

# ピッチ系炭素繊維の構造と物性

## Structure and Properties of Pitch-Based Carbon Fibers

荒 井 豊<sup>(1)</sup>  
Yutaka ARAI

### 抄 録

メソフェースピッチを原料とする高性能ピッチ系炭素繊維は高強度で高弾性率をもつ特徴を有する。機能的特性の一つとして熱伝導性にも優れる。これらの性質はこの炭素繊維が発達した黒鉛結晶で構成されることから由来している。この繊維はここ10年ほどの間で盛んに研究開発が行われており、著しい進歩を遂げている。新日本製鐵が開発したエスカイノス炭素繊維を中心に、炭素繊維の製造方法及び構造と特性、高強度化への取り組みとその機構について概要した。

### Abstract

The high-performance pitch-based carbon fibers made from mesophase pitch feature high strength and high modulus of elasticity. Moreover, they have excellent thermal conductivity. These excellent properties are attributable to the structure of carbon fibers, consisting mainly of well-grown graphite crystals. During these ten years, extensive research has been conducted on carbon fibers, achieving remarkable progress. The manufacturing method, structure and properties of carbon fibers, the efforts being made for the improvement of their strength and the mechanism of their strength are outlined, centering around the Eskainos carbon fiber developed by Nippon Steel Corporation.

## 1. 緒 言

炭素繊維は、主に炭素原子から構成される繊維状物質である。炭素繊維の最初の応用例はエジソンの電球用フィラメント<sup>1)</sup>であると言われているが、その後1959年に Union Carbide Corporation (UCC) によってレーヨン<sup>2)</sup>を原料とする炭素繊維の工業化が始まることによって、今日的意味での炭素繊維としての歴史が始まったと言える。その後、進藤の基本特許<sup>3)</sup>をもとに、1962年に日本カーボンによって世界で最初のポリアクリルニトリル (PAN) 系炭素繊維の工業化が行われ、その後、英国、米国、日本を中心に高強度 PAN 系炭素繊維の開発、工業化が盛んに行われるようになり、今日の状態をもたらしたのである。

ピッチ系炭素繊維は、より安価な製品をとる市場要求に加えて、副生物の高度利用の目的で大谷の研究<sup>4)</sup>をもとに、1969年に呉羽化学工業で等方性ピッチを原料に最初の工業化が行われた。高性能ピッチ系炭素繊維は、その基本構成はやはり大谷の研究<sup>4)</sup>に端を発しており、1975年に UCC (現在は Amoco Corporation に炭素繊維部門を売却) によってメソフェースピッチを原料として工業化<sup>5,6)</sup>が行われた。しかしながら UCC が市場に出したメソフェースピッチ炭素繊維は引張強度が2GPa 程度であり、現在の基準から考えれば使用される分野が限られた材料と言わざるを得なかった。

今日、軽量で高強度、高弾性率である炭素繊維は、主に先進複合材料基材として利用され、高性能炭素繊維と呼ばれる弾性率200GPa

以上、強度2~6GPa 以上のものは PAN とメソフェースピッチを原料として製造されている。特に、メソフェースピッチ炭素繊維は、PAN 系炭素繊維に比べ高弾性率なものが容易に得られる特徴があり、黒鉛結晶の理論弾性率である1000GPa にほぼ匹敵するものも研究室レベルでは得られる状況にある。又、軽量でかつ熱伝導性に優れる特徴から、高温用部材、特に宇宙、航空分野では他に代わる材料がない、特異的性質を有する材料として注目されるものである。

メソフェースピッチ炭素繊維の工業化で先行した米国では、上記特徴を発揮する繊維の製造開発に傾注したが、繊維としての使い勝手はコスト、品質の面で改善の余地を多く抱えている。一方、ピッチ系炭素繊維の発明国である日本では、メソフェースピッチ炭素繊維の工業化には遅れたものの、10年ほど前からコスト及び強度の改善を主体とした研究開発が盛んとなり、最近では、引張強度で4GPa を越えるものも市場に出されるようになってきている。

本報は、メソフェースピッチを原料とする高性能ピッチ系炭素繊維の製造方法及び構造の概略に触れたのち、引張強度の改善を中心とした繊維開発技術について述べる。

## 2. 炭素繊維の製造と構造

### 2.1 製造方法

炭素繊維の製造方法は、プリカーサー繊維を調整し、不融化处理あるいは安定化处理を行って熱硬化性繊維にした後に、不活性ガス中、高温で炭化、黒鉛化するものである。従ってプリカーサー繊維

