

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

取締役 高濱 裕宣

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 Inc.)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高性能ピッチ系炭素繊維の開発ブームがあり、20社を超える企業が開発に着手したものの、工業化までのハードルは高く、その多くは企業化を断念した。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おり、品質、生産量ともに日本メーカーが世界をリードしている。

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
三菱レイヨン(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 Inc.	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すすめ、Liイオン電池の需要拡大とともに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

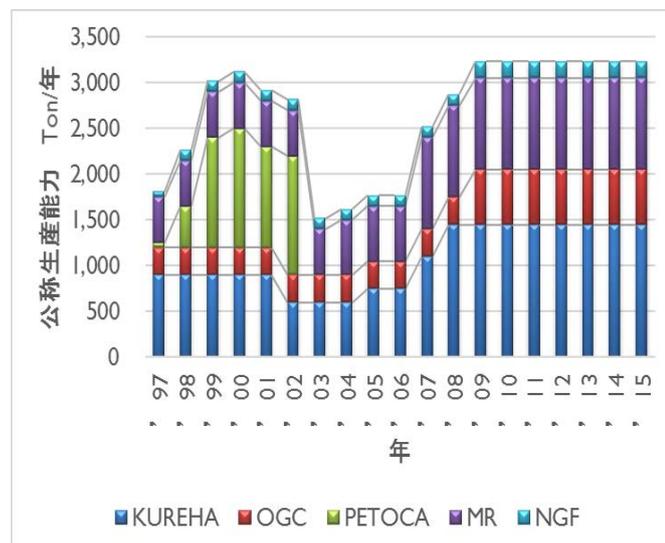


図1 公称生産能力の推移

に不可欠な断熱材用途あるいはFPD 製造装置用構造部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ていった。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、生産能力の拡大は踊り場状態となっている。

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、現状の応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が、高温焼成を施しても黒鉛構造は殆ど発達しない。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。

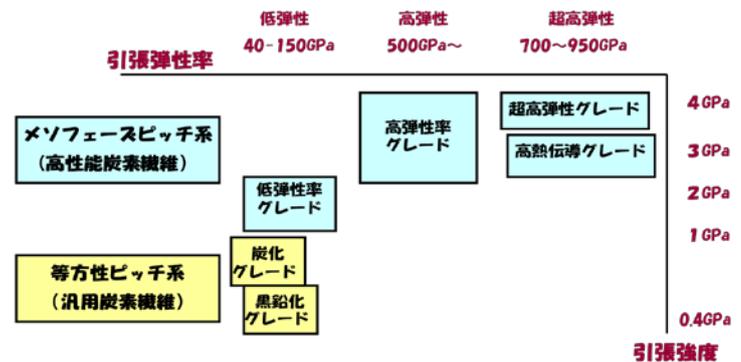


図2 ピッチ系炭素繊維の分類

また、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。その一方で、PAN系炭素繊維と同じ連続繊維の形態も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市場の強い要求がある。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る。そして、それぞれの弾性率帯の製品はPAN系繊維にない機能を有しており、構造部材以外の用途へも応用展開されている。

