

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

技術部長 岸本 宏一

1. はじめに

PAN系炭素繊維は、1959年、大阪工業技術試験所の進藤昭男博士が発明した¹⁾。開発から半世紀を経て、航空機、自動車、風力発電、圧力容器と適用範囲を広げ、更なる市場拡大が期待されている。一方、ピッチ系炭素繊維は、1963年に群馬大学の太谷杉郎教授が発明²⁾、1970年には世界初の汎用ピッチ系炭素繊維の工業化が呉羽化学工業（株）（現（株）クレハ）によってなされた。1975年、米国Union Carbide社（現Cytec Engineered Materials）によって高強度、高弾性率を特徴とする高性能ピッチ系炭素繊維の工業化がなされた^{3) 4)}。1980年代において日本国内で、20社を超える企業が高性能ピッチ系炭素繊維の開発に着手したものの、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。また、中国においては数社が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
三菱ケミカル（株）	1,000	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）	180	メソフェーズ/等方性ピッチ	連続繊維
Cytec Engineered Materials	230	メソフェーズピッチ	連続繊維
（株）クレハ	1,450	等方性ピッチ	短繊維
大阪ガスケミカル（株）	600	等方性ピッチ	短繊維

ピッチ系炭素繊維の開発はPAN系炭素繊維と同様の歩みであったが、現在の生産量はPAN系炭素繊維の1/10以下である。図1に国内におけるピッチ系炭素繊維の公称生産能力の推移⁵⁾を示す。1998年から（株）ペトカの生産能力が急激に拡大した。これは同社がLiイオン電池用負極材として用途開拓を進め、生産能力を拡大したためである。しかし、次第に価格面での優位性を失い2003年に事業撤退に至った。2004年頃から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製造装置用構造部

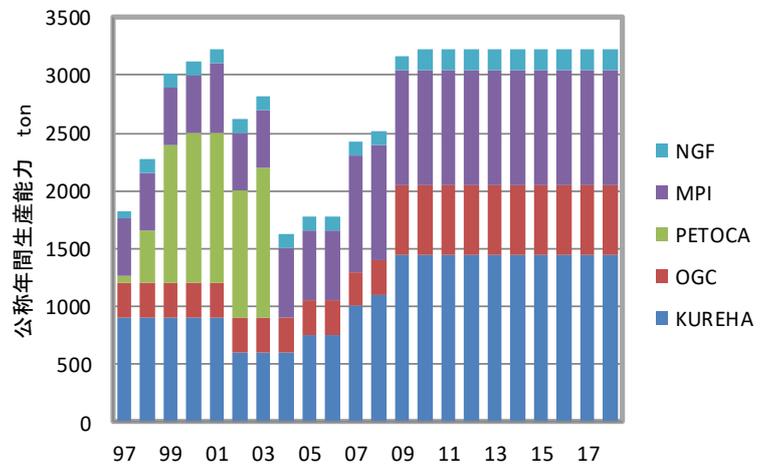


図1 公称生産能力の推移

材等の需要拡大により、各メーカーは順次生産能力を拡大させた。しかし、リーマンショック以降、これらの分野の需要減退もあり、生産能力は横這い状態である。

以下では、ピッチ系炭素繊維の分類、構造などを説明した後、現状の適用分野を紹介するとともに将来の期待について述べる。

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出発原料により2種類に大別される(図2)。等方性ピッチ由来の炭素繊維は一般的に汎用グレードと呼ばれる。一方、メソフェーズピッチ由来の炭素繊維は高温焼成で黒鉛構造が発達し、高強度、高弾性率を発現することから、高性能ピッチ系炭素繊維と呼ばれる。

ピッチ系炭素繊維は連続繊維を工業的に製造することが難しいため、短繊維としての製品形態が存在する。

一方、PAN系炭素繊維と同じ連続繊維の形態は2次加工性に優れ、機械的特性も発現させやすいことから応用範囲が広い。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引張弾性率-引張強度の関係図を示す。ピッチ系炭素繊維は、原料ピッチの調整、焼成条件の制御により50GPa~900GPa超の広範囲な弾性率領域で、様々な品種を作り分けることができ、PAN系炭素繊維にない機能も有しており、構造部材以外の用途へも応用展開されている。

