

# 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材料事業部 CF材料開発センター 所長 馬淵昭弘

## 1 はじめに

1959年のPAN系炭素繊維の発明の4年後である1963年に、ピッチ系炭素繊維は、群馬大学の菅野教授によってリグニンを原料とした研究をしている際に発明された<sup>1)</sup>。

ピッチ系炭素繊維の工業化であるが、等方性ピッチ系炭素繊維は1970年に呉羽化学工業(株) (現、(株)クレハ)にて、異方性ピッチ系炭素繊維は1974年にUnion Carbide社 (現、Cytec Engineered Materials)にてそれぞれ最初に実施された。

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が相次ぎ、一時は20社以上が参入したが、工業化のハードルが高く、商業生産企業数は、2003年以降は表1に示す5社だけが残っているのが現状である。この表には記載していないが、中国でも、鞍山塞諾達炭素繊維及び山西宏特煤化工鞍山で100t/y規模の等方性ピッチ系炭素繊維を製造ラインがあり、工業化を目指している。

表1 ピッチ系炭素繊維の生産能力と特徴

メーカー	公称生産能力 トン/年	原料系		繊維形態
		出発原料	光学的特性	
(株)クレハ	1450	石油系	等方性	短繊維
大阪ガスケミカル(株)	600	石炭系	等方性	短繊維
三菱樹脂(株)	1000	石炭系	異方性	長繊維
日本グラファイトファイバー(株)	180	石炭系	異方性/等方性	長繊維
Cytec Engineered Materials	230	石油系	異方性	長繊維

ピッチ系炭素繊維といっても、原料の改質・熱処理の違いにより、結晶構造を異方性から等方性まで幅広く変化させることができる。そのため、異方性ピッチ系炭素繊維と等方性ピッチ系炭素繊維の特長も異なる。特に、強度・弾性率や熱伝導率については全く異なる性質を示す。

異方性ピッチ系炭素繊維は、軽量・高剛性、高熱伝導、低熱膨張といった特長を生かした種々のCFRP製品へと適用範囲を拡大している。

また、等方性ピッチ系炭素繊維は、自立性・成形性に優れた成形断熱材がシリコン結晶成長炉をはじめとする高温炉用断熱材とした用途に主として使用されている一方、耐摩耗性・自己潤滑性に優れるミルドモクラッチ、ブレーキ用途に多用されている。

## 2 ピッチ系炭素繊維の製造方法と特徴

### 2.1 紡糸ピッチ

異方性ピッチ系炭素繊維と等方性ピッチ系炭素繊維は、元の原料ピッチは同じであり、コールタールピッチや石油ピッチが出発原料であるが、原料ピッチの改質や熱処理の過程が異なる。

原料ピッチから等方性ピッチへの改質は、熱重合時に黒鉛結晶構造が発達しないように、酸素架橋を導入する等の工夫をしている。得られた等方性ピッチを偏光顕微鏡で観察すると、無秩序で光学的に等方性（偏光を示さない）を示す。

一方、原料ピッチから異方性ピッチへの改質は、等方性ピッチよりも高温で長時間の熱処理することで、メソフェーズ化反応を進行させていき、メソフェーズ小球体の生成・合体を経て、全体が異方性へと変化させる。得られた異方性ピッチ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。このことから、異方性ピッチは、メソフェーズピッチとも呼ばれる。

### 2.2 紡糸

異方性ピッチ系炭素繊維では、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ゲンス法がある。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では、繊維が切れても、そのまま紡糸する短繊維紡糸法が採用されている。紡糸した繊維を一括で集綿して、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。

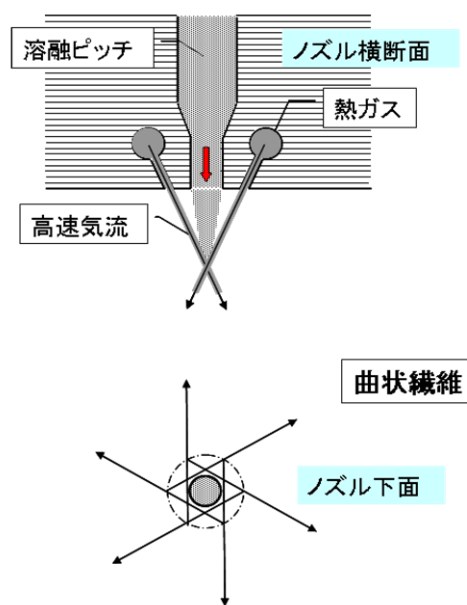


図1 渦流法の概念図

クレハでは、遠心力を利用して紡糸する遠心法を採用しているのに対し、大阪ガスケミカルでは、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採用している（図1参照）。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。大阪ガスケミカルの炭素繊維のみが唯一、曲状の炭素繊維である。曲状であるからこそ、カーディング機を用いた解繊ができ、薄いウェブを形成することができる。そのウェブを幾重にも重ねた上でニードリングパンチすることにより、非常に均質なフェルトが得られる。

