

コールタールから生まれる 炭素材の付加価値を さらに高めるピッチ系炭素繊維

良質な含浸ピッチを原料に

特徴ある炭素繊維を製造

炭素繊維には衣服などに使われるアクリル繊維を原料とする「PAN系」や、製鉄プロセスでの石炭乾留や石油精製の副産物を原料とする「ピッチ系」があり、NGFは石炭乾留時に副生するコールタール中の含浸ピッチを原料に炭素繊維を製造している。含浸ピッチとは、前号で紹介したニードルコークスに使用される純度の高いピッチを熱処理して、軽い成分をさらに揮発させて硬質(重質)にしたもの。NGFでは炭素繊維の原料となる含浸ピッチのすべてを(株)シーケムの広畑製造所から調達している。

新日鉄では1981年、石炭乾留副産物の高度利用を目的とし、土木建築分野・機械産業分野向けを狙ったピッチ系炭素繊維の技術開発をスタートした。85年には広畑製鉄所にパイロットプラントを建設して製造技術のノウハウを蓄積し、95年に宇宙・スポーツ・レジャー分野向けの炭素繊維材料開発を得意とする日本石油(現・JX日鉱日石エネルギー(株))と各々の事業を統合してNGFを設立、今日まで多彩な市場分野に優れたピッチ系炭素繊維を提供し続けている(現在、NGFは新日鉄マテリアルズ(株)のグループ会社)。

炭素繊維市場全体ではPAN系が主流だ。しかし、材料の変形しにくさを表す弾性率の標準値が240ギガパスカル(GPa)(航空機用は300GPa)のPAN系は、500GPa以上の高弾性率を持つ

前号まで2回シリーズで、製鉄の副産物であるコールタールを原料とした炭素材や化学品原料の技術開発の世界を紹介した。新日鉄グループの日本グラフィイトファイバー(株)(以下、NGF)では、そこで生まれた炭素材(含浸ピッチ)を原料に、付加価値を高めたピッチ系炭素繊維を製造している。今号では、高強度・高弾性などの特性から産業、土木・建設、宇宙航空、スポーツ・レジャーなど幅広い市場分野で活躍するピッチ系炭素繊維の製造技術とNGFの強みを紹介するとともに、今後の用途開発の方向性を展望する。

材料の製造が難しくコスト高になる。一方、ピッチ系炭素繊維は、50〜900GPaまで幅広い弾性率を比較的容易につくり分けることができる。NGFでは特にPAN系炭素繊維が得意とする300GPaクラスとの差別化を図るため、低弾性率と高弾性率の領域の製品開発に注力している(図1)。

水素を使って 炭素繊維に適した 紡糸原料ピッチに改質

シーケムから調達した含浸ピッチは、まず炭素繊維製造に適した紡糸原料ピッチに改質するため、水素を添加した後、熱重合(※1)し、軽質物を高精密蒸留で飛ばし、最後にフィルターで濾過して微細な不純物を除去する(図2)。水素は

コールタールに含まれる硫黄や窒素を除去するとともに、含浸ピッチ中の分子構造を変化させ、黒鉛結晶が成長しやすい炭素結合(6員環状炭素※2)に転換する役割を担う。6員環状炭素は加熱することで黒鉛結晶へ転換し、その結晶成長とともに強度と弾性が上がる。含浸ピッチのままでは黒鉛結晶への転換は不十分で、熱処理しても発達した黒鉛構造が生まれない(等方性ピッチ)。しかし水素を添加し分子構造を調整することで、液体状態でも規則性のある分子(液晶構造)が生まれる(メソフェーズピッチ)。バランスよく液晶化したメソフェーズピッチは熱分解温度以下の軟化点物質が溶け始める温度)を持ち、高品質な炭素繊維の原料となる(写真1)(等方性ピッチは汎用の低弾性炭素繊維の原料となる)。

※本企画では2010年4月号から数回にわたり、長年、製鉄事業が培ってきた経験と技術を基盤に成長・発展を遂げるグループ各社の保有技術にスポットを当てて、その原点と技術開発の最先端を紹介しています。