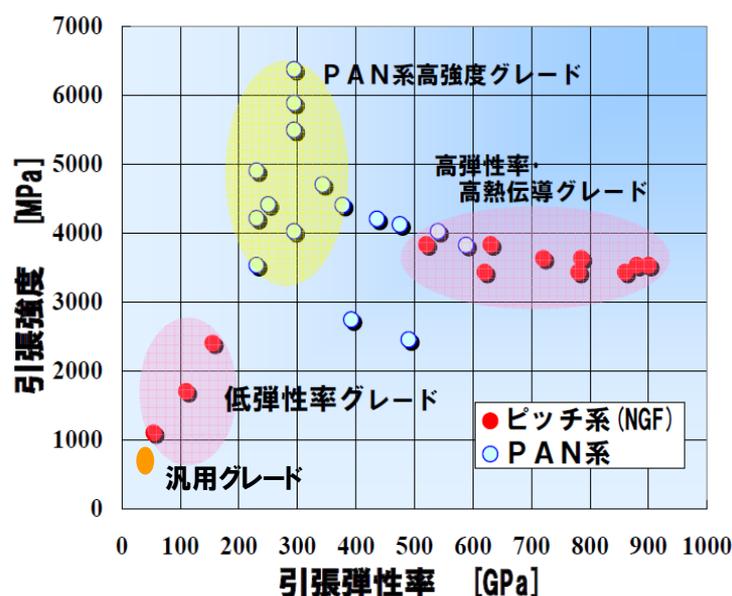


図3 各種炭素繊維の引張弾性率と引張強度

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。

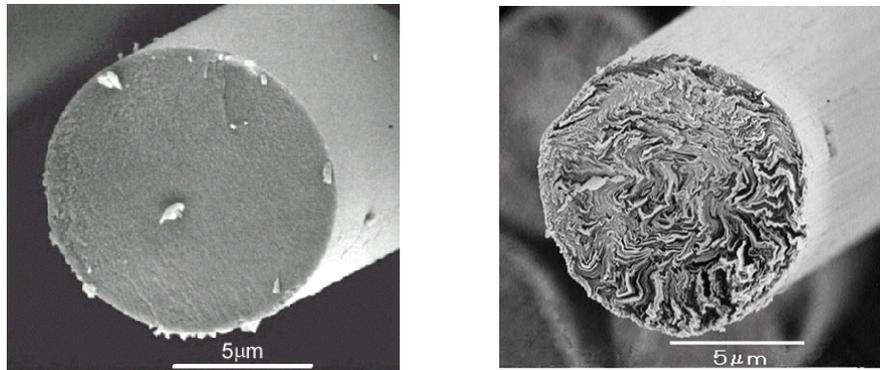


図4 繊維断面の走査型電子顕微鏡写真

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）

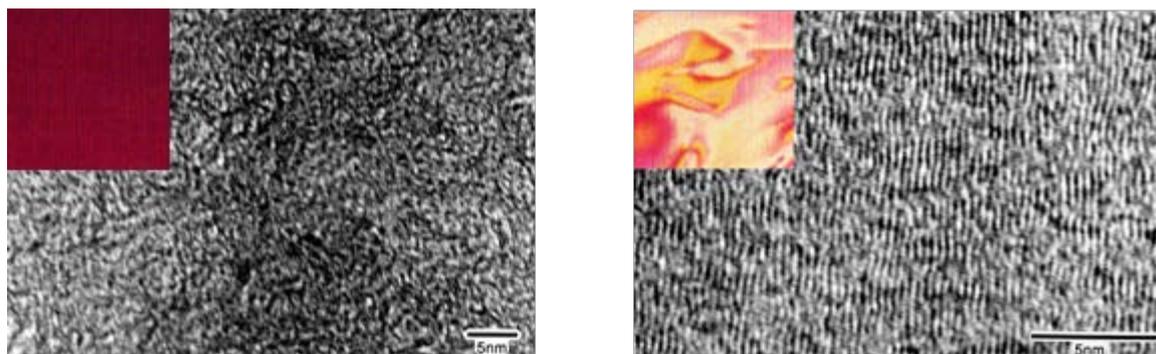


図5 繊維軸断面の透過型電子顕微鏡写真

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は大きく異なる。

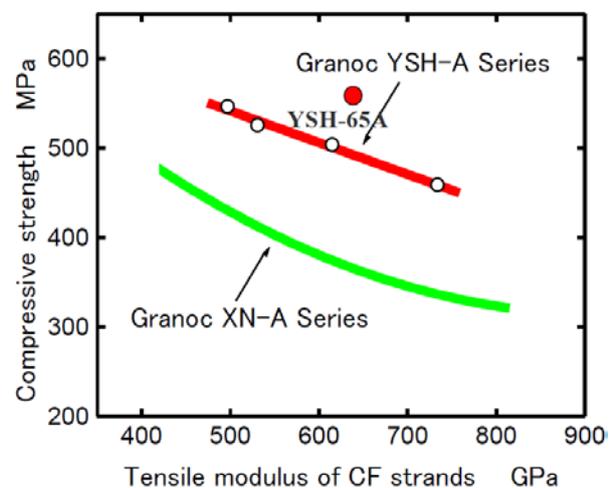


図6 圧縮強度の改善

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として利用されたり、チョップドやミルド繊維として種々なマトリクスへのフィラーとして使用されている。チョップドやミルドは各種マトリクスの力学特性、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の需要が大きい。また、フェルトは断熱材や軽量クッション材、吸音材として用いられる。成型断熱材はシリコンウエ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用されている。

