

低弾性および高熱伝導ピッチ系炭素繊維

Pich-Based Carbon Fiber with Low Elasticity and High Heat Conduction

荒 井 豊^{*(1)}
Yutaka ARAI

抄 録

ピッチ系炭素繊維はその黒鉛結晶を制御することで、幅広い特性を与えることが可能である。PAN系炭素繊維では製造が不可能な低弾性率炭素繊維と高弾性、高熱伝導率炭素繊維に関して、これらの繊維の特徴と応用に關して紹介した。日本グラファイトファイバー(株)が製造、販売するこれらの繊維は他の材料には無い特性を有している。

Abstract

Quite a wide variety of properties can be given to pitch-based carbon fiber by controlling its graphite crystal. Herein introduced are characteristics and applications of the low elasticity carbon fiber and the high elasticity, high heat conduction carbon fiber, both of which could not be produced from the PAN carbon fiber. These new fiber products manufactured and marketed by Nippon Graphite Fiber have unique characteristics hitherto unseen in other materials.

1. 緒 言

炭素繊維は実質的に炭素元素だけから成る繊維と定義されている。この繊維を用いた製品はゴルフシャフト、釣竿等のスポーツ用品、あるいはモバイルコンピューターなど軽量、高強度を生かした身の回りの商品や、ロケット、航空機、レーシングカーなどの高速移動体、人工衛星の各種部材をはじめ、最近では産業用高速回転ロール、土木、建設用補修資材、あるいは建築用軽量トラス構造材、橋梁用ケーブルなどの大型構造物、さらにはリチウムイオン2次電池用機能性素材、等々、ここ10年の間に用途面で大きな広がりを見せている。

炭素繊維はその出発原料の違いや製品の形態、特性などにより各種の分類がなされているが、大きくはポリアクリルニトリル(PAN)を出発原料とするPAN系炭素繊維と、石油やコールタールを原料とするピッチから作られたピッチ系炭素繊維の2種に大別される。また、繊維の形態では連続したフィラメントをスプールに巻いた状態で製品化される連続繊維とトウ状あるいはマット状で処理し、それを裁断した短繊維とがある。

PAN系炭素繊維は弾性率が230GPa程度のもものが主流で、最も高い弾性率で600GPa程度のもものが市販されている。一方ピッチ系炭素繊維は、弾性率50GPaから始まり、高い方は950GPa程度に達するものが市販されている。このように出発原料により得られる炭素繊維の物性は大きく異なる。一方、形態による違いは炭素繊維の製造プロセスに由来している。原料を糸状に賦形する紡糸がPANに比べ難しいピッチ系では短繊維としての形態があるが、そ

の形態ゆえ適用範囲に制限があるのも事実である。しかしながら短繊維炭素繊維は、安価に大量に製造する方法として適しており、産業用資材向け炭素繊維としての地位を築いている。

新日本製鐵グループでは1980年代初頭よりコールタールを原料とするピッチ系炭素繊維の研究を開始し、1995年日本石油株式会社(現在 日石三菱株式会社)との共同でピッチ系連続炭素繊維の製造販売専門メーカーとして日本グラファイトファイバー(株)(以下NGFと略す)を設立した。

本報ではNGFで製造するピッチ系炭素繊維を中心にピッチ系炭素繊維の特徴やその特性および用途展開に関して紹介する。

2. ピッチ系炭素繊維の構造

図1¹⁾にPAN系炭素繊維とNGF製ピッチ系炭素繊維の弾性率-強度の関係図を示した。PAN系炭素繊維は弾性率が230GPaグレード中心に7000MPaにまで達する高強度のもものが市販されているが、弾性率の範囲は600GPaを上限としている。一方ピッチ系炭素繊維は弾性率の可変範囲は広く、低い方は50GPaから高い方は950GPaにまで達している。