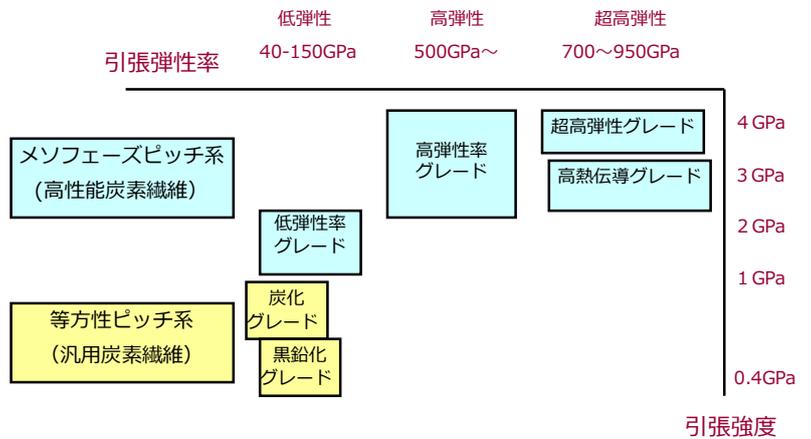


図2 ピッチ系炭素繊維の分類

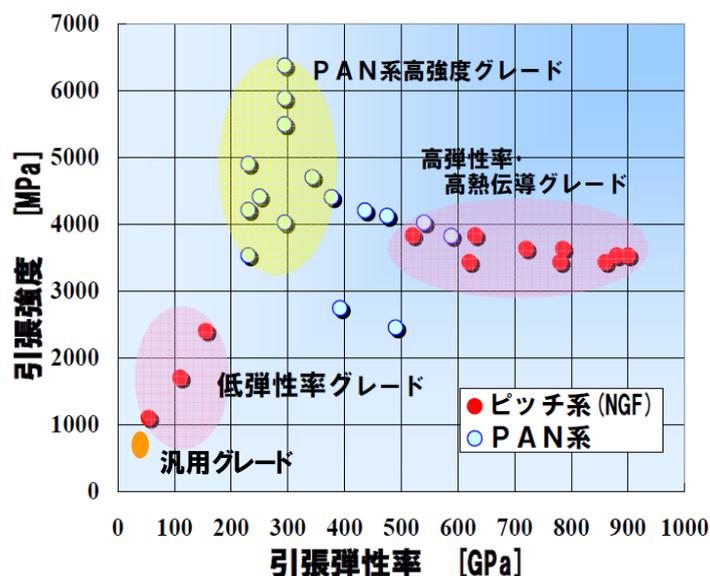


図3 各種炭素繊維の引張弾性率と引張強度

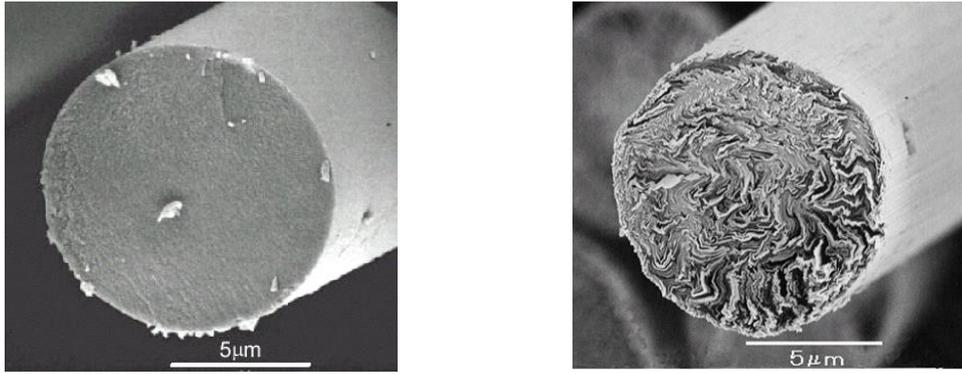


図4 繊維断面の走査型電子顕微鏡写真

左：汎用性グレード（等方性ピッチ由来） 右：高性能グレード（メソフェーズピッチ由来）

図4に炭素繊維の横断面写真を示す。原料ピッチにより炭素繊維断面の様相は大きく異なる。メソフェーズピッチ由来では黒鉛結晶の集合体である面状組織が観察される。図5に透過型電子顕微鏡写真を示す。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層面が発達しているのに対して、等方性ピッチ由来の炭素繊維では明確な構造が観察されない。