<sup>(1)</sup> 技術開発本部 先端技術研究所 化学研究部 主任研究員 工博

の違いが、得られる炭素繊維の基本的構造の違いを決定することとなる。ピッチ系炭素繊維の場合、プリカーサー繊維用原料ピッチとして光学的等方性ピッチと光学的異方性（液晶あるいはメソフェース）ピッチとがある。いずれもコールタールや石油精製あるいは石油化学工業の過程で生ずる重質油を紡糸性のよいピッチに改質，調整したものである。光学的等方性ピッチからは汎用炭素繊維（General Purpose Carbon Fiber）と呼ばれる引張強度0.6～1GPa，引張弾性率40GPa程度の物性を有する炭素繊維が得られる。一方，光学的異方性ピッチであるメソフェースピッチからは引張強度2～4GPa，引張弾性率150～900GPa程度の高性能炭素繊維（High Performance Carbon Fiber）が得られる。

ピッチ系炭素繊維の製造は図1に示すように，ピッチの改質工程では原料重質油を分離精製した後，水素化などの化学的処理を施し，その後熱重合を行うことで紡糸用ピッチを製造する。得られたピッチを熔融紡糸によって直径数μm～10数μmの繊維形状とする紡糸工程でプリカーサー繊維（ピッチ繊維）が得られる。続いて熱可塑性であるこのピッチ繊維を，気相酸化によって酸素を導入することで不融の熱硬化繊維とする不融化工程を経る。更に炭化処理，黒鉛化処理によって炭素以外の元素のほとんどは繊維外に放出されると共に黒鉛結晶の成長が生じる。炭素繊維はそれ自身が化学的に安定であるため，複合材料とした際にマトリックスとのなじみが悪いため，酸化によって繊維表面に官能基を導入する表面処理等の複雑な複数の工程を経て初めて製品となる。

このようにピッチ系炭素繊維の製造は，化学反応，熔融紡糸技術，高温焼成技術などの異種工学の集合体で構成され，それぞれの技術が有機的に結合され，初めて優れた炭素繊維が得られる。

### 2.2 ピッチ系炭素繊維の構造

高性能ピッチ系炭素繊維の原料であるメソフェースピッチは，平面状構造を有する主として縮合多環芳香族からなる分子が互いに積み重なった構造をとる一種のネマティック液晶である。熔融したメソフェースピッチにずり変形を与えることでずり変形の方向に平行に平面状分子が配列する。図2に模式的に示すように<sup>7)</sup>，熔融紡糸の

段階でメソフェースピッチの平面構造状分子が繊維軸方向に高度に配向したピッチ繊維が得られる。このときメソフェースピッチの構成分子が平面構造をとるために繊維軸と直角な繊維断面方向にも規則性をもつこととなる。

写真1の偏光顕微鏡写真並びに光学的異方性組織解析装置<sup>8,9)</sup>で表示した分子配向状態が示すように，メソフェースピッチを構成する分子は繊維の横断面方向で種々の配列をとり，この配列の仕方によってラジアル，オニオン，ランダムなどメソフェースピッチ炭素繊維に特徴的に現れる繊維断面構造を有することとなる。偏光顕微鏡等で観察されるこれらの巨視的構造は，その後の不融化，炭化，黒鉛化の過程で大きく変化することはない，写真2の走査型電子顕微鏡（SEM）写真に示すように，炭素繊維の状態においてもピッチ繊維の段階で示す巨視的構造を保有する。

一方，結晶サイズの領域の構造（微視的構造）は，炭化，黒鉛化の過程で大きな変化が生じる。図3に模式的に示すように<sup>10)</sup>，メソフェースピッチの平面状分子は1300°C程度から6員環構造が発達し，