ピッチ系炭素繊維に用いる原料ピッチを偏光顕微鏡で観察すると、液晶性を示さない等方性ピッチ(図2(a)のように観察される)と液晶性を示すメソフェースピッチ(図2(c), (d))の2種に大別される。メソフェースと呼ぶ液晶高分子ピッチを原料に熔融紡糸を行うと、ノズルである細管を流れる際に液晶高分子が配向し、繊維軸方向に平板状の芳香族高分子が並ぶ²⁾。この後、不融性、炭化等の熱処理を行うことで、図3³⁾に示すように繊維軸方向に黒鉛層面が

^{*(1)} 日本グラファイトファイバー株式会社 広畑工場 工場長 工学博士
兵庫県姫路市広畑区富士町1 ☎671-1123 ☎(0792)36-8406

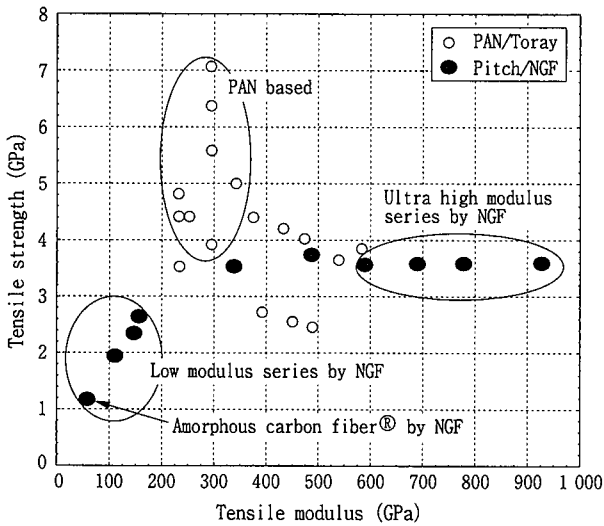


図1 各種炭素繊維の弾性率と強度の関係

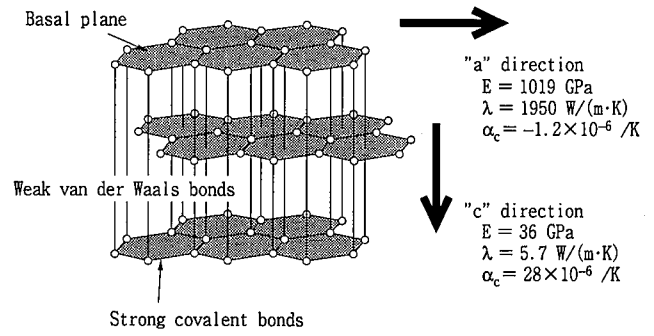
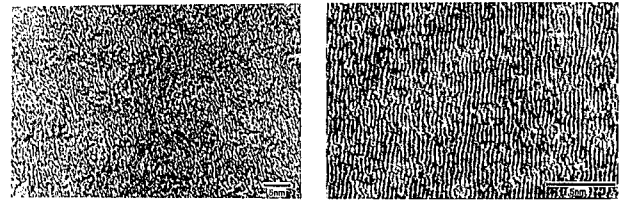


図4 黒鉛の構造と特性



(a) XN-05(アモルファスカーボ) (b) XN-40(高弾性率ピッチ系炭素繊維)

