

「ピッチ系炭素繊維の現状と課題」

株式会社 クレハ 執行役員

いわき事業所副事業所長 渋谷幸広

e-mail : yushibuya@kureha.co.jp

〒974-8686

福島県いわき市錦町落合16

TEL0246-63-5111

FAX0246-63-4456

「ピッチ系炭素繊維の現状と課題」

株式会社 クレハ 執行役員
いわき事業所副事業所長 渋谷幸広

1 まえがき

炭素繊維の歴史は 1959 年の大阪工業試験所進藤博士の PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維の発明に始まる。ピッチ系炭素繊維は 1963 年の群馬大学大谷教授のリグニンを原料とした発明に端を発し、1970 年には呉羽化学工業（現 株式会社クレハ）により世界初の等方性ピッチを原料とした汎用短繊維の工業化がなされた。1980 年代にはメソフェーズピッチ系炭素繊維の開発も行われ、一時 20 社近くが参入していた時期もあったが、現在ではピッチ系炭素繊維の供給メーカーとしては 5 社が存在するのみである。各社の供給能力および製品特性を表 1 にまとめて示す。表には記載していないが、中国には鞍山に Anshan Sinocarb Carbon fibers があり、同社のホームページによれば 200 t / y 規模の等方性ピッチ系炭素繊維の製造を行なっている。その他、中国・韓国も含めて数社の製造検討が進められているが工業レベルには未だ到っていない。

宇宙開発や軍事用途に必要な耐熱性材料の開発が動機といわれている炭素繊維はその目的通り、ファインセラミックスの焼結炉や各種結晶の引き上げ炉などに代表される様々な高温環境用途に使用されてきた。最近では PAN 系炭素繊維が金属材料に比べて比強度、比弾性率に優れることを最大限利用した航空機用補強部材として、凄まじいまでの活況を呈している。

（株）クレハでは石油ピッチ系炭素繊維を基材として、チョップ、フェルト、FR（成型断熱材）、ヤーン、クロス、ペーパーといった多様な形態の製品を世に送り出し、日本国内はもとより世界各国に供給を続けている。昨年の東日本大震災では、福島県いわき市に生産拠点を置く炭素繊維製造プラントも大きな被害を受けたが、数ヵ月後には稼動を再開し、現在では全く問題なく生産を継続している。

本稿ではピッチ系炭素繊維についての概説を行いながら、クレカ（KRECA）ブランドを例にピッチ系炭素繊維の応用と今後の課題について述べる。

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 | 光学的特性 | 繊維 形態 | ブランド名 |
|----------------------------|----------------|-----|---------|----------|-----------|
| クレハ | 1,450 | 石油系 | 等方性 | 短繊維 | KRECA |
| 大阪ガスケミカル | 600 | 石炭系 | 等方性 | 短繊維 | DONACARBO |
| 三菱樹脂 | 1,000 | 石炭系 | 異方性 | 長繊維 | DIALEAD |
| 日本グラファイトファイバー | 180 | 石炭系 | 異方性、等方性 | 長繊維 | GRANOC |
| Cytec Engineered Materials | 230 | 石油系 | 異方性 | 長繊維 | THORNEL |
| 計 | 3,460 | | | | |

2 ピッチ系炭素繊維の製造方法と特徴

ピッチ系炭素繊維は、エチレンボトムオイル（石油系）やコールタール（石炭系）といった出発原料から低沸点成分の除去、重質化の進行といった熱処理により紡糸用ピッチを得、これを細いノズルから押し出しピッチ糸とした後、不融化工程、炭素化工程および黒鉛化工程を経て製造される。繊維径は、熔融ピッチがノズルから押し出されてから固化するまでのごくわずかな時間に延伸されて決まる。紡糸方法としては、短繊維紡糸法としての遠心法および渦流法と、長繊維連続紡糸法の3種類が実用化されている。