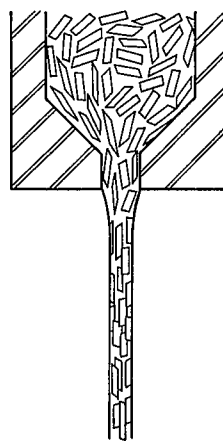


図2 紡糸によるメソフェースピッチの配向模式図

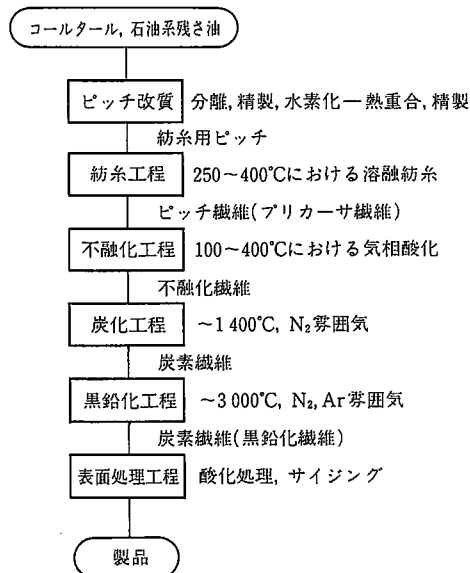


図1 ピッチ系炭素繊維の製造工程

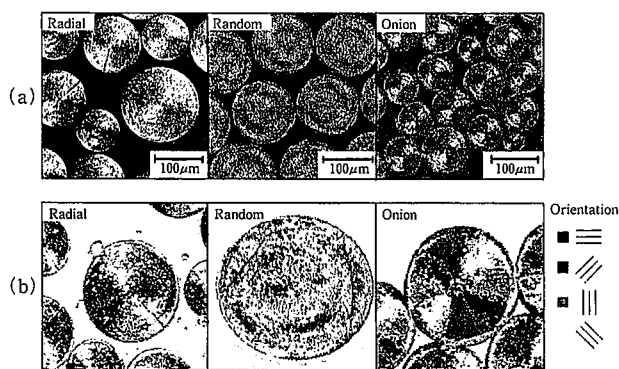


写真1 (a)ピッチ繊維の偏光顕微鏡写真と(b)メソフェース分子の配向状態図

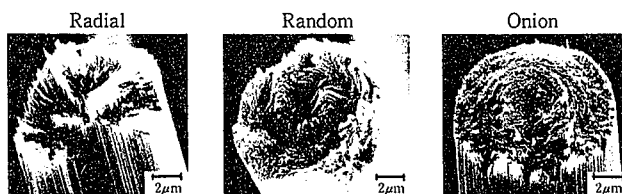


写真2 各種構造のピッチ系炭素繊維断面写真

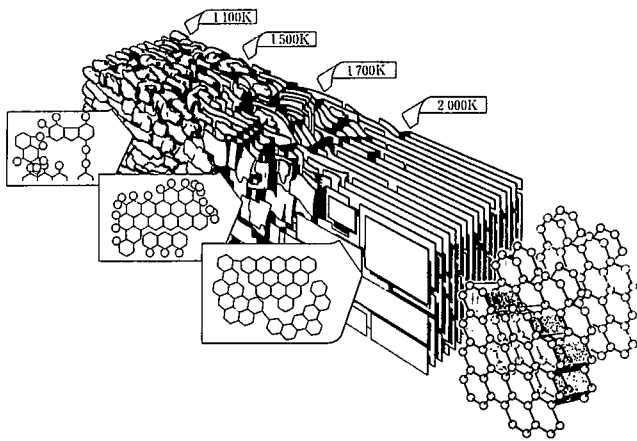


図3 炭化, 黒鉛化におけるメソフェースから黒鉛への変化

平面構造の拡大と共に褶曲部分の引き伸ばしが図られ, 2000°C以上の焼成ではかなり広い層状構造を有する黒鉛結晶構造を呈するようになる。

この黒鉛層面の広がり方向と繊維軸との傾き(配向度あるいは配向角で表わす)が炭素繊維の弾性率を支配的に決定し, 層面の間隔と厚み及び広がり等の黒鉛化パラメータが引張強度に関係することが知られている<sup>11)</sup>。高弾性率でかつ高い引張強度をもつ炭素繊維を得るには, 黒鉛結晶の配向が繊維軸方向に良く揃っているが, 黒鉛結晶の成長がある程度抑制されたすなわち黒鉛化性の低いものが好ましい。

2500°Cで黒鉛化したほぼ弾性率が等しいメソフェースピッチ炭素繊維において, 黒鉛化パラメータの一つである黒鉛結晶の積層厚み  $L_c$  と引張強度の関係を図4に示す。 $L_c$  が小すなわち黒鉛化性が低いものが高い引張強度を保有することがわかる。高い弾性率, すなわち黒鉛結晶の配向性の向上と黒鉛化性の抑制とは相反する関係にあるが, メソフェースピッチの調整と紡糸方法によって配向を維持しつつ黒鉛化性を低下させる技術が開発されている<sup>12)</sup>。