1 PAN系・ピッチ系炭素繊維の物性比較

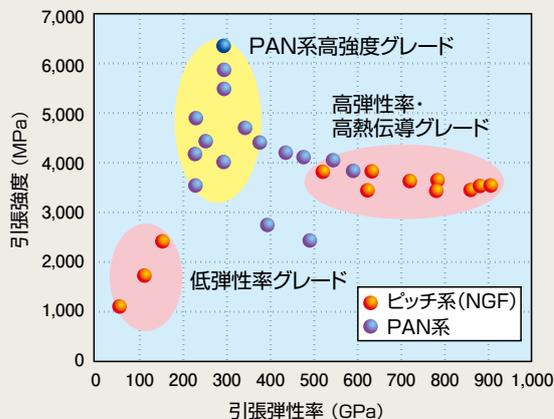
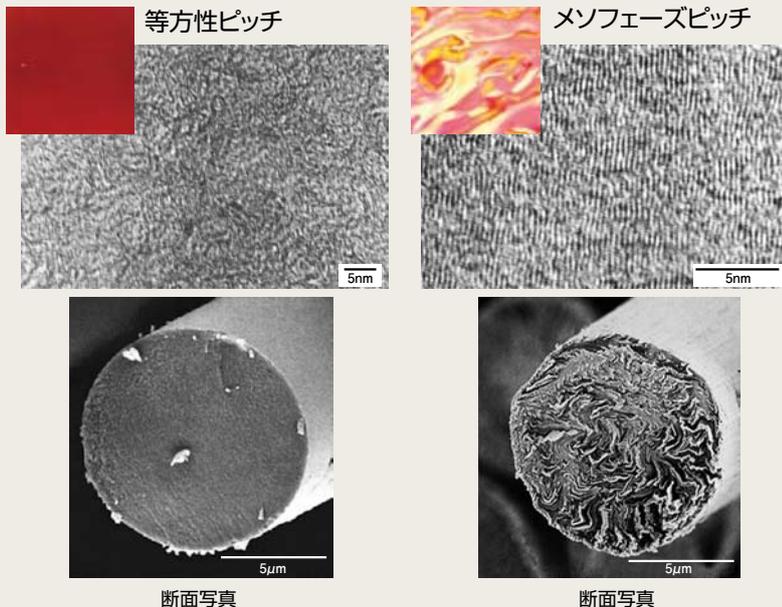


写真1 原料ピッチの違いによる炭素繊維構造の変化



4 メソフェーズピッチの紡糸での配向

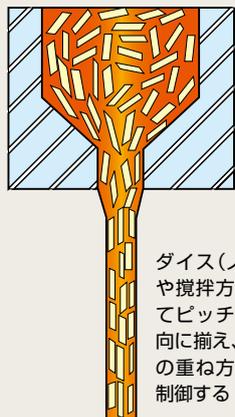
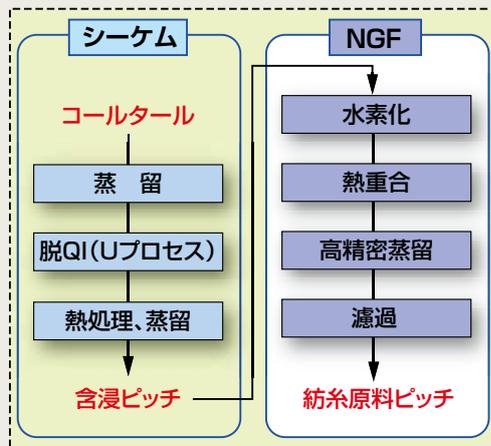