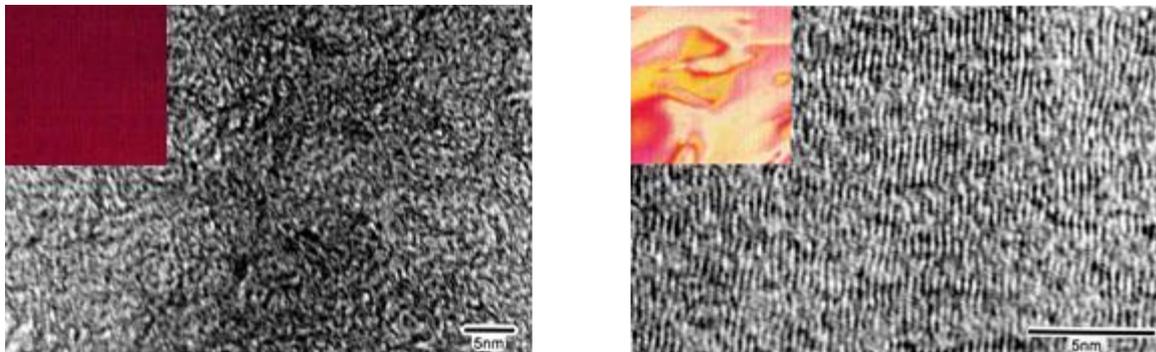


図5 繊維軸断面の透過型電子顕微鏡写真

左：汎用性グレード（等方性ピッチ由来） 右：高性能グレード（メソフェーズピッチ由来）

各写真の左上部は原料ピッチの偏光顕微鏡写真

原料ピッチの分子構造や繊維製造工程での黒鉛結晶成長を最適化することで、炭素繊維の物性を制御することが可能となる。図6に圧縮強度を改善した例を示す。

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、弾性率、強度、熱伝導率の値は低く、熱膨張係数も正の値となり、PAN系炭素繊維およびメソフェーズピッチ由来の高性能グレード炭素繊維の特徴と大きく異なる。

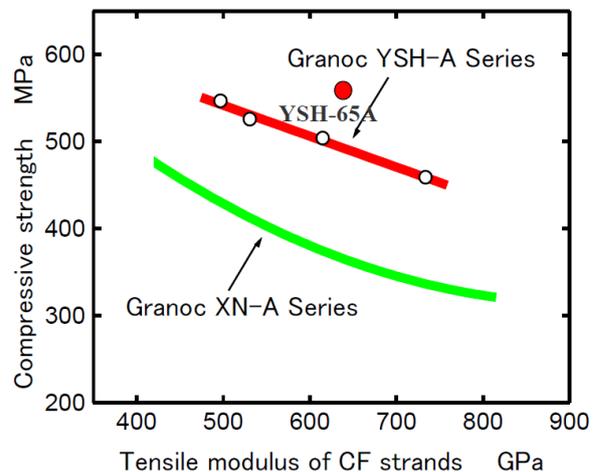


図6 圧縮強度の改善

XN-A：従来型、YSH-A：第2世代、YSH-65A：第3世代

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チョップ、ミルドや、ヤーン、フェルトの形態にて製造される。チョップは耐摩耗性及び自己潤滑性に優れていることから、自動車用のクラッチ、ブレーキに使用されている。また、補強、摺動特性の向上、耐熱性、耐腐食性の改良、導電性の付与などの目的で、PTFE 等の種々なマトリックスへのフィラーとして使用され、摺動部品や、制電部品、導電性床材などに使用されている。ヤーンは燃糸状に加工され、摺動性、耐食性を活かしたグランドパッキン等に使用されている。フェルトは、等方性ピッチ系炭素繊維の熱伝導率が低い特性を活かし、高温炉の断熱材として使用されている。また、吸音、湿度調整、火災時の延焼防止の役割を担った鉄道車両等の吸音断熱材としても使用されている⁷⁾。



