

ピッチ系炭素繊維の現状と将来

株式会社クレハ

いわき事業所 炭素製品製造部技術課長 小野丈樹

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株式会社（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国内 4 社、海外 1 社に加えて、中国にも等方性ピッチ系炭素繊維（石炭系）の工業化をしているメーカーがある。各社の製品特性を表 1 にまとめて示す。

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言われている炭素繊維は、その目的通りにファイナセラム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構造部材として、その地位を確立している。

弊社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（高温炉用成形断熱材）、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。

本稿では概説を行いながら、クレカ（KRECA）ブランドを例にピッチ系炭素繊維についての特性、応用と今後の展望について述べる。

表 1 各ピッチ系炭素繊維メーカーの特徴¹⁾

メーカー	原料系	光学的特性	繊維形態
クレハ	石油系	等方性	短繊維
大阪ガスケミカル	石炭系	等方性	短繊維
三菱ケミカル	石炭系	異方性	長繊維 短繊維
日本グラファイトファイバー	石炭系	異方性 等方性	長繊維 短繊維
Cytec Solvay Group	石油系	異方性	長繊維

2. ピッチ系炭素繊維の製造方法とその性質

ピッチ系炭素繊維はナフサ由来のエチレンボトムオイル（石油系）やコールタール（石炭系）を出発原料として、低沸点成分の除去、熱処理による重質化の進行を経て紡糸に適したピッチから得られる。これを細いノズルから押し出して繊維形状にした後、不融化、炭素化及び黒鉛化工程を経て炭素繊維となる。

繊維直径は溶融した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た倍率により決まる。紡糸方法としては、短繊維紡糸法としての遠心法及び渦流法と、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付けて延伸する方法である。ロールに直接巻き取るか、ケンスで取るかの二通りがある。溶融ピッチを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固形不純物（異物）の除去に加えてピッチからの揮発成分の除去、脱気を十分に行うこと及び適当な粘弾性を有することが求められる。

短繊維紡糸法は溶融紡糸時に繊維が途中で切れてもそのまま紡糸を継続し、得られた繊維を連続的に集綿する方法により大量生産に適している。遠心力を利用して押し出し、延伸する遠心法、溶融ピッチをノズルから高温の空気と共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（繊維の湾曲が大きい特徴がある）、エアサッカーノズルに吸引させその出口以降で集綿するエアサ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』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するため黒鉛結晶が成長しやすく、高強度、高弾性を示す（図1）。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いほぼ均一なアモルファス構造となる。そのためPAN系や異方性ピッチ系の炭素繊維よりも機械特性（強度、弾性率）に劣る（図2）。しかし、柔軟性が高い、熱伝導度が低い、摺動特性に優れるなどの特徴を生かし、主に断熱材、摩擦材、摺動材を中心に確立した用途が認められている。

等方性ピッチ系炭素繊維は黒鉛結晶構造を高度に制御しながら生産しなくて良いことから安価に製造することができ、その高いコストパフォーマンスにより短繊維は自動車のブレーキパッドやクラッチ材に、フェルトは高温炉用の断熱材に使用されている。