図5 繊維軸方向断面の格子像

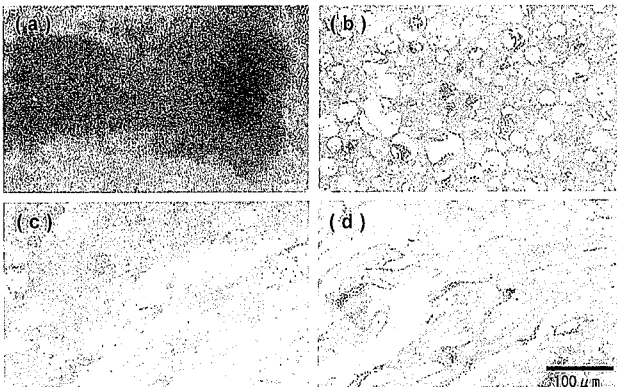


図2 ピッチの偏光顕微鏡写真

(a)等方性ピッチ (b)メソフェーズ等方性球状ピッチ
 (c), (d)メソフェーズ(不等方性)ピッチ

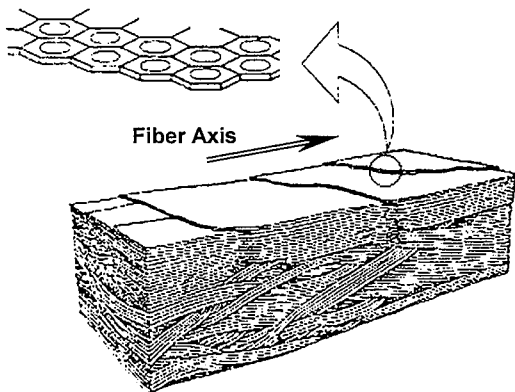


図3 炭素繊維の構造モデル

配向した炭素繊維が得られる。

黒鉛結晶は図4⁴⁾に示すように、黒鉛層面の広がり方向(a軸方向と呼ぶ)には炭素-炭素原子の強力な二重結合により、極めて高い強度と剛性を有する。これが、炭素繊維が軽くて強い素材の基礎となっている。黒鉛のa軸方向の特徴として、熱膨張率が室温前後で負の膨張係数を示すこと、熱伝導率が極めて高いことなどが上げられ、これらはすべて、黒鉛結晶の発達した高弾性ピッチ系炭素繊維の特徴となっている。

一方、液晶性を示さない等方性ピッチを原料とした場合、上記し

た繊維軸方向への黒鉛結晶の配向も示さないし、また、黒鉛結晶の発達も見られないことから、弾性率、強度、熱伝導率も低く、熱膨張率も正の値となり、一般的な炭素繊維の特徴とは大きく異なるものが得られる。等方性ピッチを原料とした繊維構造は図5(a)の電子顕微鏡による格子像で示されるように、メソフェーズピッチから得られた炭素繊維は図5(b)のように繊維軸方向に並んだ規則正しい結晶構造は見られず、乱れた組織であることがわかる。このように、ピッチ系炭素繊維は原料ピッチを変えたり、あるいは繊維製造の過程で黒鉛結晶の成長を制御することで、他の材料には見られない多様な特徴をもたらすことが可能となる。

3. 低弾性率炭素繊維

ここでは黒鉛結晶の成長を抑制した低弾性率炭素繊維の特徴と応用を紹介する。

表1^{5,6)}にNGFで製造する低弾性率炭素繊維の物性を示した。特徴的なことは、他の強化繊維材料と比較して引張強度と圧縮強度のバランスが良いことである。特に、圧縮に対する破壊歪みが大きなことから応用面で幾つかの成果が得られている。

低弾性炭素繊維(NGF/XN-05)とPAN系高強度炭素繊維(東レ/T700S)を複合化した積層材を用いて、図6に示す計装化シャルピー衝撃試験機で試験を行った結果では、表2および図7で示すように衝撃試験片の圧縮側を低弾性率炭素繊維に置き換えたものは、ブランク材と比べ破壊エネルギーが2倍以上に向上していることがわかる^{7,8)}。これらの効果を利用して、例えば図8に示す構成のゴルフシャフトに低弾性率炭素繊維を用いることで、図9に示すようにパイプの曲げ強度と破壊エネルギーと破壊までに至る変位量が飛躍的に向上する⁸⁾。これらの効果をゴルフシャフトの先端に应用することで、先端部がしなやかで軽量かつ高強度のシャフトの設計が可能となり、フィーリングが良く、飛びの向上したゴルフクラブが多数販売されるにいたっている。これら補強の効果はゴルフシャフトに限らず、他の分野、特に軽量性を求められる航空宇宙分野などでの展開が期待される。