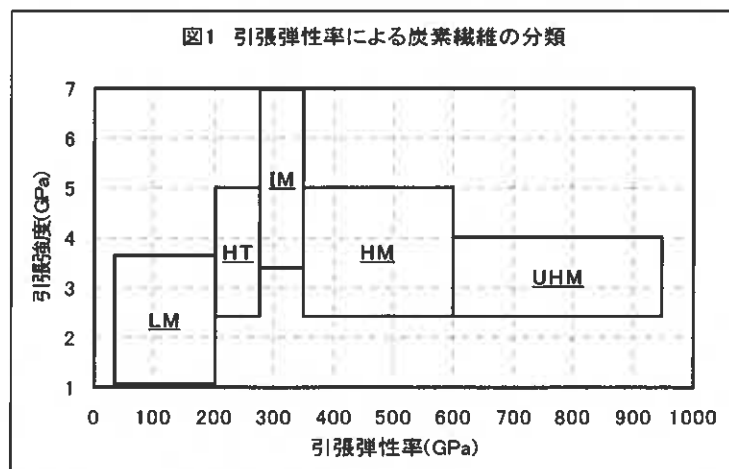
長繊維紡糸法はノズルの下で回転するロールに巻きつけて延伸する方法である。ロールに直接巻き取るか、ケンス取り法がある。熔融ピッチが所定の繊維径まで細くでき、長時間途切れず安定的に紡糸するためには、噛み込み空気、脱ガス成分あるいは不純物が極力含まれないようにすることはもちろんであるが、相応の粘弾性が求められる。

短繊維紡糸は、熔融紡糸時に繊維が途中で切れてもそのまま紡糸し、できた繊維を連続的に集綿する方法で大量生産に適している。遠心力を利用して延伸する遠心法、熔融ピッチをノズルから高温の空気とともに吹き出し延伸するメルトブロー法、さらにメルトブロー法の高温高速空気が渦巻きとなり、その回旋力で延伸する渦流法（繊維の曲状度が大きい特徴がある）、エアースッカーノズルに吸引させ、その出口以降で集綿するエアースッカー法などがある。

炭素繊維の構造や機能は各製造工程により変化するが、特に紡糸ピッチの構造が炭素繊維の構造を大きく左右する。ピッチには光学的に無秩序で偏向を示さない等方性ピッチと、構成分子が液晶状に配列して光学異方性を示す異方性ピッチ（メソフェーズピッチ）とがある。

炭素繊維の究極的な構造は炭素六角網平面が規則正しく積み重なった黒鉛結晶構造であり、空隙や欠陥の存在など構造の乱れにより機械特性、電気および熱の伝導性が低下する。異方性ピッチから得られる炭素繊維はノズルから流れ出る際に液晶高分子が繊維軸方向に配向して炭素六角網平面が並ぶため黒鉛結晶が成長しやすく、高強度、高弾性率を示す。一方、等方性ピッチ系炭素繊維は表層から内部に至るまで、繊維軸方向への炭素六角網平面の配向が弱く、黒鉛結晶の発達も少なくほぼ均一な等方性構造を有している。さらに繊維内に多くの欠陥を有しているため弾性率、強度、熱伝導度のいずれも低く、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。等方性ピッチから製造された炭素繊維は「ピッチ系汎用炭素繊維」として安価に大量生産され、産業資材用途として多方面で使用されている。

等方性ピッチ系炭素繊維であるクレカは上述したように、高強度、高弾性率を発現しないが、軽量、耐薬品性、耐熱性、耐摺動特性などの特性を有効に利用し、高温用断熱材や摺動部材として活躍している。



3 クレハの炭素繊維「KRECA (クレカ)」

3.1 「クレカ」製品群

クレカ各種製品の加工用原糸「クレカトウ」は炭化焼成された炭素系 KCF-100 とさらに高温で処理された黒鉛化系 KGF-200 の 2 種類があり、いずれも繊維直径が 14.5 μm のものを標準品とし、他に細糸 (12.5 μm)、極細糸 (10.0 μm)、太糸 (18.0 μm) がある。

表2 等方性ピッチ系炭素繊維クレカの基本物性

| | | ピッチ系 | | | PAN系 |
|-------|--|-----------|------|-------|-------|
| | | 等方性 (クレカ) | | 異方性 | |
| | | 炭素系 | 黒鉛化系 | 黒鉛化系 | 黒鉛化系 |
| 繊維直径 | [μm] | 14.5 | 14.5 | ~10 | ~7 |
| 引張強度 | [MPa] | 720 | 600 | 3,700 | 3,500 |
| 引張弾性率 | [GPa] | 32 | 30 | 490 | 230 |
| 伸び | [%] | 2.3 | 2.3 | 0.8 | 1.5 |
| 体積抵抗率 | [$\times 10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$] | 15 | 5 | 0.7 | 1.6 |
| 比重 | [-] | 1.57 | 1.65 | 2.10 | 1.76 |
| 線膨張係数 | [$\times 10^{-6}/\text{K}$] | 1.7 | 1.5 | -1.3 | -1.4 |
| 熱伝導率 | [W/m/K] | 5~10 | 100 | 130 | 11 |