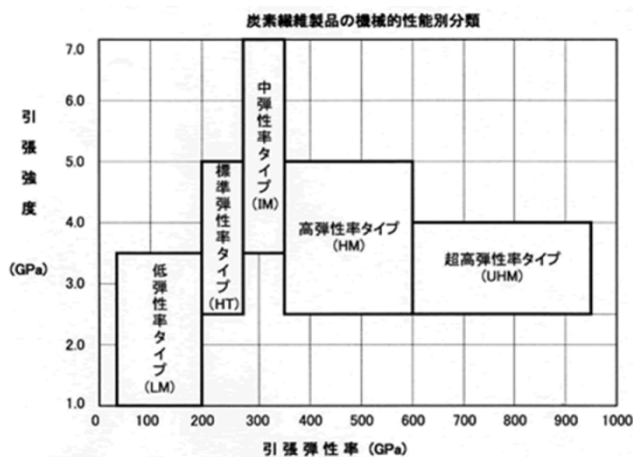


図1 引張弾性率による炭素繊維の分類

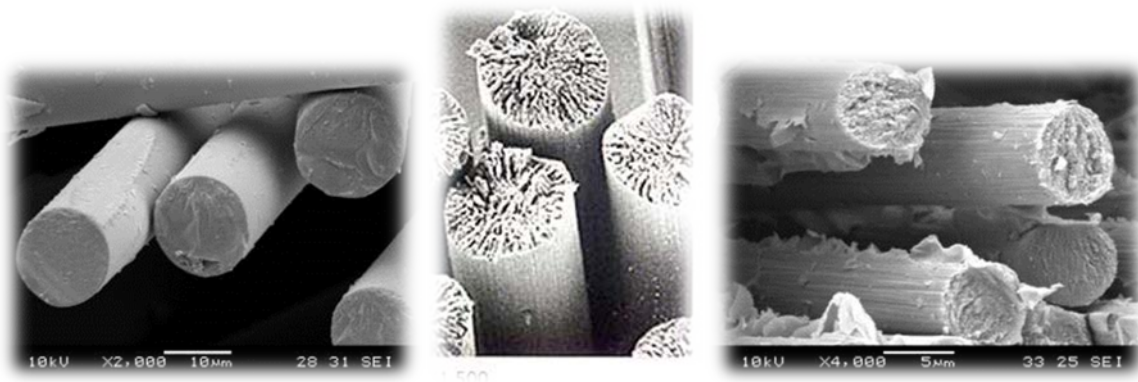


図2 各種炭素繊維のSEM写真

左：ピッチ系等方性炭素繊維 中：ピッチ系異方性炭素繊維²⁾ 右：PAN系炭素繊維

3. 等方性ピッチ系炭素繊維の特徴と用途例

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、高弾性率を有していないものの、軽量、柔軟性、耐熱性、耐薬品性、摺動特性など他の優れた特徴を活かした用途に展開し、ご使用いただいている。

以下、「クレカ」等方性ピッチ系炭素繊維の製品群を例にしながら用途などを紹介する。

3.1. クレカ製品体系

クレカ各種製品の加工用原系「クレカトウ」には炭化焼成された炭素系 KCF-100 と、これをさらに高温で処理した黒鉛化系 KGF-200 の2種類があり、いずれも繊維直径が $14.5\mu\text{m}$ のものを標準品として、これよりも太い系 ($18.0\mu\text{m}$) 及び細かい系 ($12.5\mu\text{m}$) をラインナップに揃えている。図3はクレカの原料から製品化までの体系図であり、中間製品である「トウ」を原系として種々の製品が製造される。表2にクレカトウの基本物性を他の炭素繊維と比較して示す。

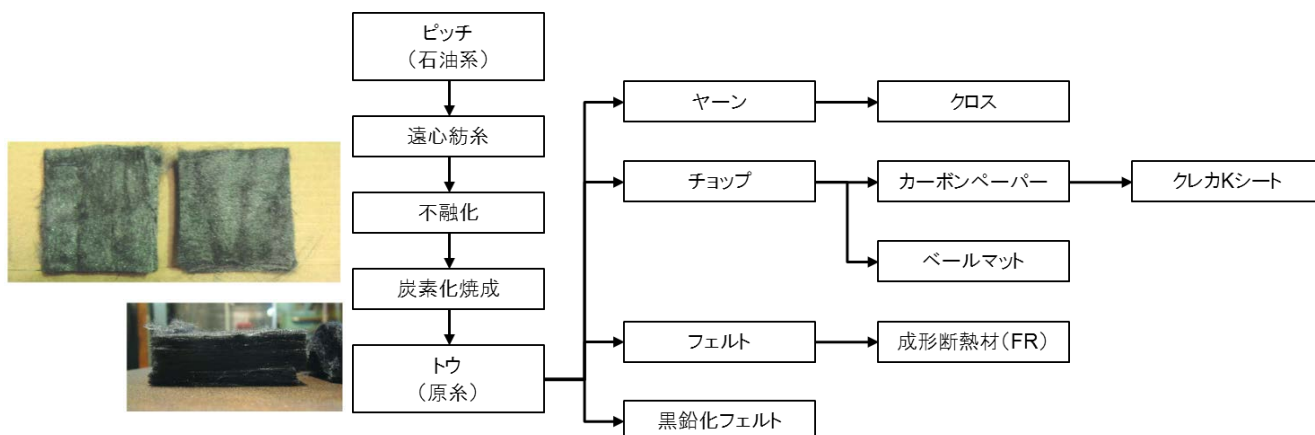


図3 クレカ体系図 (左はトウの写真)