新日本製鐵が製造する石炭ピッチ系炭素繊維エスカイノス (Eskainos) NU-80とAmocoのThornel P-120を比較すると, 表1に示すように両者はほぼ等しい弾性率にもかかわらず, 引張強度はNU-80がかなり高い値を示す。図5に黒鉛結晶の発達程度を示す112回折

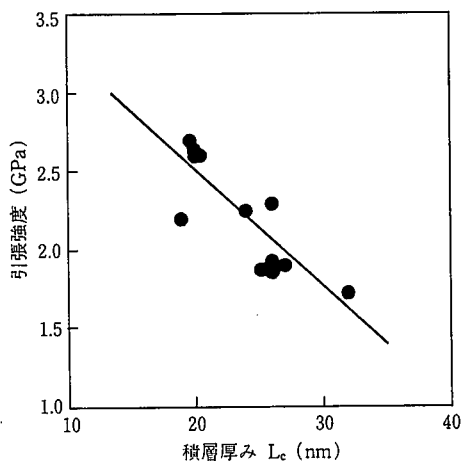


図4 黒鉛結晶の積層厚み  $L_c$  と引張強度の関係

表1 市販超高弾性ピッチ系炭素繊維の物性

	Eskainos NU-80	Thornel P-120
引張弾性率 (GPa)	785	827
引張強度 (GPa)	3.23	2.20
密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2180	2180
黒鉛層面間隔 $d_{002}$ (nm)	0.3393	0.3374
積層厚み $L_c$ (nm)	21.8	28.6

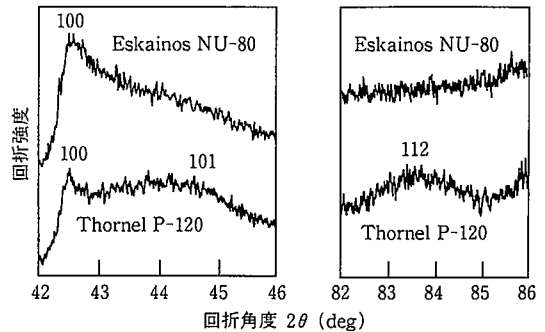


図5 市販炭素繊維のX線回折図

線の出現と100と101回折線の分離の状況を示すが, NU-80は高い引張弾性率を有するにもかかわらず, 三次元規則性黒鉛構造を表す112回折線の出現並びに100と101回折線の分離は認められず, P-120に比べ黒鉛化性を抑えた繊維構造に調整されていることがわかる。

透過型電子顕微鏡 (TEM) による解析<sup>13,14)</sup> から, Thornelの黒鉛層面構造は図6(a)のような形状に対し, エスカイノスは図6(b)のように黒鉛層面が繊維断面方向で褶曲した構造<sup>15)</sup> となっており, 繊維軸方向の黒鉛結晶の配向は変わらないものの, 繊維横断面方向に褶曲するために黒鉛結晶の成長が抑制されると共に, かつクラックの伝播が阻害され高強度が達成されることがわかった。

### 2.3 ピッチ系炭素繊維の特徴

メソフェースピッチから作られるピッチ系炭素繊維は, ある程度発達した黒鉛結晶が繊維軸方向に極めてよく配向した構造であることから, 引張弾性率が高い特徴以外にも黒鉛がもつ性質を受け継いでいる。いくつかある性質の中で特徴的なものを表2に示す。特にピッチ系炭素繊維で特徴的なものに化学的安定性, 熱伝導性が挙げられる。

化学的安定性の面からは, 金属マトリックス複合材にした際に織

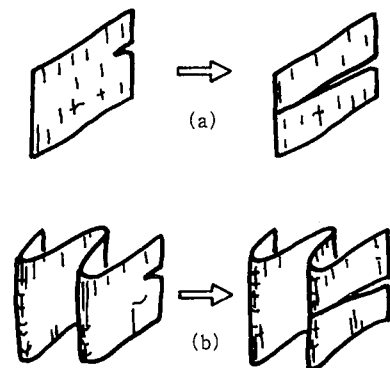


図6 平板状(a)及び褶曲状黒鉛構造(b)のクラック進展モデル

表 2 ピッチ系炭素繊維の機能的特徴

化学的性質	PAN系に比べても耐酸、耐アルカリに優れる PAN系に比べ高温空気に耐える
熱的性質	熱膨張係数が小さい 熱伝導率が高い
電磁氣的性質	導電性である(磁気シールド効果がある) X線透過性が大