一方、NGF が製造する連続繊維低弾性繊維は、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、ゴルフシャフトの先端補強やラケットの性能改善がなされている。

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	GF	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	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 7 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 8 にピッチ系炭素繊維成形板とアルミ板、PAN 系炭素繊維成形板のサーモビュワーによる熱伝導測定結果を示す。

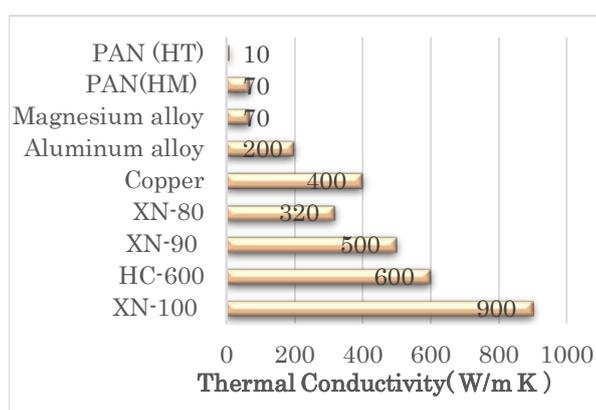


図 7 各素材の熱伝導率

ピッチ系炭素繊維成形板はアルミ板とほぼ同等の熱伝導性、放熱特性を示し、熱源近傍の温度は約 40℃であった。ピッチ系炭素繊維の良好な熱伝導性を利用し、ミルドファイバー、チョップドファイバーは電子機器の放熱シート等に用いられている。今後は、熱伝導特性のみならず軽量、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が期待される。

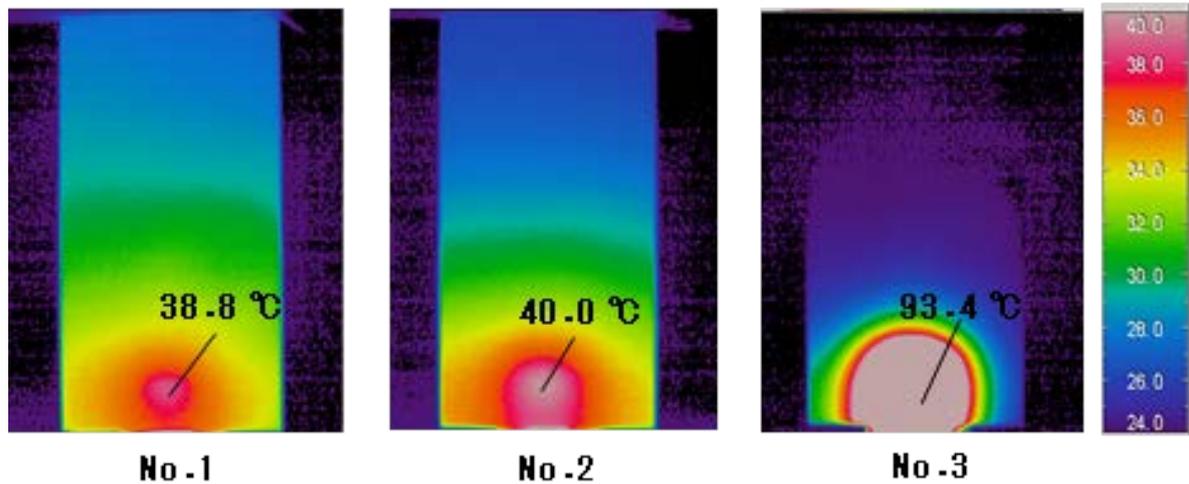


図 8 サーモビューワによる熱伝導測定

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

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

珍しい応用例として、ピッチ系炭素繊維を最外層に配置することで車両用炭素繊維成形体に不燃性を付与した例がある。表 3 に各種成形板の不燃性を示す。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、局部過熱が妨げられ、その結果として不燃性が向上した。この成形パネルは高速鉄道車両のパンタグラフ風防や車輪カバーに採用された。

表 3 日本鉄道車両機会技術会不燃認定

成形パネル構成	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 9 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 10 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。

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 11 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、生産性の向上や製品品質の向上につながる。具体的には、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に適用可能で、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 となることから、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