写真2 繊維断面が割れた炭素繊維



2 原料改質プロセス



3 ピッチ系炭素繊維の製造工程

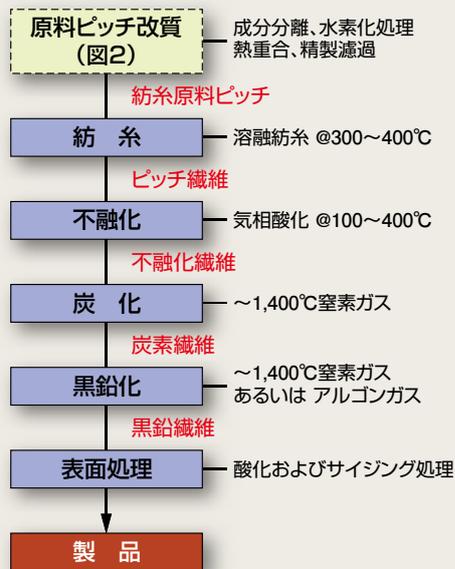


写真3 製造ライン



※1 重合：1種類またはそれ以上の単位物質の分子が、2つ以上化学的に結合して、元のものより大きい化合物をつくること

※2 6員環：化学物中、環状に結合している原子が6つあるもの

紡糸工程で結晶を制御し、 熱処理で強度・弾性を さらに高める

改質後の紡糸原料ピッチは、**図3**の製造プロセスを経て炭素繊維となる。まずピッチを直径約10 μ m(毛髪の10分の1)に繊維化する紡糸工程では、ダイス(ノズル)の形状や攪拌方法などによって、ピッチの結晶を縦方向にそろえ、ともに、結晶が配列した層の重ね方やそろえ方(断面構造)を制御して弾性や強度などの物性を最適化している(**図4**)。現在、メソフェーズピッチを紡糸原料とする高強度・高弾性の炭素繊維を製造できる企業は世界で3社しかない。その中で、品質欠陥となる繊維断面の割れが生じない結晶配向に制御したピッチ系炭素繊維を製造できているのはNGFだけだ(**写真2**)。

を高めて軟化点を上昇させる(気相酸化による不融化)。その不融化繊維を、無酸素状態で加熱・焼成して炭素以外の元素や不純物を除去し炭素濃度を高め(炭化)、その後さらに熱処理温度を上げて、炭素の結晶を規則正しく再配列させ弾性率や強度を上げている(黒鉛化。鉛筆の芯と同じ結晶構造)。こうして製造された炭素繊維は樹脂と複合化して使用されるケースが多いため、最後に樹脂との接着性や二次加工時の加工性を高める表面処理を施して製品となる。

通常、ピッチ系炭素繊維材料は直径10 μ mの糸を6000、1万2000本束ねて製品化する(**写真3**)、NGFは軽量化ニーズの要求に応えそのクラスと同程度の弾性で世界一細い7 μ m繊維で400本束の製中も工業化している。

ピッチ系炭素繊維の 優れた物性を活かし、 新たな市場開拓に挑む

NGFは弾性率の異なるピッチ系炭素繊維を、各種繊維・織物や熱硬化性樹脂を含浸させた成型用材料(プリプレグ)など、用途に応じた仕様で提供している(**写真4**)。

1988年に設立された日鉄コンポジット(株)(2010年に新日鉄マテリアルズ(株)と統合)でCFRP複合材料として多方面に用途展開していることも大きな強みだ。

現在、低弾性材料(50~150GPaクラス)はゴルフクラブのシャフトや釣竿などスポーツ用品に多く使用され、一方、PAN系では製品化が難しい高弾性材料(600GPa以上)では、軽くて強く、変形しにくい特性を活かして印刷やフィルム製造などで使われる各種ロール、液晶・半導体搬送用ロボットのアーム、土木・建築用補強材などに使われ、近年では軽さと剛性が求められる競技用自転車フレームにも採用されている(**写真5**)。

今後の需要拡大が期待できる分野は、工作機械のモーター用シャフト、ロボットアームやビーム。特に大型工作機械の長尺ビームは自重が重く、また振動などで加工精度が落ちる。このため、軽量で振動減衰性能が高いCFRPを使うことで加工精度を高めることができる(**写真6**)。

高弾性の炭素繊維は熱伝導率も高く(熱を伝えやすい)、また複合材料とすることで熱膨張係数をゼロにすることができるといわれている(**図5、6**)。

そうした特性が目され、近年では電子機器の放熱用部材や、ソーラーパネル部材、太陽光の有無によって200 $^{\circ}$ C以上の温度差がある宇宙空間の人工衛星アンテナ用部材として採用されている(**写真7**)。