表 2 等方性ピッチ系炭素繊維クレカの基本物性

特性	単位	ピッチ系炭素繊維			PAN系炭素繊維	
		等方性 (クレカ)		異方性	炭素系	黒鉛化系
		炭素系	黒鉛化系	黒鉛化系		
繊維直径	μm	12~18	12~15	7~11	7	6.5
引張強度	MPa	720	600	2,100	3,500	2,700
引張弾性率	GPa	32	30	520	230	400
伸度	%	2.3	2.3	0.8	1.5	1.5
体積抵抗率	×10 ⁻³ Ω·cm	15	5	0.7	1.6	0.8
比重	-	1.63	1.58	2.10	1.76	1.81
線膨張係数	×10 ⁻⁶ /K	3~5	1.7	-1.3	-0.7	-1.4
熱伝導率	W/m·K	17	20~23	130	11	150

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	体摩擦 摩擦特性	耐熱性	導電性	耐食性	ヤーン	フェルト	チョップ成型体	チョップ	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	グラウンドパッキン		○	○		○	○								
	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 クラッチフェイシング	○	○	○			○		○						
CFRP	軸受け	○	○	○		○			○				○		
	ギア	○	○	○		○			○						
	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 ドライモルタル	○				○			○						
	建材一般	○	○			○			○	○					
その他	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

① クレカチョップ

0.1～25mm の長さにかットした炭素短繊維製品。樹脂との親和性が高く、サイジング剤などを使用しなくてもコンパウンド化が可能であり、主にプラスチックなど他のマトリックスに混ぜて機能を付与する複合材料用途に用いられる。コンクリートや各種プラスチック、合成ゴム、金属などに添加して摺動性、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。等方性ピッチ系炭素繊維は他の炭素繊維より耐摩耗性および自己潤滑性に優れることから自動車用のクラッチ、ブレーキ用途に使用される（図 4）。機械強度が大き過ぎないことで相手材を傷つけず、適度に擦り減ることで自己潤滑性が高められる。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、車寿命以上の高温耐油性が求められる。クラッチ用摺動部材は等方性ピッチ系炭素繊維の大きな需要となっている。