### 3 異方性ピッチ系炭素繊維の特徴と用途例

異方性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、熱処理した紡糸ピッチを紡糸過程で黒鉛結晶を繊維軸方向に規則正しく並ぶように成長させた炭素繊維である。この黒鉛結晶の広がり異方性ピッチ系炭素繊維の最大の特徴である高弾性率（高剛性）・高熱伝導率・極低熱膨張係数といった物性を発現している。



（安川電機様のご厚意による）

図2 第10世代 LCDガラス基板搬送ロボット

#### 3.1 軽量・高剛性

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。

##### ・ ロボットハンド

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いため、振動減衰特性に優れた部品を作ることが



図3  $\Phi 340 \times 9000\text{mmL}$  カーボンロール

できる。この特性を利用して、第10世代LCDガラス基板搬送用ロボットとして使われ

ている（図2）<sup>2)</sup>。

- 工業用ロール

フィルム、印刷用、不織布用といった産業用途で、“カーボンロール”と呼ばれる工業用ロールが広く使用されるようになっている（図3）<sup>3)</sup>。鉄同程度の剛性で、重量が1/2～1/3と軽量であるため作業性がよく、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り、かつ高い固有振動数により安定高速運転を実現している。自動車のCO<sub>2</sub>排出削減、省エネを目的とした燃費向上策として採用が進んでいる。

### 3.2 高熱伝導率

結晶中の原子（格子）の振動により熱は伝わるが、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、繊維軸方向の熱伝導は著しく高い。異方性ピッチ系炭素繊維には、800W/m・Kといった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。

- 鉄道車両部品

CFRP製品は熱伝導率が高く、発生した炎からの熱を素早く逃がすことができるので、着火しない不燃部品である。パンタグラフのフナタイなどに使用されている。

- 放熱部材

発熱量が増加している電子部品（LEDやIC等）の放熱部材としてCFRP製品が適用されている。放熱特性としては、ステンレスよりも優れており、アルミ基板に匹敵する性能を有している。

- カーボンブレーキ

カーボンブレーキは、フェノール樹脂をマトリックスとしたCFRPを炭化・緻密化したC/C製品である（図4）<sup>4)</sup>。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。

- セラミックカーボンブレーキ

カーボンブレーキのマトリックスの一部をセラミック化することで耐久性の向上や性能の安定化が図られており、先のカーボンブレーキと区別されている。補強用炭素繊維自体はSiC化されにくいので高い強度



図4 カーボンブレーキ

を維持でき、かつ摩耗量が低いという特徴を有する。

### 3.3 ゼロ熱膨張

軽量・高弾性率、高熱伝導の特徴に加えて、熱膨張がほとんどない（金属材料の 1/100）という特長があるため、精度の要求される種々の分野で期待されている。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。

図5に示したように、太陽観測衛星“ひので”の望遠鏡レンズを支えるパイプに採用されている<sup>5)</sup>。



©Akihiro Ikeshita / JAXA

図5 太陽観測衛星“ひので”

#### ・ 大型電波望遠鏡

異方性ピッチ系炭素繊維のもつ高剛性や低熱膨張という特長が活かされ、大型電波望遠鏡のアンテナ主構造材として採用されており、天体観測の超高精度化を実現している。

#### ・ 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。高精度の加工機械、測定機器、定盤などに採用されている。

## 4 等方性ピッチ系炭素繊維の特徴を活かした製品群と用途例

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

この多機能性を有する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。

以下において、大阪ガスケミカルの炭素繊維「ドナカーボ®」を原料とした製品群で、等方性ピッチ系炭素繊維の用途例を説明する<sup>6-8)</sup>。図6は、ドナカーボの原料から製品までの体系図であり、石炭系ピッチを原料として得られるマット（原綿）を出発物質として、製造されている。

#### 4.1 ドナカーボ・フェルト (図7)

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ドに比べ、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が、ドナカーボ原系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