図 7 汎用炭素繊維（等方性ピッチ系）の用途例（チョップド、ミルド、ブレーキ、フェルト）⁸⁾

一方、NGF が製造する連続繊維の低弾性繊維は、他の強化繊維と異なり圧縮破壊歪みが大きい（表 2）。一般的に強化繊維は引張強度が極めて高いものの、圧縮強度が低い。それに対して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い。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、部材全体の破壊加重を向上させることが可能になる。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で、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となる。この特性を応用してゴルフシャフトの先端補強に適用されている。

表 2 低弾性率炭素繊維およびその他強化繊維の性状

		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	1.7	1.6	2.1	5.5	---	
	密度 g/cm ³	1.65	1.7	1.85	1.8	2.49	---	
複合材特性	0度引張	強度 MPa	640	1050	1400	2800	1900	1380
		弾性率 Gpa	34	72	93	137	49	76
		破断歪 %	1.8	1.5	1.4	1.8	3.9	---
特性	0度圧縮	強度 MPa	870	1070	1150	1400	970	276
		弾性率 Gpa	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	0.5	0.51	0.2	

複合材料特性の値は V f 60%、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が容易に得られる。図8に示すように、NGFでは熱伝導率が銅の2倍以上のグレードを上市している。

図9にアルミ板と、ピッチ系炭素繊維成形板、PAN系炭素繊維成形板のサーモビューワーによる熱拡散測定結果を示す。ピッチ系炭素繊維成形板はアルミ板とほぼ同等の熱拡散状況を示す。このよう

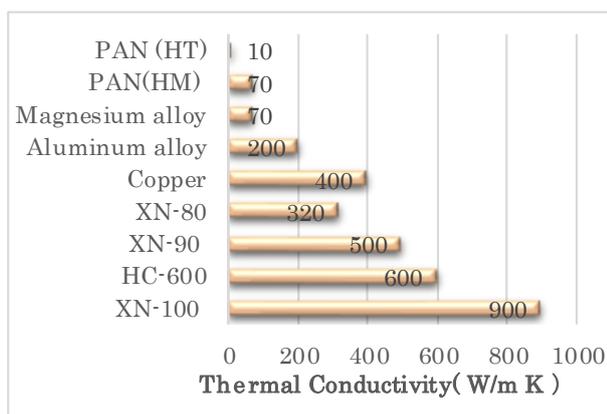


図8 各素材の熱伝導率

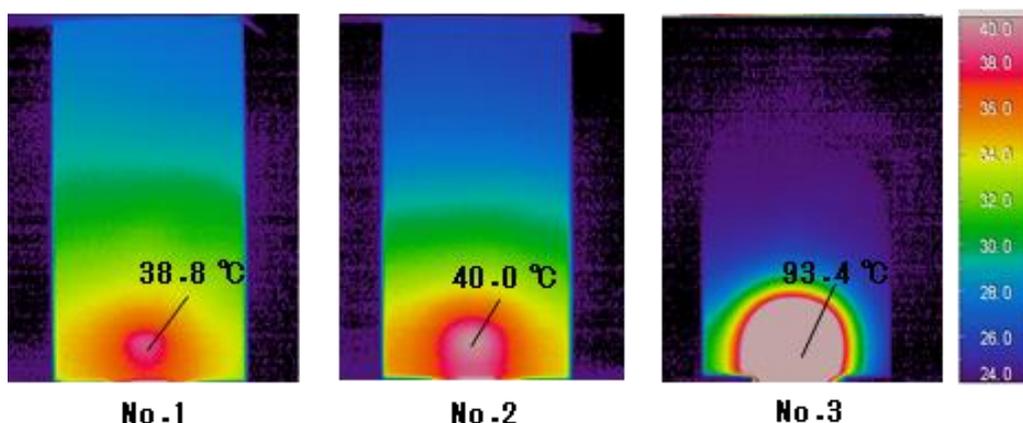


図9 サーモビューワーによる熱拡散測定

No. 1 : Al 板 (0.48mmt)、No. 2 : ピッチ系CFRP (0.44mmt)、No. 3: PAN系CFRP (0.44mmt)