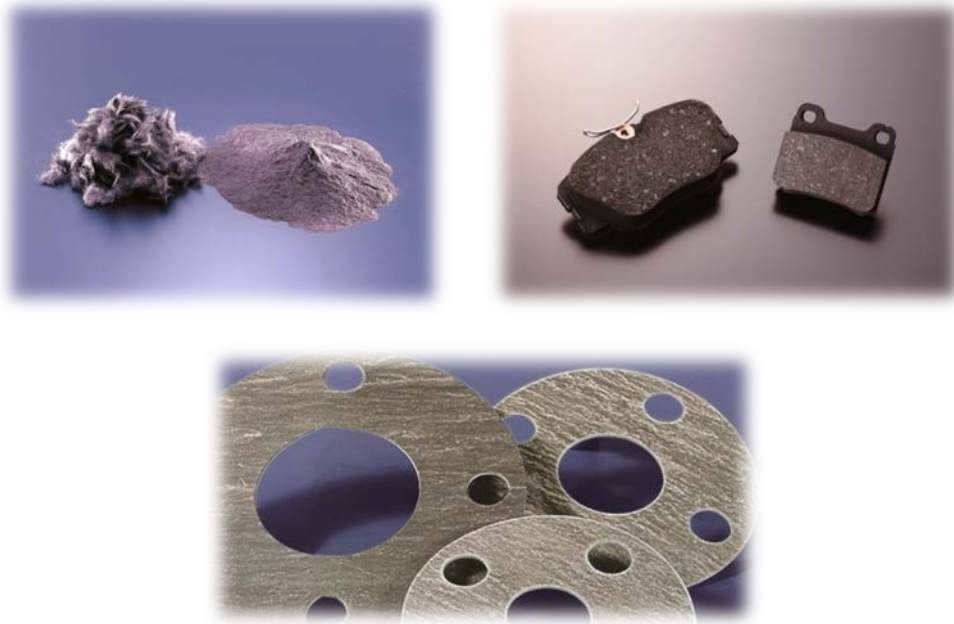


図 4 クレカチョップとその用途例

左上：左はチョップ、右はミルド 右上：ディスクブレーキパッド 下：ガスケット

また、PTFE は摩擦係数が小さいことから摺動材として広く使用されているが、摩耗しやすいことが課題である。様々なフィラーについて検討が行われ、現在はピッチ系炭素繊維がその地位を確保したが、その理由はコンポジットの耐摩耗性の改善に加えて繊維自身の硬さが適当であるがゆえに相手材を摩耗させにくいことやマトリックスとの親和性が高いことにより繊維の脱落が発生しにくいことによる異常摩耗の抑制、さらに加圧使用における圧縮クリープ性や永久歪みが小さいという性質を有することが挙げられる。

② クレカヤーン

炭素繊維積層体（マット）を紡績し、これに撚りをかけたもの複数本をさらに撚り合わせて得られる撚糸状加工製品。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）に多く使用されているほか、耐熱性を活かした高温工業炉の炉内材料などに使用される（図 5）。



図5 クレカヤーンとその用途例

右：グランドパッキン

③ クレカクロス

クレカヤーンを原料とする炭素繊維織物。エポキシ樹脂やフェノール樹脂を含浸して積層、成形して炭素繊維複合材料（CFRP=Carbon Fiber Reinforced Plastics、CFC=Carbon Fiber-strengthened Carbon）を製造する基材となり、摺動材料や耐熱・耐食性材料として使用される（図6）。また、次に示すクレカFRの表面強化材としても使用される。

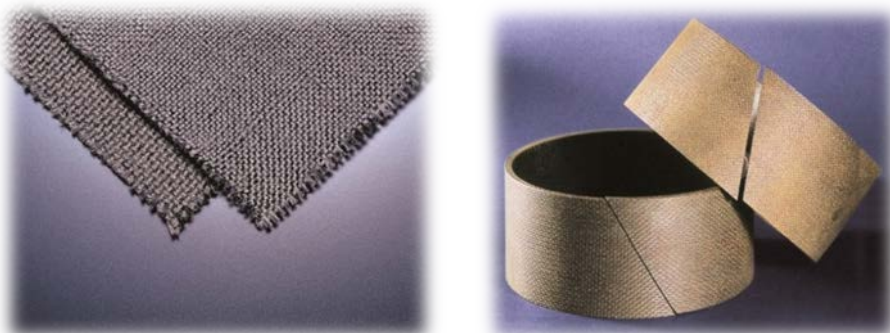


図6 クレカクロスとその用途例

右：大型ダンプ用ウェアリング

④ クレカFR

図7は炭素繊維の引張弾性率と熱伝導率の関係を示したグラフである。異方性ピッチ系炭素やPAN系炭素繊維のように、黒鉛結晶が繊維軸方向に高度に配向したこれらの炭素繊維はその配向度の向上とともに熱伝導率も上昇する。一方、クレカのような結晶配向の低い等方性ピッチ系炭素繊維の熱伝導率は炭素繊維としては最も低いところに位置づけられる。その特徴を最大限に活かした用途が、炭素繊維不織布（フェルト）を少量の熱硬化性樹脂バインダで接着して積層、硬化し、黒鉛化焼成して得られる成形断熱材である。主にセラミックなどでは耐えられない高温の炉で使用される（図8）。軽量（130～200kg/m³）で自立性があり、平板状、円板状、円筒状など任意の形に成形した上でさらに複雑な加工が施せることから、きめ細かな設計に対応でき、装置組み立て時の作業負荷を大幅に削減できる。主な用途を表4に示す。

優れた断熱性能と高温安定性で、特にシリコン単結晶／多結晶炉用の断熱材としてはもとより、その周辺材料である原料ポリシリコン精製炉、カーボン、セラミックス、人工石英、各種光学結晶、磁性材料、光ファイバーなど様々な素材を製造する上での高温炉用断熱材として世界中で広く使用されている。