表3 等方性ピッチ系炭素繊維の用途と要求特性

| 分野 | 用途 | 機能性 | | | | | 使用される製品形態 | | | | | | | | |
|------|-------------------------|--------|--------------|-----|-----|-----|-----------|------|---------|------|------|-----|--------|-----------|--------|
| | | 軽量・高強度 | 耐摩擦 耐消耗特性 | 耐熱性 | 導電性 | 耐食性 | スライバー・ヤーン | フェルト | チヨップ成型体 | チヨップ | ペーパー | クロス | ベールマット | C/Cコンポジット | 多孔質成型体 |
| 炉内材料 | 断熱材 | ○ | | ○ | | | | ○ | ○ | | | | | ○ | |
| | その他 | ○ | | ○ | | | ○ | | | | ○ | ○ | | ○ | |
| シール材 | グランドパッキン | | ○ | ○ | | ○ | ○ | | | | | | | | |
| | ガスケット(ゴム系) パッキン(ゴム系) | ○ | ○ | ○ | | ○ | | | | ○ | | | | | |
| 摩擦材 | プレーキパッド | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | ○ | | ○ | | | | |
| | プレーキライニング | ○ | ○ | ○ | | | | | ○ | | | | | | |
| | クラッチフェイス | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | ○ | | | | | | |
| CFRP | 軸受け | ○ | ○ | ○ | ○ | | | | ○ | | | | | ○ | |
| | ギヤー | ○ | ○ | ○ | ○ | | | | ○ | | | | | | |
| | シール材 | ○ | ○ | ○ | | ○ | | | ○ | | | ○ | | | |
| | ウェアリング | ○ | ○ | ○ | | | | | ○ | | | ○ | | | |
| | 導電床コーティング 耐食ライニング | | ○ | | ○ | | | | ○ | | | | ○ | | |
| CFRC | カーテンウォール | ○ | | ○ | | ○ | | | ○ | | | | | | |
| | フリーアクセスフロアー | ○ | | | ○ | ○ | | | ○ | | | | | | |
| | ドライモルタル | ○ | ○ | | ○ | ○ | | | ○ | | | | | | |
| その他 | 建材一般 | ○ | ○ | | ○ | ○ | | | ○ | ○ | | | | | |
| | C/C複合材 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 燃料電池 | ○ | | | ○ | ○ | | | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ |
| | 各種二次電池 電波吸収体 | ○ | | | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ |

3. 2 「クレカ」の用途例

以下では、「クレカ」等方性ピッチ系炭素繊維の用途例について説明する。

① クレカチョップ

0.1～25mm の長さに短繊維化した製品。樹脂との親和性が高いためサイジング剤などを用いずに複合材料化することが可能であるという特徴を有し、コンクリートや各種プラスチック、合成ゴム等に添加して摺動性、機械特性、電気特性などの調整や耐熱性、耐食性などの機能を付与する。等方性ピッチは他の炭素繊維より耐磨耗性および自己潤滑性に優れることから、自動車のクラッチ、ブレーキ用途に使用される。機械強度が大きすぎないことで相手材を傷つけず、適度に磨り減ることで自己潤滑性を高めている。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も求められる。クラッチ用摺動部材は等方性炭素繊維の大きな需要となっている。

また、アスベスト代替材料としてブレーキパッドやガスケット等にも使用される。



図2 チョップドファイバー

② クレカヤーン

炭素繊維積層体（マット）を紡績し、2本撚りや3本撚りの撚糸状に加工した製品。摺動性、耐食性を活かしたグラウンドパッキン（網組パッキン）に多く使われているほか耐熱性を活かした高温工業用炉の炉内材料や、電気特性を活かした人工芝の帯電防止や特殊ヒーター素材などに使用される。また、生体親和性を活かした水質浄化材としても注目されている。