表1 低弾性炭素繊維および他強化繊維の性状

Fiber designation			Granoc			PAN-CF	Fiberglass	Kevlar 49	
			XN-05	XN-10	XN-15	(230GPa)	(T-glass)		
Fiber properties	Tensile strength	(MPa)	1 180	1 750	2 500	4 900	4 600	3 400	
	Tensile modulus	(GPa)	55	106	155	230	83	130	
	Elongation	(%)	2.0	1.7	1.6	2.1	5.5	—	
	Density	(g/cm ³)	1.65	1.70	1.85	1.8	2.49	—	
	Electrical resistivity	(10 ⁻⁶ Ωm)	28	110	20	16	—	—	
	Thermal conductivity	(W/(m·K))	5	—	6	9	—	—	
	CTE	(10 ⁻⁶ /K)	+3.4	-0.1	-0.8	-0.4	+2.7	—	
Composites properties	Tensile	Strength	(MPa)	640	980	1 460	2 800	1 900	1 380
		Modulus	(GPa)	34	64	92	137	49	76
		Strain to failure	(%)	1.8	1.5	1.4	1.8	3.9	—
	Compression	Strength	(MPa)	870	1 070	1 150	1 400	970	276
		Modulus	(GPa)	32	64	85	129	55	—
		Strain to failure	(%)	2.9	2.1	1.8	1.4	1.8	—
	Comp. Strength/tensile strength ratio			1.36	1.09	0.79	0.50	0.51	0.20
Matrix resin			130°C epoxy					unknown	

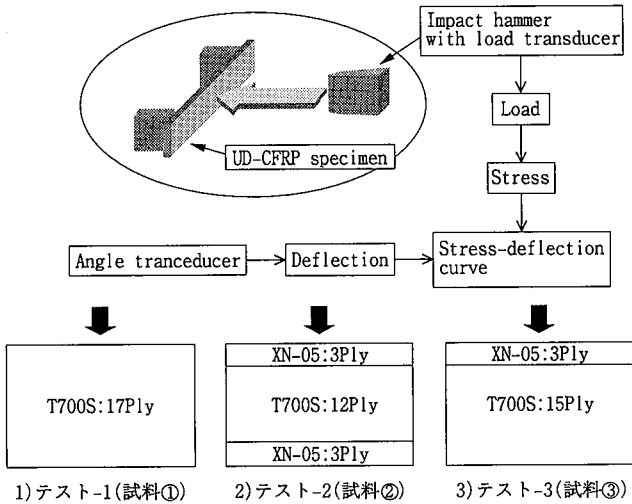


図6 シャルピー試験機と試験片

表2 シャルピー衝撃試験結果

	T700S (Specimen ①)	T700S/ XN-05 (Specimen ②)	T700S/ XN-05 (Specimen ③)
	Test-1	Test-2	Test-3
Flexural strength (MPa)	1 697	1 663	2 303
Relative Flexural strength (-)	1.00	0.98	1.36
Flexural modulus (GPa)	111	63	91
Fractures deflection (mm)	5.3	10.1	9.8
U1 (kJ/m ²)	107	217	250
Relative U1 (-)	1.00	2.02	2.34
U2 (kJ/m ²)	50	433	19
U3 (kJ/m ²)	157	650	269

Note 1) Flexural properties were measured in charpy impact tests

Note 2) U1: Fracture initiation energy, U2: Fracture propagation energy, U3: Absorbed impact energy