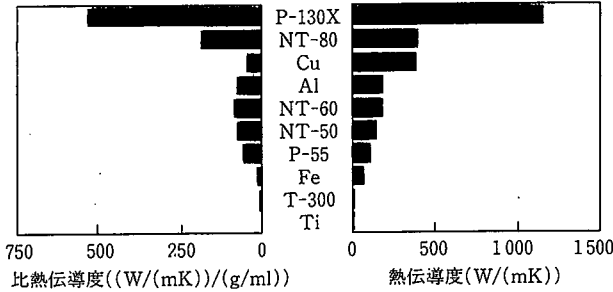


図 7 各種材料の熱伝導度, 比熱伝導度

維界面でのカーバイト生成がPAN系炭素繊維に比べ少なく、このため強度の発現が高いと言われている。又、セラミックスマトリックス強化繊維とした場合にも、PAN系炭素繊維に比べて高い耐酸化性のためにピッチ系炭素繊維が適している。

熱伝導性の面からは、黒鉛結晶のa軸方向の熱伝導率が2400W/mKと非常に大きな値をとる<sup>16)</sup>ことから、図7に示すように高弾性率ピッチ系炭素繊維が他の材料に比べて極めて高い熱伝導率を有し、特に重量当たりで比較した場合に優れた特徴を有することがわかる。図中P-130Xは熱伝導率の改善を目指してAmoco社で開発されたピッチ系炭素繊維であるが、理想黒鉛のほぼ50%の熱伝導率を達成するまでに至っている。この熱伝導性を利用した用途分野として、ブレーキなどの摺動材、ロケットノズルやエンジンコーンなどのアプリケーション材などですでに実用化されているが、この他に電子機器用パッケージ、衛星用放熱装置などの用途開発が行われており<sup>16)</sup>、極限の用途においては他の材料では得られない優れた特性を、実用材料になかでピッチ系炭素繊維だけが備えている。

### 3. 高強度化へのアプローチ

ピッチ系炭素繊維は高弾性率が得られやすい半面、黒鉛化性が発達したため脆弱である欠点も内在する。高強度化は先に述べたように、ピッチ及び紡糸における構造制御方式の開発により、繊維の平均構造を褶曲状の黒鉛結晶構造とすることから始まった。更に現在では、高強度化へのアプローチは原料ピッチ並びに紡糸工程での改善だけではなく、不融化及び炭化の工程でも取り組まれている。

不融化工程は反応ガス(多くの場合は酸素)が固相のピッチ繊維内を拡散しつつピッチ中の活性成分と反応し、固定化される。このときの反応は主に水素の引き抜きと固定化された酸素の架橋によるピッチ繊維の高分子化である。模式的には図8に示すように、気相から固相に侵入した酸化ガスはピッチ中の活性の高いB成分(例えば脂肪族炭素)や活性の低いC成分(例えば芳香族炭素)と反応しながら繊維表層から中心に向けて進行する<sup>17)</sup>。このときに酸化ガスや反応条件を適当に調整することで繊維径が約10 $\mu$ m程度の繊維の表層と内部の反応量を制御することが可能となる。この繊維の表層と内