成形断熱材自身は長期の使用により消耗・性能劣化していくが、これは 300℃以上で酸素が存在すると繊維の表面から緩やかに酸化が進行するためである。炉開放時の作業条件などを見直し、十分に冷却させてから空気と接触させればよいが、被処理物から酸素が発生するなど酸化消耗が避けられない場合もある。クレカ FR は消耗の起こりやすい箇所の保護強化（特殊黒鉛コート、膨張黒鉛シート、カーボンクロス）による表面硬化・ガスバリア性の付与など、状況に応じて適切な仕様を提供することができる。

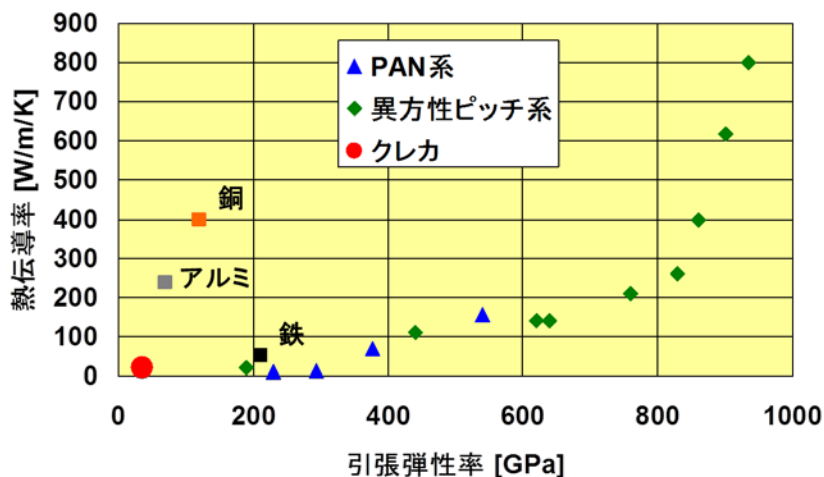


図7 各種炭素繊維における引張弾性率と熱伝導率の関係

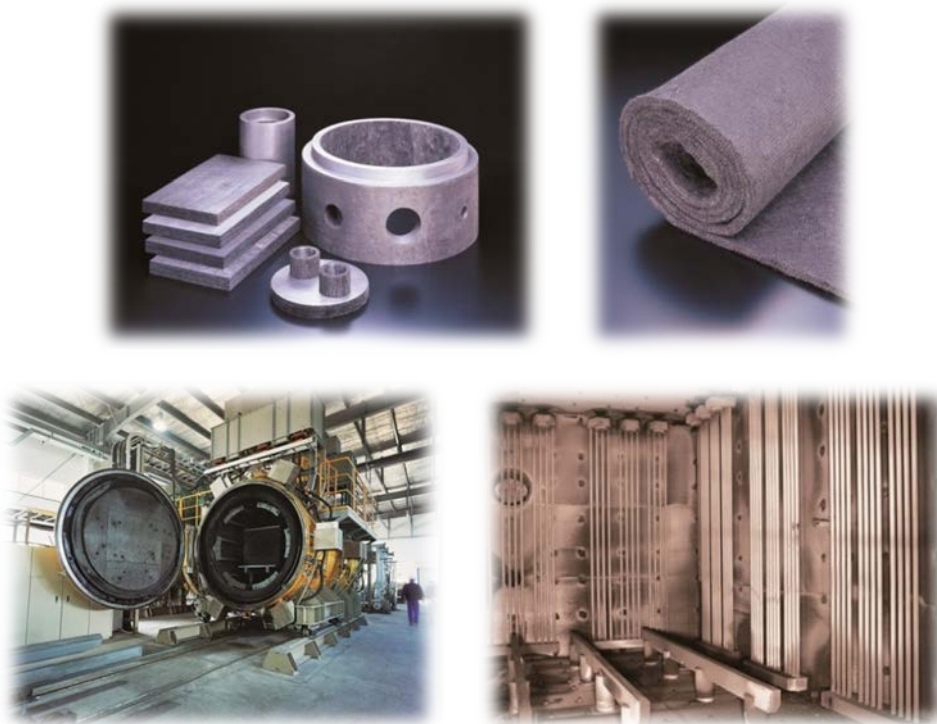


図8 クレカ FR およびクレカフェルトとその用途例

左上：クレカ FR 右上：クレカフェルト（クレカ FR の原料でもある）

左下：高温真空焼成炉 右下：高温真空焼成炉内

表 4 クレカ FR の各種高温炉への使用例

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)
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	SiC・アルミ等の各種金属蒸着	1500~2400℃(真空、不活性ガス雰囲気下)
結晶炉	シリコン単結晶引き上げ、多結晶鑄造	1500~1600℃(アルゴン雰囲気下)
	化合物半導体 結晶引き上げ	1200~2200℃(アルゴン雰囲気下)
	サファイア単結晶 引き上げ	2000~2200℃(アルゴン雰囲気下)
熔融炉	人工石英等のプリフォーム	1500~1600℃(アルゴン雰囲気下)
純化炉	カーボン等の純化处理	2000℃~(ハロゲンガス)
黒鉛化炉	セラミックス・カーボン等の焼結	2200~3000℃(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、より大きな剛性を得ることができる。印刷用・フィルム用などの工業用ロールとしてはこの高い剛性を活かし、鉄に比べて重さが 1/2~1/3 と軽く作業性に優れ、高速で安定な回転を実現することができる(図 9)。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にも対応できる。また、軽量・高剛性であるがゆえにたわみと慣性モーメントが小さく振動減衰性に優れる特徴を有する。異方性ピッチ系 CFRP は振動が他の材料に比べて短時間で収束することから、ガラス基板の搬送用大型ロボットハンドや各種工作機械用の部材として利用されている。



図 9 CFRP クラッドロール³⁾

4.2. 高熱伝導性