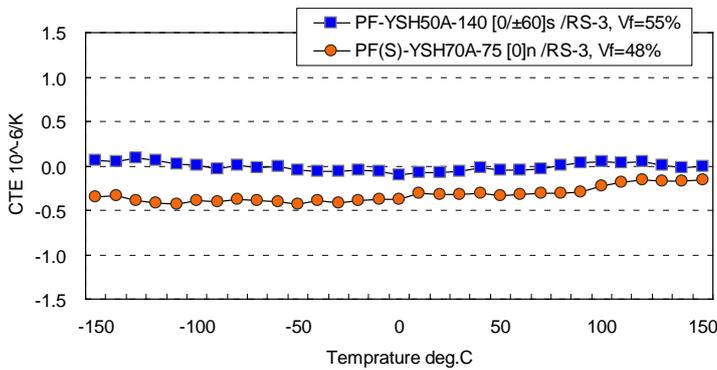


図9 織物積層板のCTE温度依存性



図10 低熱膨張率スピンドルシャフト⁷⁾

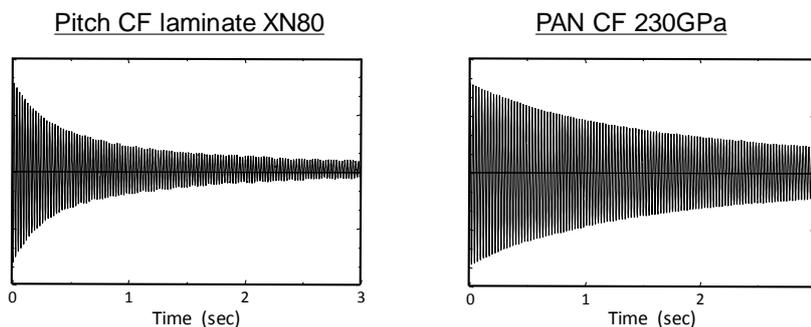


図11 CFRP 積層板の振動減衰特性



図12 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叫ばれ、その対策が喫緊の課題となっている。現在の日本の財政状況を鑑みれば、老朽化したインフラを新設により代替することはきわめて困難で、既存のものを補修・補強することによる寿命延長が現実的である。

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が容易に製造できることは先述の通りである。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ことから、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簾状のCFRPシート（FORCAストランドシート⁸⁾、図13）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品が可能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 14 は、栃木県道本城橋の補強実施例である。コンクリート接合部の鋼材腐食に対してストランドシート補修した例である。この工法は CFRP プレート工法と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。重機が不要で狭い場所でも補修工事が可能である。炭素繊維束への樹脂含浸、硬化が専用工場ですでに実施されているため、従来の炭素繊維シートと比べて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。

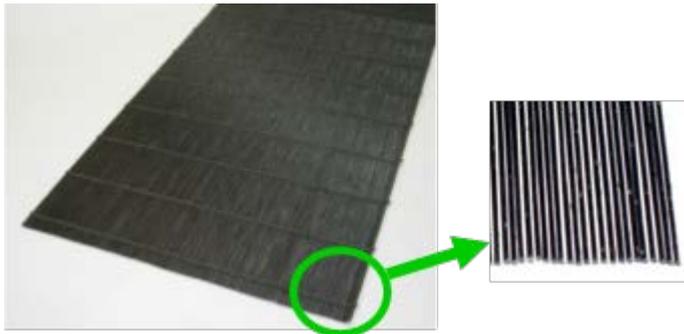


図 13 FORCA スtrandシート



図 14 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、伸びが小さいために取り扱いが難しいことが欠点である。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繊維を提供している。細径繊維の断面写真を図 15 に示す。従来繊維径のものを XN シリーズ、細径のものを YS または YSH シリーズと称している。

図 16 にクリップ試験によるハンドリング性評価の概要を示す。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、細径化により折り返し部での繊維切断が起これりに

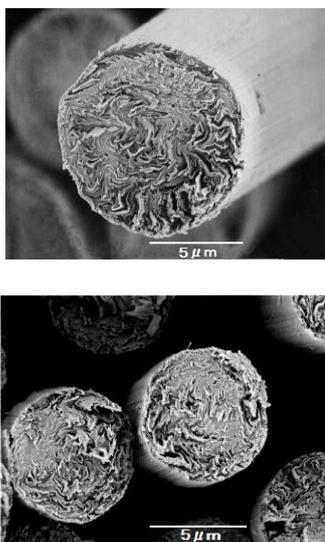


図 15 細径炭素繊維
上：10 $\mu\text{m}\phi$ (XN) 下：7 $\mu\text{m}\phi$ (YSH)