Note 3) Fiber volume of CFRP was normalized to 60 %

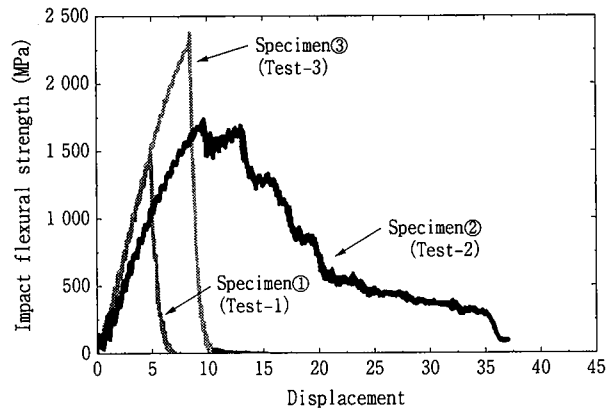


図7 シャルピー衝撃曲げ試験による変位-荷重曲線

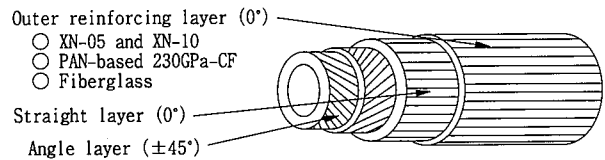


図8 ハイブリッドパイプの積層構成

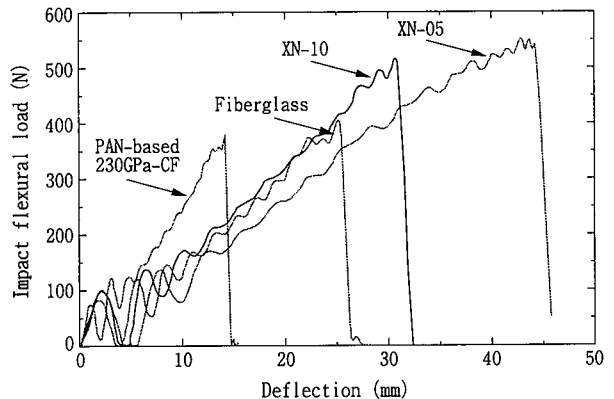


図9 ハイブリッドパイプの衝撃曲げ試験結果

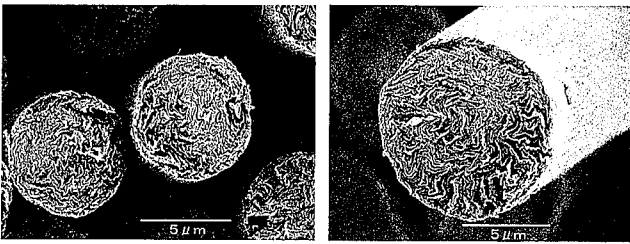
また、低弾性率炭素繊維の中でもXN-05は、炭素繊維では唯一正の熱膨張率を有すること、C/Cコンポジットのように、後工程で熱処理を行うような加工法でも、弾性率、熱伝導率などの特性が3000℃程度の熱処理でも殆ど変化しないなどの特徴も有しており、熱膨張率補正材、あるいは新規C/Cコンポジット用素材としての用途があるものと思われる。

4. 高弾性、高熱伝導率炭素繊維

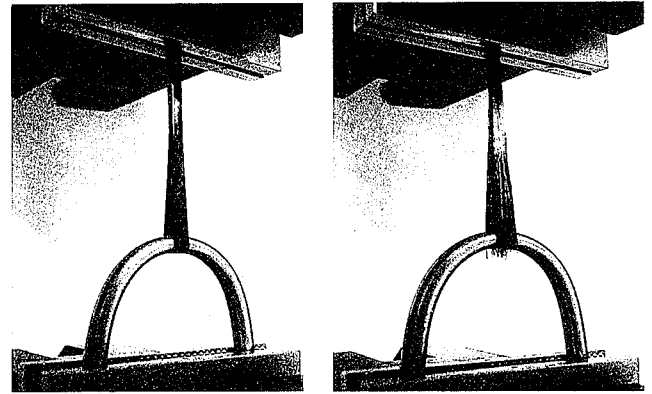
繊維軸方向に黒鉛化結晶を成長させたピッチ系炭素繊維は繊維軸方向に高い熱伝導率と弾性率を有するようになる。熱伝導率は金属を遥かに超える1000(W/m·K)程度のものも得られ、また、繊維軸方向の弾性率はほぼ理論弾性率に相当する950GPa程度のものが現存し、このような極めて高い熱伝導率、弾性率を提供する素材には見当たらない。このように極めて特徴的な特性を有する高弾性率炭素繊維であるが、弾性率が高くなることにより繊維の伸びは小さくなり、繊維の取り扱いが難しくなる。高弾性、高熱伝導率炭素繊維は取り扱いの難しさから、成形が困難であったり、性能の発現に制約が出たりする問題が生じる。