* : サイズ 100mm×50mm、積層構成[0° /90° /90° /0°]

なピッチ系炭素繊維の良好な熱伝導性を利用し、不燃性を改善した CFRP 部材は、鉄道車両用のパネル部品やパンタグラフ部品に採用されている⁹⁾。

メソフェーズピッチ系炭素繊維は、等方性ピッチ系炭素繊維と同様に耐摩耗性及び自己潤滑性に優れていることに加え、高い熱伝導率特性を活かして、カーボンブレーキ、セラミックカーボンブレーキに使用され、摩擦熱をより効率良く逃がすことにより、過酷な条件下でも安定したブレーキ性能を発揮することに貢献している。

近年、第5世代移動通信システム 5G への移行により通信量の増大が予想されており、通信基地局機器、通信サーバー、電子機器の高性能化に伴う、より高度な熱対策（放熱対策）が求められている。自動車に搭載される電子部品も、自動運転化に対応するため電位部品が増大、高性能化しており、熱対策がより重要となっています。これらに対応するため、高い熱伝導率を有するピッチ系炭素繊維のミルドファイバー、チョップドファイバーは、近年電子機器（スマートフォン、通信サーバーなど）向け放熱シートのフィラーに使用されている。

放熱シートはシリコン樹脂などの有機系バインダーに高熱伝導性を有するフィラーを充填し

たシート状の放熱材料であり、発熱体（半導体素子など）と放熱体（ヒートシンク、ヒートパイプなど）との間に挟み、熱を伝播させる TIM（Thermal Interface Material）である。炭素繊維は他のフィラーと異なり、繊維方向に高い熱伝導率を保有しているため、熱伝導特性の必要な方向に繊維を配向させて使用することにより、効果的に熱伝導性能を向上させることが可能である。また、炭素繊維は導電材料であるため、炭素繊維を使用した放熱シートも導電性を有する。この特性を活かしノイズ抑制、電波吸収性能を付加した放熱シートの開発も行われている。

今後は、熱伝導特性に加え、高剛性の特性を活かし、連続繊維をノートパソコン、タブレット PC、スマートフォン等のモバイル端末の筐体補強材としての展開も期待される。

図 10 に 2 軸織物積層板の熱膨張係数の温度依存性を示す。使用する炭素繊維の種類、積層構成、繊維含有率などを調整することで広い温度領域で熱膨張率ゼロを実現することができる。図 11 はスチール製スピンドルに XN-80（弾性率 780GPa、熱伝導率 320W/mK）を複合化させ、長手方向の熱膨張率を制御した例である。

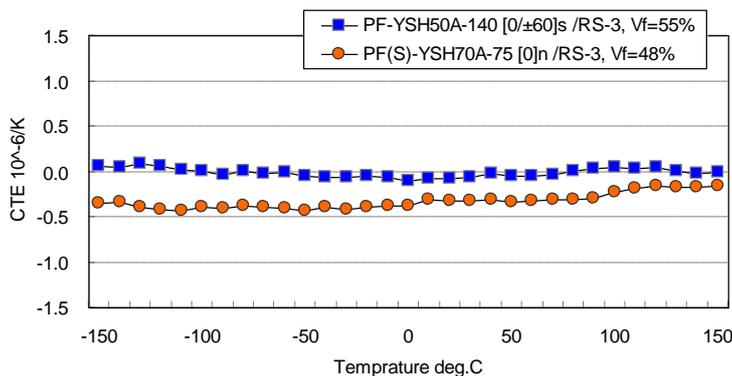


図 10 織物積層板の CTE 温度依存性



図 11 低熱膨張率スピンドルシャフト¹⁰⁾

また、ピッチ系炭素繊維成形体はスチール、アルミそして PAN 系炭素繊維成形体に比べ、振動減衰特性にきわめて優れている。図 12 にピッチ系炭素繊維積層板と PAN 系炭素繊維積層板の振動減衰特性を示す。高剛性ピッチ系炭素繊維を用いることで振動減衰が速くなる。各種工作機械の部材に用いることで、動作精度の向上に寄与することができる。印刷機器や樹脂フィルム製造装置向け搬送ロール、搬送用ビーム、LCD 製造ロボットアーム等を使用され、剛性がスチール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、高精度化、高速化、大型化に加え、駆動系の小型化による省スペース、省エネが可能となる。