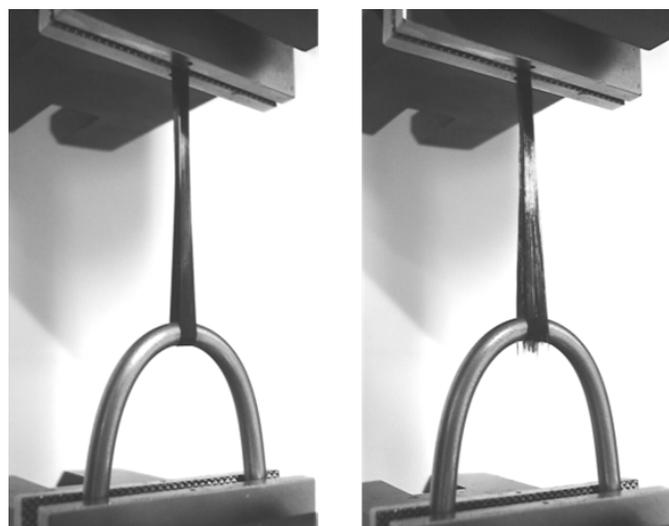


図 16 クリップ試験によるハンドリング性評価⁹⁾
左：YS-90A (荷重 98N)、右：従来高弾性繊維 (荷重 1N)

くくなり、ハンドリング性が向上していることが分かる。

細径化により、超高弾性率繊維でも薄物の織物が製織可能となる。この薄物織物は、図 17 に示す人工衛星用アンテナリフレクター等に数多く使用されている。

また、単糸径の細径化により、炭素繊維強度が向上する。より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。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のバイアス層に用いられている。

図 18 に 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す。高弾性率ピッチ系プリプレグを採用することで 675g というフレーム重量が実現された¹⁰⁾。



図 17 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）



図 18 Cervélo R5ca
(フレームに YSH-60A を使用)

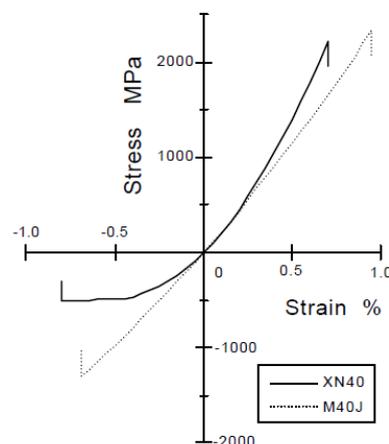


図 19 炭素繊維の S-S カーブ

ピッチ系炭素繊維は PAN 系炭素繊維に較べて高弾性率のものが安価に提供できる一方で、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強い非線形性を示し、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 は上市している。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。これらの特性により、例えばゴルフシャフトに適用すると打感が良好なシャフトとなる。

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系を中心にここ数年、急激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その生産規模は残念ながら未だ小さく、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広く知られている。高性能ピッチ系炭素繊維は、弾性率、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いる。高弾性率は、各種製造現場、土木・建設現場における機器の軽量化、高速化、高精度化をもたらすのみならず、省スペース、省エネルギー化を実現し、地球環境の改善、持続的な成長社会に貢献できると確信している。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、EMCを解決する手法の一つとなり、来たるべきIoT社会の一翼を担うと期待している。

また本報告中で、低弾性率グレードとPAN系炭素繊維との組合せによる衝撃強度改善、高弾性グレードとPAN系炭素繊維とのハイブリッドプリプレグによる圧縮強度の改善を紹介した。ピッチ系炭素繊維をPAN系炭素繊維と組合せ、お互いの特性を補完させることでユニークな材料設計が可能である。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、業界挙げて品質の改善や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 29 回
- 6) 荒井豊、Tanso No. 24115-20(2010)
- 7) 福田交易株式会社ホームページ
- 8) 新日鉄住金マテリアルズ株式会社、コンポジットカンパニーホームページ
<http://www.nck.nsmat.co.jp/construction/index.html>
- 9) Kiuchi, N., Ozawa, K. m Komami, T., Katoho, O., Arai, Y., Watanabe, T. and Iwai, S. :
30th Int. SAMPE Tech. Conf. 1998
- 10) Blach, S. Composites Technology p46 Feb. 2011