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い 900W/m・K 近い高熱伝導率(銅の熱伝導率はおよそ 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配向しているためであり、繊維軸方向の熱伝導率を大きくできる。この特性を活かして CF/カーボンの複合材として摩擦熱を効率よく放熱することで安定したブレーキ性能を得ることができるカーボンブレーキや電車のパンタグラフ(フナタイ)、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不燃部品として使用されている。

4.3. 低熱膨張率

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熱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。また宇宙開発において人工衛星の部材としては低熱膨張の特性はもちろんのこと、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求められており、温度差の激しい宇宙空間では速やかに温度の均一化を図り、熱歪みの低減を実現している。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なくてはならないものになっている（図 10）。



図 10 人工衛星⁴⁾

5. 今後の課題と展望

等方性ピッチ系炭素繊維は、摺動特性、自己潤滑性といった特徴を活かして自動車を始め、幅広い分野で摺動部材に採用されている。また、低熱伝導率を活かした断熱材用途ではシリコンや SiC などの化合物半導体など高温で製造される材料の製造装置に使用されている。これらシリコンや化合物半導体はパソコン、スマートフォンなどの情報端末、テレビ、LED 照明などの家電製品、自動車などの電子機器に使用され、さらに AI、IoT (Internet of Things) の時代を迎え、データ処理のメモリーや自動車の安全運転支援、自動運転化のセンサーなど次世代技術の発展に大きく貢献し、半導体用途での旺盛な需要が見込まれる。

一方、異方性ピッチ系炭素繊維は、高弾性・高熱伝導性といった特徴を生かし、印刷・フィルム用のコンポジットロールや液晶パネル搬送ロボットアーム、風力発電の風車ブレード、人工衛星の部材など幅広い分野で活躍している。

このように、幅広い分野で利用されている炭素繊維は今後もその利用分野の拡大が期待される。当社はピッチ系炭素繊維メーカーのパイオニアとして、摺動特性や低熱伝導率を活かし、新たな用途展開を図っていく。

参考文献

- 1) 曾我部敏明氏：第 31 回複合材料セミナー(2018 年)予稿集 p.24
- 2) 提供 三菱ケミカル株式会社
- 3) 提供 三菱ケミカル株式会社
- 4) 提供 内閣府宇宙開発戦略推進事務局