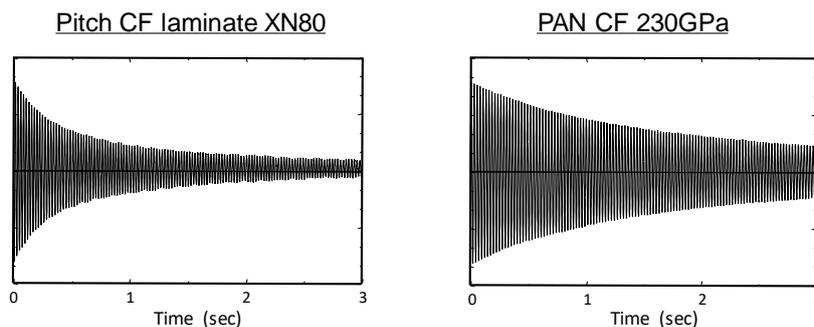


図 12 CFRP 積層板の振動減衰特性



図 13 LCD 製造ロボット

3.3. コンクリート、鋼構造インフラへの適用

高度成長期に建設したコンクリート製橋梁、トンネル構造物あるいは鋼構造物の各種インフラの老朽化が進み、その対策が喫緊の課題となっている。

ピッチ系炭素繊維は PAN 系炭素繊維よりも高弾性率のものを容易に製造することが可能であり、CFRP 成形体の状態でスチールと同等あるいはそれ以上の弾性率を有する。そのため、スチールを多用するコンクリート構造物や鋼構造物への補強が可能である。同用途向けとして高弾性ピッチ系炭素繊維を用いたすだれ状の CFRP シート (FORCA スtrandシート¹¹⁾) が上市されている。この補強シートは、従来の補強シートに比べ高目付けで補強効果が高くかつ、樹脂含浸が容易なことから短工期での補強工事が可能となる。図 15 はコンクリート接合部の鋼材腐食に対してスtrandシート補修、補強した例である。重機が不要で狭い場所でも補修工事が実施でき、また炭素繊維束への樹脂含浸、硬化が専用工場にて確実に実施されているため、従来の炭素繊維シート工法と比べ、現場施工での品質ばらつきが少なくなることも大きな特長である。

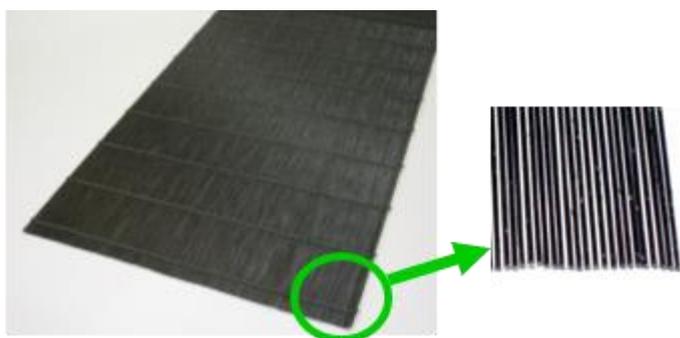


図 14 FORCA スtrandシート



図 15 スtrandシートによる
橋梁鉄鋼部材の補修例
(左：補修前、右：補修後)

3.4. 細径ピッチ系炭素繊維

ピッチ系炭素繊維の特長は高弾性率であることだが、伸びが小さく、剛直となり取り扱いが難しくなる。NGF ではこの問題を解決するために、単糸の断面積を従来の半分とした細径炭素繊維