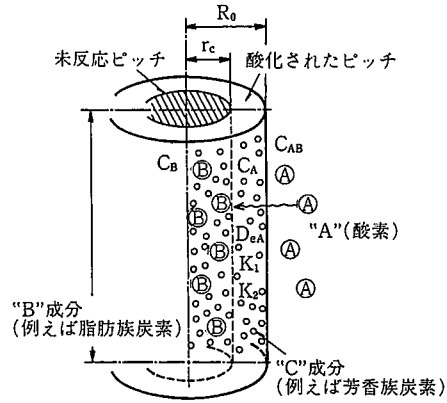


図 8 不融化の反応モデル図

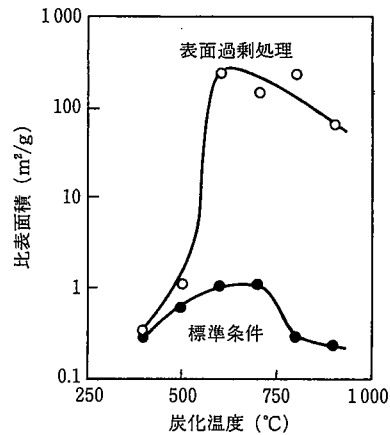


図 9 不融化条件の違いによる炭化過程での比表面積変化

部の反応量を任意に調整することが後述するように強度発現に重要な因子となる。

不融化で取り込まれた酸化ガスは、炭化の際にその多くはカルボニックガスとなって放出される。不融化の際に、より過剰に反応した部分は当然炭化の際に放出する量も増えることとなる。反応の適当な制御により、繊維表面を選択的に過剰酸化させるなどすると、炭化の際に放出される揮発元素量も非常に大きなものとなり、繊維表面に微細な空孔が形成される。

炭化過程における繊維の比表面積の変化を図9に示すが、不融化の際の反応条件で空孔の形成の程度が非常に大きく変わることがわかる<sup>18)</sup>。この空孔は不融化及び炭化処理の組み合わせで行ってもよいが、低温で炭化した繊維に賦活などの処理を加え、強制的に空孔を形成させてもよい<sup>19,20)</sup>。黒鉛化の段階でこれらの微細な空孔は次第に閉じるものの、繊維表面にはマイクロクラックとして痕跡が残り、これが強度の向上に結び付く。

強度発現のメカニズムは、模式的には図10に示すように、繊維表面に形成されたマイクロクラックが強度を支配する主亀裂の進展長を長くすることにより靱性を高める効果<sup>21)</sup>によるものと考えている。このような原理によって、高弾性ピッチ系炭素繊維の引張強度は従来の炭素繊維に比較して40~80%も改善される<sup>22)</sup>。

この繊維表面構造の制御は複合材料として利用する際に、マトリックスとの接着力を改善するために行われる表面処理とも密接に関係する。FRP用繊維に用いられる表面処理は電解酸化処理が一般的

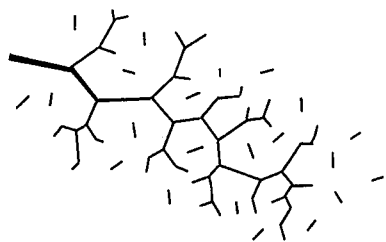


図 10 ミクロクラックによる主クラックの枝別れ

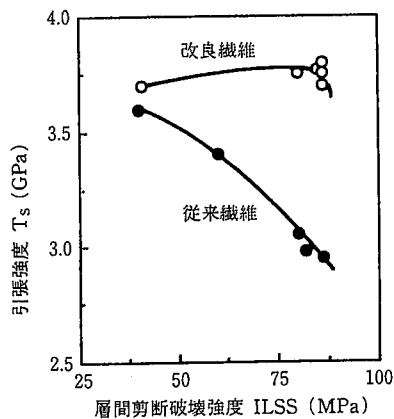


図 11 層間剪断破壊強度と引張強度の関係

に行われるが、樹脂との接着力を改善するような酸化処理を行うと、高弾性率炭素繊維表面に欠陥が導入され、繊維の引張強度が低下することが知られている。しかしながら、繊維表面構造を制御した改良繊維は、弾性率600GPaの高弾性率炭素繊維においても図11に示すように引張強度を低下させることなく、樹脂との接着力を示す層間剪断破壊強度 (ILSS) を向上させることを可能としている。

新日本製鐵では、上述する各種の強度向上思想に基づいてエスカイノス炭素繊維の改善を行ってきている。引張弾性率が400~500GPaグレードの炭素繊維の引張強度の歴史の変遷は、図12に示すように常に性能の向上に努めてきている姿を示しているといえる。最近発表したNUシリーズは写真3に示すように、従来のNTシリーズの繊維径10 $\mu$ mを7 $\mu$ mまでに細くしたもので、高弾性領域での引張強度の向上と共に繊維のハンドリング性を大幅に改善したものである。

#### 4. 結 言

メソフェースピッチを原料とする高性能ピッチ系炭素繊維の製造方法並びにこの繊維の構造及び特徴の概要について述べると共に、高強度化に向けてのアプローチとその思想について説明した。国内におけるピッチ系炭素繊維の本格的開発の歴史は10年がたった地点であり、真に基幹素材としてこれから各種分野に浸透し、市民権を得ていくものと考えている。