NGFではこの問題を解決する手段として、炭素繊維の繊維径を

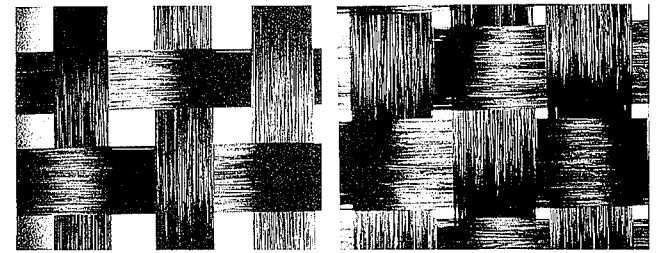
細くすることでこの問題を緩和することを行っている。図10に示すように従来のピッチ系炭素繊維は、その繊維径が10μmであるのに対しNGFの高弾性率品炭素繊維は7μmである。クリップ試験と呼ばれる方法で繊維の取り扱いを比較すると図11に示すように、その違いは一目瞭然である⁹⁾。この優れた取り扱い性から各種炭素織



1) NGF YS型繊維：7μm径 2) 従来繊維：10μm径
図10 NGF-YSシリーズ炭素繊維および従来繊維の断面



1) YS-90A 荷重98N 2) 従来高弾性炭素繊維 荷重0.98N
図11 クリップ試験



1) 開織前 2) 開織後
図12 高弾性率炭素繊維開織織物

表3 NGF高弾性率炭素繊維および積層板の特性

		YS-95A	YS-90A	YS-80A	YSH-70A	YSH-60A	YSH-50A	
Fiber properties	Tensile strength (MPa)	3 530	3 530	3 630	3 630	3 830	3 830	
	Tensile modulus (GPa)	920	880	785	720	630	520	
	Elongation (%)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	0.7	
	Density (g/cm ³)	2.20	2.19	2.17	2.14	2.12	2.10	
	Filaments per yarn	1.5K/3K/6K	1.5K/3K/6K	1K/3K/6K	1K/3K/6K	1K/3K/6K	1K/3K/6K	
	Yield (g/km)	125/250/520	125/250/520	75/250/520	75/250/520	75/250/520	75/250/520	
	Electrical resistivity (10 ⁻⁶ Ωm)	2.3	2.7	5	5	6	7	
	Thermal conductivity (W/(m·K))	600	500	320	250	180	120	
	CTE (10 ⁻⁶ /K)	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.4	-1.4	
	Composite laminate properties	0deg Tensile	Strength (MPa)	1 900	1 900	1 960	1 960	2 150
Modulus (GPa)			540	520	470	430	380	310
Ultimate elongation (%)			0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6
90deg tensile		Strength (MPa)	25	25	25	37	37	43
		Modulus (GPa)	5.5	5.6	5.9	6.2	6.5	3.8
		Ultimate elongation (%)	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6
0deg flexural		Strength (MPa)	640	640	640	720	770	920
		Modulus (GPa)	460	440	390	360	320	245
0deg compression		Strength (MPa)	340	360	380	460	490	530
		Modulus (GPa)	540	520	460	410	350	260
In-plane shear modulus (GPa)		5.1	5.1	5.0	5.0	4.9	4.8	
ILSS (MPa)		60	60	64	68	70	85	

表4 NGF高弾性率炭素繊維織物

Grade	Product	FAW	Count	Yarn	Remark
		g/m ²	Yarn/1-inch		
520GPa	SF-YSH50A-75	75	12.5/12.5	YSH-50A-10S(1K)	Plain fabric with spreading
	5HS-YSH50A-110	110	18.5/18.5	YSH-50A-30S(3K)	5-harness stain weave
	5HS-YSH50A-140	140	23.5/23.5	YSH-50A-10S(1K)	5-harness stain weave
	PF(S)-YSH50A-200	200	10/10	YSH-50A-30S(3K)	Plain fabric with mild spreading
700GPa	SF-YSH70A-75	75	12.5/12.5	YSH-70A-10S(1K)	Plain fabric with spreading
	PF(S)-YSH70A-75	75	12.5/12.5	YSH-70A-10S(1K)	Plain fabric with mild spreading
	PF-YSH70A-100	100	16.5/16.5	YSH-70A-10S(1K)	Plain fabric
	5HS-YSH70A-140	140	23.5/23.5	YSH-70A-10S(1K)	5-harness stain weave
	5HS-YSH70A-300	300	15/15	YSH-70A-30S(3K)	5-harness stain weave
800GPa	SF-YS80A-75	75	12.5/12.5	YS-80A-10S(1K)	Plain fabric with spreading
500W/(m·K) (900GPa)	SF-YS90A-100	100	10/10	YS-90A-15S(1.5K)	Plain fabric with spreading
	SF-YS90A-125	125	6.25/6.25	YS-90A-30S(3K)	Plain fabric with spreading
	SF(4HS)-YS-90A-200	200	10/10	YS-90A-30S(3K)	4-harness stain weave with spreading
600W/(m·K)	SF-YS95-100	100	10/10	YS-95A-15S(1.5K)	Plain fabric with spreading