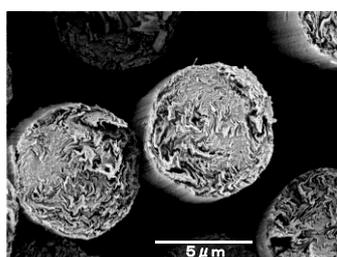
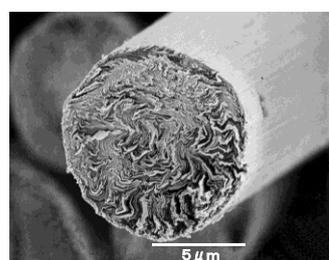


図 16 細径炭素繊維

上：10 μmφ (XN) 下：7 μmφ (YSH)

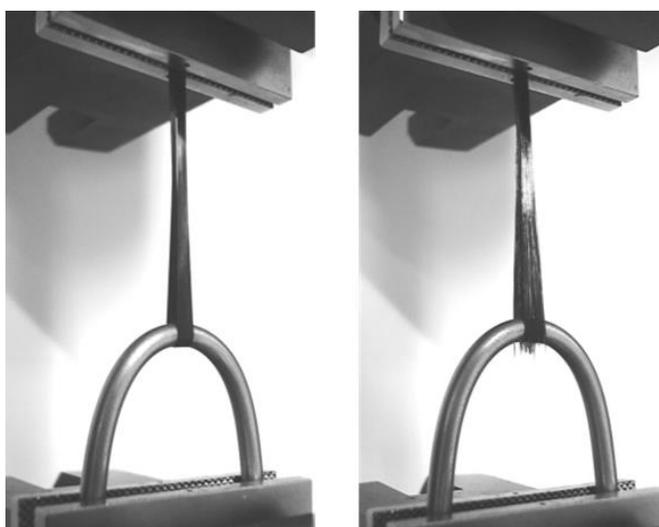


図 17 クリップ試験によるハンドリング性評価¹²⁾

左：YS-90A 右：従来高弾性繊維

を提供している。細径炭素繊維の断面写真を図 16 に示す。従来繊維径 10 μm のものを XN シリーズ、細径 7 μm のものを YS または YSH シリーズと称している。

図 17 にクリップ試験によるハンドリング性評価を示す。従来の高弾性率炭素繊維は折り返し部分で容易に繊維が切断するのに対し、細径化した炭素繊維は折り返し部での繊維切断が起こりににくくなり、ハンドリング性が向上している。細径化により、高弾性率繊維でも織物が製織可能となる。この織物は、図 18 に示す人工衛星用アンテナリフレクター等に使用されている。

また、単糸径の細径化により、炭素繊維強度が向上し、また薄目付けで低樹脂含有率のプリプレグが製造可能となる。加えてプリプレグのハンドリング性も向上することから、安定的な強度発現が求められる自転車フレームや軽量ゴルフシャフトに使用されている。