本報には記載しなかったが、競合するPAN系炭素繊維や他の無機繊維と比べて圧縮強度等の一部の面で劣る部分がある。しかしながら、エスカイノス炭素繊維の開発に携わる著者らは、ピッチ系炭素繊維が現在抱える弱点多、今後の研究開発の中で着実に改善されていくであろう潜在的能力を、このピッチ系炭素繊維の中に感じている。

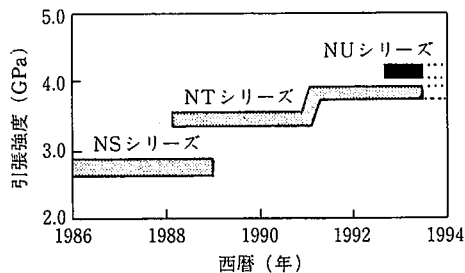


図 12 エスカイノス炭素繊維の引張強度の変遷

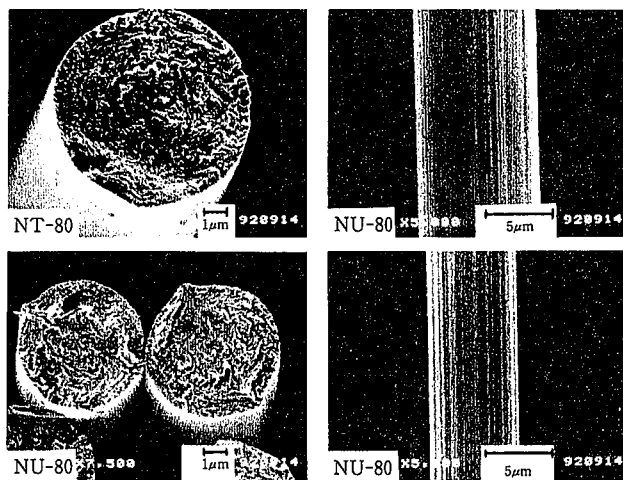


写真 3 エスカイノス炭素繊維の走査電子顕微鏡写真  
上段NTシリーズ(NT-80)下段NUシリーズ(NU-80)

#### 参考文献

- 1) 例えば、大谷杉朗、大谷朝男：カーボンファイバー入門、東京、オーム社、1983
- 2) 日本特許出願公告 昭37-4405. 1962年6月13日
- 3) 日本特許出願公告 昭41-15728. 1966年9月5日
- 4) 日本特許出願公告 昭49-8634. 1974年2月27日
- 5) Singer, L. S.: Carbon. 16 (6), 409 (1978)
- 6) U. S. Patent 4005183. 1977 Jan. 25
- 7) Singer, L. S.: Fuel. 60, 839 (1981)
- 8) 樋口雅一、砂子洋文、富岡紀夫、藤本研一：第16回炭素材料学会年會要旨集、東京、1989, p.182
- 9) 日鉄テクノス：光学的異方性解析装置カタログ：(Cat. No. MTA2000) 1990年2月
- 10) Marsh, H.: Carbon. 29 (6), 703 (1991)
- 11) Hamada, T., Nishida, T., Sajiki, Y., Matsumoto, M.: J. Mater. Res. 2 (6), 850 (1987)
- 12) U. S. Patent 477589. 1988 Oct. 4
- 13) Guigon, M., Oberlin, A., Desarmot, G.: Fiber Sci. Tech. 20, 177 (1984)
- 14) Guigon, M., Oberlin, A.: Composites Sci. Tech. 25, 231 (1986)
- 15) Endo, M.: J. Mater. Res. 4 (4), 1027 (1989)
- 16) Bertram, A., Beasley, K., Torre, W. D.: Naval Eng. J. 104 (3), 276 (1992)
- 17) Arai, Y., Iwashita, T., Tomioka, T.: Int. Symp. on Carbon Tsukuba-1990, Tsukuba, 1990, p.782
- 18) 荒井豊、富岡紀夫：第18回炭素材料学会年會要旨集、宮代、1991, p.76
- 19) 日本特許出願公開 平3-90624. 1991年4月16日
- 20) 日本特許出願公開 平3-167316. 1991年7月19日
- 21) 田村今男、堀内良：材料強度物性学。東京、オーム社、1984
- 22) 日本特許出願公開 平3-294520. 1991年12月25日