織物の製織が可能となった。図12には開織織物と呼ぶ低目付け織物を示したが、弾性率が900 GPaレベルで、炭素繊維の熱伝導率が500W/(m·K)、600W/(m·K)の織物が開発された¹⁰⁾。表3および表4にNGFの高弾性率グレード炭素繊維とその織物を示した。

これらの高弾性率炭素繊維ならびに織物は、従来から使われている剛性用途に加え、その高い熱伝導率や、熱膨張率を零にすることができるなどの特徴から、人工衛星のアンテナリフレクタ、ソーラーパネル、電子機器放熱用の構体表面材などに利用されている。アルミニウム合金に替わってピッチ系炭素繊維を用いたCFRPコンポジットが用いられることで、衛星機器の高性能化が図られ、通信や観測の高精度化が可能となる¹¹⁾。

ピッチ系炭素繊維は金属より熱伝導率が高く、比重も軽いことから熱伝導率を利用した応用分野、例えば電子機器の放熱、熱拡散用部材や超伝導磁石用ヒートスプレッダー、さらには核融合炉の炉壁材料等々、将来にわたって益々その応用分野が拡大していくであろう。

5. 結 言

高性能ピッチ系炭素繊維の開発が開始されて約20年近くの歳月が経つが、近年になっても新しい製品が開発されるなど、ピッチ系炭素繊維は極めて魅力的で、奥行きが深い材料である。最近になり、その応用分野にさらなる広がりを見せている。本報でふれたよう

に、ピッチ系炭素繊維は極限的性能を誇る材料である。今後、応用面での益々の発展を期待するとともに、日本グラファイトファイバーも顧客の要望に答える材料の供給に努める所存である。

参考文献

- 炭素繊維協会編：炭素繊維 その性質と取り扱い、改訂版、東京、炭素繊維協会、2000、p.7
- Singer, L. S. : Carbon. 16(6), 409(1978)
- 森田健一：炭素繊維産業、第1版、東京、近代編集社、1984、p.6
- Bertram, A., Beasley, K., Torre, W. : Naval Engineers J. 104(3), 276 (1992)
- Kiuch, N., Sohda, Y., Arai, Y., Ohno, H., Shima, M. : 45th International SAMPE Symposium, 2000-5, p.782-793
- Kiuch, N., Sohda, Y., Arai, Y., Ohno, H., Shima, M. : 45th International SAMPE Symposium, 2000-5 p.782-793
- Kiuch, N., Sohda, Y., Takemura, S., Arai, Y., Ohno, H., Shima, M. : Proc. 6th Japan Int. SAMPE Symposium, 1999-10, p.133-136
- Ohno, H., Shima, M., Takemura, S., Sohda, Y. : 44th International SAMPE Symposium, 1999, p.782-793
- Kiuch, N., Ozawa, K., Komami, T., Katoh, O., Arai, Y., Watanabe, T., Iwai, S. : 30th SAMPE Technical Conference, 1998, p.68-77
- Kihara, T., Kiuch, N., Komami, T., Katoh, O., Arai, Y., Nakamura, T., Watanabe, T., Ishikawa, G. : Proc. 6th Japan Int. SAMPE Symposium, 1999-10, p.1131-1134
- 尾崎毅志, 樺島重憲：三菱電機技報, 73(2), 151(1999)