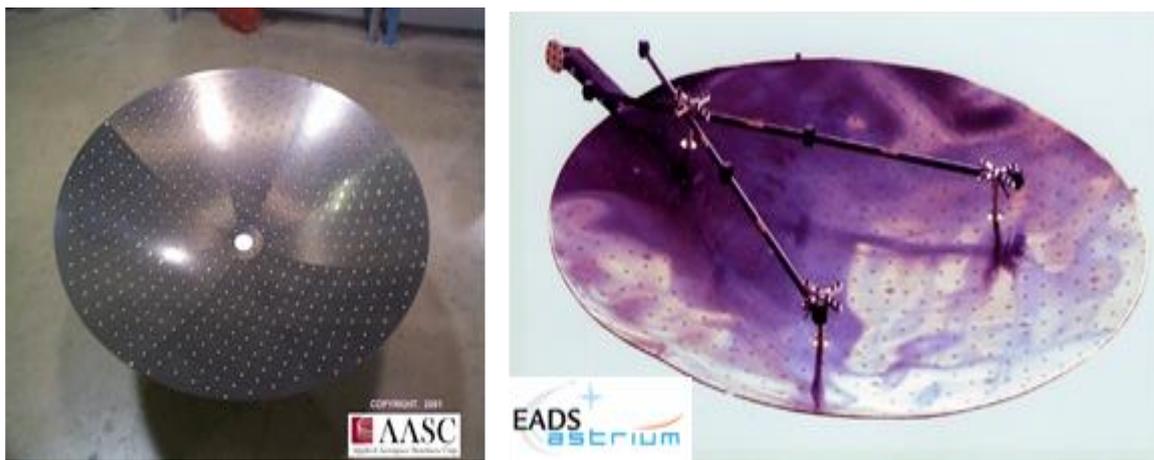


図 18 NGF 製炭素繊維織物を用いたアンテナリフレクター（左：2軸織物、右：3軸織物）

ピッチ系炭素繊維は PAN 系炭素繊維と比較して高弾性率のものが安価に提供できるが一方で、圧縮強度が低いという欠点がある。図 19 にピッチ系炭素繊維と PAN 系炭素繊維の荷重-歪み曲線（S-Sカーブ）を示す。ピッチ系炭素繊維は圧縮領域で非線形性を示し、PAN 系に較べて圧縮強度が低く破壊歪みが大きい。この両者の特性を利用し、ピッチ系炭素繊維と PAN 系炭素繊維を交互に配置したハイブリッドプリプレグを NGF より上市している。同等の弾性率の 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独のプリプレグより改善される。このプリプレグを使用した積層成形体は振動減衰性がピッチ系高弾性グレードを使用したものと同等になる。

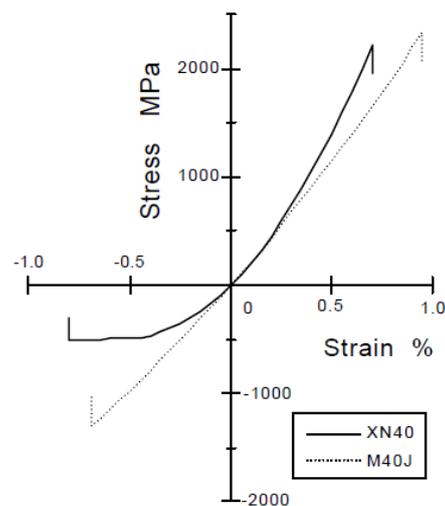


図 19 炭素繊維の S-S カーブ

表3 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%
HB60-80	YS-80A/PAN	E6026B/D-07H/10H	75, 100	30, 35
HB55-70	YSH-70A/PAN	E5526B/D-07H/10H	75, 100	30, 35
HB50-60	YSH-60A/PAN	E5026B/D-07H/10H	75, 100	30, 35

4. おわりに

炭素繊維はPAN系を中心に生産量を伸ばしており、今後も引き続きその需要は増えると予想される。ピッチ系炭素繊維の生産規模は残念ながら小さく、自動車、航空機などへの大量用途への展開はハードルが高い。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広く使用されている。また、高性能ピッチ系炭素繊維は、高弾性率、高熱伝導率、低熱膨張性など、他の素材では得られない物性を有しており、各種製造現場における機器の軽量化、高速化、高精度化、省エネルギー化を実現している。また、高熱伝導率、電気伝導性は、ますます集積化する電子・電気機器のサーマルソリューションや、EMC（電磁環境両立性）を解決する製品のひとつとしてIoT社会に貢献できることを期待している。

今後も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使用する用途は、更に拡大してゆくとと思われる。引き続き旺盛なPAN系炭素繊維の需要増加に遅れることなく、品質特性の向上、用途の拡大に向けて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～第33回
- 6) 荒井豊、Tanso No. 24115-20 (2010)
- 7) 複合材セミナー予稿集 第32回
- 8) 写真提供 株式会社クレハ ホームページ
- 9) 複合材セミナー予稿集 第33回
- 10) 福田交易株式会社 ホームページ
- 11) 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社 ホームページ
- 12) Kiuchi, N., Ozawa, K. m Komami, T., Katoho, O., Arai, Y., Watanabe, T. and Iwai, S. :
30th Int. SAMPE Tech. Conf. 1998