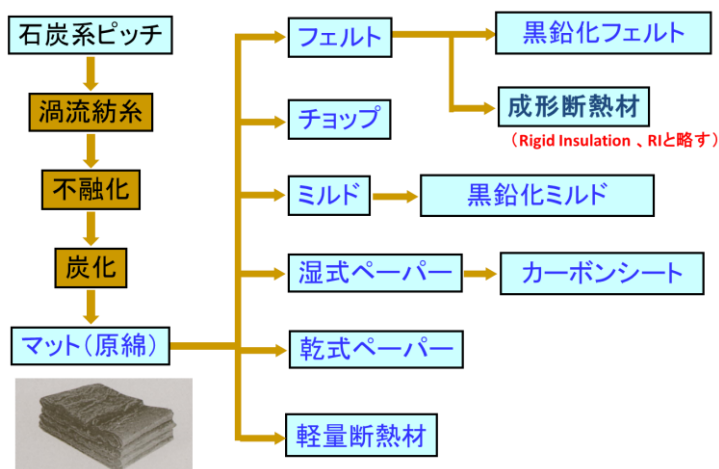


図6 ドナカーボ製品体系



図7 ドナカーボ・フェルト

#### 4.2 ドナカーボ成形断熱材 (RI ; Rigid Insulation の略) (図8)

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社だけである。

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の貼り付け等)を行なう。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では使用できない極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。

また、ドナカーボは、標準品でも純度が高いことも特徴の1つである。すなわち、ハロゲン化処理等の高純度化処理をしなくても、灰分は20ppm程度と高純度である。さらに、高温で熱処理することにより、5ppm程度の純度にすることも可能である。

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。

- ・ サファイアやSiC結晶成長炉
- ・ 太陽電池用シリコン結晶成長炉
- ・ カーボン、セラミック、超硬金属等の焼結炉



図8 ドナカーボ成形断熱材



図9 ドナカーボ・ペーパー

- ・ 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（図9）

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まれ易く、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

#### 4.4 ドナカーボ・カーボンシート（図10）

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るとよい。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約2倍のガス透過性を示す。

#### 4.5 ドナカーボ軽量断熱材（図11）

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/cc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。



図10 ドナカーボ・カーボンシート



#### 4.6 ドナカーボ・チョップ (図 12)

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



図11 ドナカーボ軽量断熱材

#### 4.7 ドナカーボ・ミルド (図 13)

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。



図12 ドナカーボ・チョップ

- ・ 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。最近では、導電床への需要が増えてきている。
- ・ 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。

## 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用途が好調な時期を支えてきた。

等方性ピッチ系炭素繊維に関しては、太陽電池市場の浮き沈みが大きく、市場予測が困難である。そのため、太陽電池以外の用途、例えばサ

ファイアやSiC結晶成長炉用や各種熱処理炉用の成形断熱材の開発を進めていく必要がある。昨今の電気代の値上げという観点からも、断熱性能の向上を要望されるお客さまが多くなってきている。断熱性能を向上させることで、断熱材の厚みを変えなければ、炉の運転時の電力消費量を10～30%低減できることがわかっている。また、消費電力はそのままよいというお客さまに対しては、断熱材の厚みを薄くして炉内を拡大することにより製品を大型化して歩留まり向上を提案することも可能である。

炭素繊維は「エコフレンドリーな地球の実現」には必要不可欠な材料として大いに期待されており、PAN系炭素繊維の拡大とともに、多種多様な用途に展開可能なピッチ系炭素繊維の市場も間違いなく拡大していくものと考えている。そのためにも、この炭素繊維という日本独自の技術をさらに発展させていくことにより、「グローバルな経済成長」に資するべく、今後も精進していききたいと思います。



図13 ドナカーボ・ミルド

## 参考文献

- 1) 特公昭 41-15728 (1963年11月1日出願)
- 2) 写真提供 (図2): 三菱樹脂株式会社 (株式会社安川電機様のご厚意による)
- 3) 写真提供 (図3): 三菱樹脂株式会社
- 4) 写真提供 (図4): 三菱樹脂株式会社
- 5) 写真提供 (図5): 三菱樹脂株式会社 (©Akihiro Ikeshita / JAXA)
- 6) 奥田健二 「第23回複合材料セミナー要旨集」 p9-18, 2010年2月19日 コクヨホール
- 7) 馬淵昭弘 JETI Vol. 60, No. 13 p163-165.
- 8) 曾我部敏明 「第1回CPC研究会要旨集」, 2013年5月17日 連合会館  
(研究報告書「炭素材料の研究開発動向2014」は2014年3月末に発刊予定)