図3 ヤーン

③ クレカクロス

クレカヤーンを原糸とする炭素繊維織物。エポキシやフェノールなどの樹脂と積層成形して炭素繊維複合材料（Carbon Fiber Reinforced Polymer、Carbon Fiber-strengthened Carbon）などを製造する基材となり、摺動材料や耐熱・耐食材料として使用される。

また、次に示すクレカ FR の表面強化材としても用いられる。



図4 カーボンクロス

④ クレカFR

炭素繊維積層体（フェルト）を少量の熱硬化性樹脂バインダーで接着して積層し、平板状、円盤状、円筒状など任意の形に成形した後黒鉛化することで作られる 3 次元構造の低密度炭素繊維成形断熱材。軽量（ $130\sim 300\text{kg/m}^3$ ）で自立性があり、複雑な加工が可能であることから、作業性や作業環境が大幅に改善できる。主な用途を表4に示す。



優れた断熱性能と高温安定性で、特に半導体シリコン単結晶引き炉用断熱材はもとよりその周辺材料である原料ポリシリコン精製炉・石英るつぼ精製/成型炉やフォトマスク用石英レンズ精製炉など、世界中で広く使用されている。

炭素繊維の熱重量分析法による酸化開始温度は、炭素繊維の質によってかなり異なるが $400\sim 700^\circ\text{C}$ 程度であり、実際に空気中で使用できる温度は $300\sim 400^\circ\text{C}$ である。中でも黒鉛化されたピッチ系炭素繊維の耐熱性は高いレベルにあるが、断熱材の酸化消耗を防ぎ、断熱効果を維持するためには、炉開閉時の空気との接触はこの温度以下に保つことが必要である。



断熱材への更なる要求としては発塵防止、揮発ガスシール、表面保護（耐消耗）、衝撃強度向上などがあり、これらに対応するため特殊黒鉛コート（OS コート）や膨張黒鉛シート、カーボクロスの積層といった高性能品も用意されている。

図7 先端材料製造に必要な高温熱処理炉断熱材の例

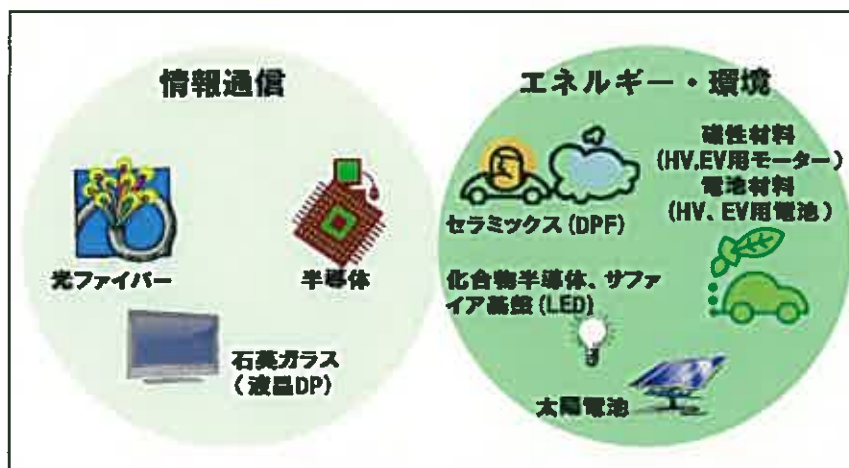


表4 クレカFRの各種炉への使用例

| 炉の種類 | 用途 | 使用条件（一般例） |
|--------|------------------------|--------------------------|
| 焼結炉 | 超硬金属、セラミックス・カーボン等の焼結 | 1000～1300℃（真空、不活性ガス雰囲気下） |
| 焼入炉 | SKD材等油入れ | 1200～1400℃（真空、不活性ガス雰囲気下） |
| ろう付炉 | 銀、銅、アルミ等ろう付け | 1100～1250℃（真空下） |
| 炭化炉 | 焼結用パウダ炭化 | 2000℃（真空下） |
| 熱処理炉 | 金属クロム高純度化 | 1400～1500℃（真空下） |
| 蒸着炉 | アルミ等各種金属蒸着 | 1500～1600℃（真空下） |
| 結晶引上げ炉 | シリコン、ガリウム等単結晶および多結晶引上げ | 1500～1600℃（アルゴン雰囲気下） |
| HIP炉 | 超硬金属、セラミックス・カーボン等の焼結 | 1200～2300℃（アルゴン・加圧下） |

