGFから提供されている。同等弾性率のPAN系高弾性プリプレグより安価で、圧縮や曲げ強度はピッチ系単体プリプレグより改善される。このプリプレグを使用したCFRPは振動減衰性がピッチ系高弾性率グレードを使用したものと同等となり、これらの特性により例えばゴルフシャフトなどに応用すると振動減衰特性の影響で打感が良好なシャフトが提供可能となる。

表 4 各種ハイブリッドプリプレグ

Type	繊維種	品名	F. A. W g/m ²	RC Wt%
HB-55	YSH-70A/PAN	E5526B/D-07H/10H	75, 100	30, 35
HB-50	YSH-60A/PAN	E5026B/C/D-07H/10H/12H	75, 100, 125	30, 32, 35
HB-45	XN-50/PAN	E4526E-12H	125	28

4. おわりに

炭素繊維はPAN系を中心にこの数年急激に生産量を伸ばしてきており、今後も飛躍的に需要を増やすものと考えられる。ピッチ系炭素繊維は残念ながらその生産規模は小さく、自動車などの大量用途への展開は相当ハードルが高いと思われる。しかしながら汎用ピッチ系炭素繊維は半導体分野や太陽電池製造ラインに欠かせない素材として認知されているし、高性能ピッチ系炭素繊維は、弾性率、熱伝導率など他の素材では得られない極限的性能を誇る材料である。

今回ハイブリッドプリプレグという形でPAN系とピッチ系炭素繊維双方の長所を活かした用

途を紹介したが、汎用ピッチ系炭素繊維でも、PAN系炭素繊維との複合紡績によるハイブリッドヤーンが提案されている¹¹⁾。このようにPAN系炭素繊維の特性を補完する形で、ピッチ系炭素繊維を拡大させていく方向は今後ますます重要になると考えられる。

また、生産規模がまだ小さく、価格面で必ずしも市場要求に応えられていない問題はあるものの、以前に比べれば低価格化がすすんでいるのも事実である。高剛性でかつ軽量、しかも熱伝導性や電磁波シールド性など、機能性材料としての特質も備えていることから、ピッチ系炭素繊維は軽量化、省エネルギー化に適した材料であり、今後もますます地球環境の改善に貢献できるものと確信している。

ピッチ系炭素繊維は今年で生まれて半世紀を経たが、未だに極めて魅力的で奥行き深い材料であると自負している。

今後も需要家の期待に答えられるよう業界を挙げて品質の改善や用途の拡大に向け鋭意努力する所存である。

引用文献

- 1) 日本特許出願公告 昭 37-4405 1962 年 6 月 13 日 (1959 年 9 月 7 日出願)
- 2) 日本特許出願公告 昭 41-15728 1966 年 9 月 5 日 (1963 年 11 月 1 日出願)
- 3) Singer, L. S. : Carbon. 16 (6) , 409 (1978)
- 4) U. S. Patent 4005183 1977 Jan. 25
- 5) 複合材セミナー予稿集 第 10 回 (1997 年) ~ 第 25 回 (2012 年)
- 6) 荒井豊, Tanso No. 24115-20 (2010)
- 7) 福田交易株式会社ホームページ
<http://www.fukudaco.co.jp/topics/newitem/COMPOTECH.html>
- 8) 新日鉄住金マテリアルズ株式会社、コンポジット社ホームページ
<http://www.nck.nsmat.co.jp/construction/st/index.html>
- 9) Kiuchi, N., Ozawa, K., Komami, T., Katoh, O., Arai, Y., Watanabe, T and Iwai, S.
: 30th Int SAMPE Tech. Conf. 1998
- 10) Blach, S. : Composites Technology p46 Feb. 2011
- 11) 渋谷幸広 : 第 25 回複合材料セミナー予稿集 p9 2012