実用材料で他に類を見ない高弾性率(900GPa)や熱伝導率(900W)など特徴ある物性を持つピッチ系炭素繊維。現在NGFは、2つの方向性で用途開発に取り組んでいる。一つは「産業用途における金属の代替」だ。さまざまな産業分野で省エネルギーが求められる中で、軽量で剛性の高いピッチ系炭素繊維は製造装置など設備機器自体の軽量化に寄与できる。

もう一つは、ピッチ系炭素繊維の熱伝導率の良さや熱膨張係数ゼロなどの機能を活かした「一般民生分野での用途開発」。例えば、電子機器デバイスの高機能・高密度化がさらに進む中で、機器の信頼性を高める高熱伝導用の電子材料としての放熱性能が高く評価されている。

NGFでは、今秋から稼働させた増設製造ラインによる供給能力を武器に、新たな市場分野の開拓に挑み続けていく。

監修

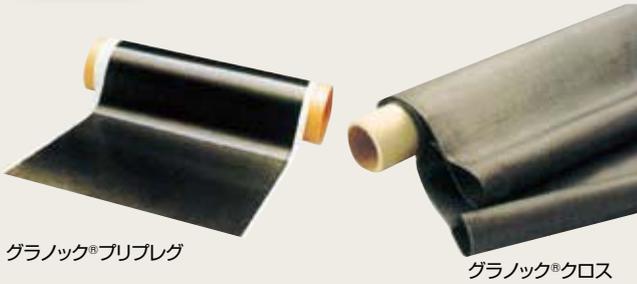
日本グラファイトファイバー(株)

取締役 広畑工場長 (工学博士)

荒井 豊 (あらい ゆたか) (1987年入社、資源工学専攻)



写真4 高性能ピッチ系炭素繊維製品



グラノック®プリプレグ

グラノック®クロス



グラノック®ヤーン

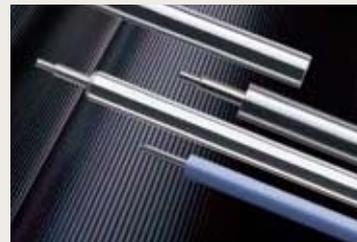
写真5 従来から実績のある採用事例



ゴルフクラブ
提供: SRIスポーツ(株)



土木・建築用補強材



印刷機ロール

5 ピッチ系炭素繊維の熱伝導率

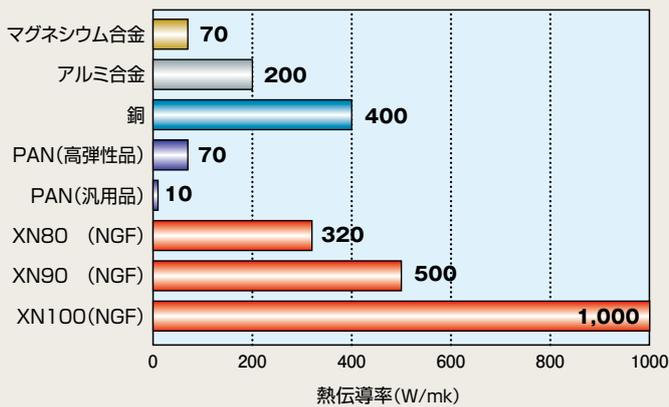
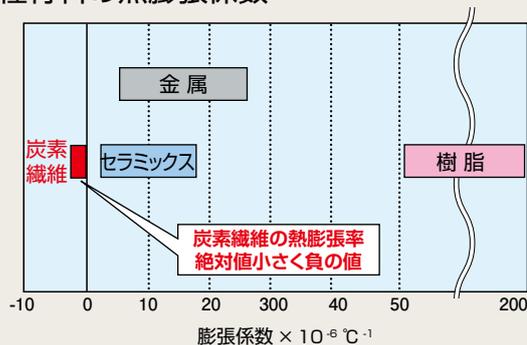


写真6 自動車パネル加工用設備



軽量の炭素繊維にすると自重が軽くなり、動作時の振動減衰性能が高まる

6 各種材料の熱膨張係数



炭素繊維の熱膨張率
絶対値小さく負の値

写真7 人工衛星アンテナ



特定地域にピンポイントで電波を送る必要性から内面形状が複雑なため、“変形ゼロ”が部材特性として必須