4 異方性ピッチ系炭素繊維の特徴と用途例

4. 1 高剛性

異方性ピッチ系炭素繊維は、紡糸によって繊維軸方向に配向した液晶分子を熱処理して繊維軸方向に大きな黒鉛層面を成長させた炭素繊維であり、PAN系炭素繊維よりも黒鉛面が大きな広がりを持つために、より大きな剛性を得る事が出来る。印刷用、フィルム等の工業用ロールとしては、この高剛性の特徴を活かし、鉄と比較すると重さが1/2～1/3で作業性が良く、高速度で安定回転を実現する事が出来る。従来の金属ロールと同じ表面加工・処理が可能であり、ミクロンオーダーの回転精度も実現可能である。また、たわみと慣性モーメントが小さく、振動減衰性に優れた部材特性を活かして、ガラス基板搬送用の大型ロボットハンドや各種工作機械用の部材などに利用されている。

4. 2 高熱伝導率

異方性ピッチ系炭素繊維には、PAN系炭素繊維よりはるかに大きな900W/m・Kに近い高熱伝導率（銅の熱伝導率は約400W/m・K）を示す炭素繊維もある。これも、繊維軸方向に大きな黒鉛結晶が成長しているためであり、繊維軸方向の熱伝導率が大きく出来る。この特徴を活かして、CF/カーボンの複合材として摩擦熱を効率良く放熱する事で安定したブレーキ性能を得る事が出来るカーボンブレーキや炭素繊維強化プラスチック（CFRP）に金属並みの熱伝導率を付与して、各種の放熱部材や鉄道車両用の不燃部品として使用されている。

4. 3 低熱膨張

高い位置精度が要求される産業機械の中でも、高温耐熱グレードは、ゼロ膨張設計と高精度のロール加工技術によって、熱膨張によるロール振れを解消して用途が広がっている。また宇宙開発に於いて、人工衛星の部材としては、低熱膨張の特性は勿論の事、衛星の高機能化により大きな発熱があるため、速やかな熱の放散が必要であり、温度差の激しい宇宙空間では、速やかに温度均一化を図り熱歪低減も求められている。これらの熱特性に加えて、軽量・高剛性である炭素繊維は人工衛星の部材としては無くてはならないものである。

5 今後の課題と展開

市場の動向を完全に把握することは難しいが、PAN系炭素繊維は旅客機が大型化するに伴い構造材への採用率を伸ばし、さらには2005年来、航空機の世代交代による空前の受注増により非常に好調を維持している。超大型旅客機の登場に加え、小型機の次世代モデルの開発など、まだまだ盛況は継続すると見られている。

一方、ピッチ系炭素繊維市場においては、近年アジア欧米各国でクリーンエネルギー化や省エネ対策がクローズアップされており、その対策として太陽電池発電やLEDライトの量産化へ向けた取り組みが国家プロジェクトとして行われてきている。成型断熱材はこれら製品の溶解・精製工程で必要不可欠な材料として広く用いられており、半導体分野も含めその価値は非常に大きく、今後の伸びが期待される。

今後の用途展開事例として各分野での展開が期待されるのはハイブリッドヤーンである。ハイブリッドヤーンとはピッチ系炭素繊維とPAN系炭素繊維フィラメントを複合紡績して燃系した製品で、ピッチ系炭素繊維の樹脂親和性及び耐剥離性が高い点と、PAN系炭素繊維の強度、弾性率の高さという双方の長所を活かすために開発された素材である。現在はC/C（炭素繊維強化炭素材料）や、より強度を求められる炉内材料への応用を考えているが、高強度のヤーンとして今後はより広汎な用途を模索していく段階である。

上述したようにピッチ系炭素繊維メーカー各社も、その生産能力を増強し市場の要求に応える体制を整えている。エネルギー問題や環境問題に対応するための工業素材として、炭素繊維の軽さは重要な特性である。様々な用途に対応できるように、炭素繊維に改良を加えて、製造工程で使用するエネルギーを抑え、低コストで供給することがメーカーの役割である。

日本で生まれ、日本が世界をリードする炭素繊維産業を益々発展させる必要があると考える。

参考

炭素繊維協会ホームページ <http://www.carbonfiber.gr.jp/>