解 説

石炭ピッチ系炭素繊維

——ピッチ系高強度化へのアプローチ——

佐藤 公隆*, 松本 光昭**, 吉村 徳男***

1. はじめに

炭素繊維 (carbon fiber) は、周知のように、アルミニウムより軽く、鉄より強いという特性をもち、先進複合材料 (advanced composite materials) の強化用繊維として賞用されており、その出発原料によって PAN (polyacrylonitrile) 系、ピッチ系、レーヨン系などに分類される。PAN 系は、そのもつ高強度、高弾性率の特徴が生かされて航空機材料として、またスポーツ・レジャーの素材として市場を占有しており、一方ピッチ系はすでに Amoco Performance Products 社 (長繊維)、興羽化学 (短繊維) などによって工業化されて、宇宙や一般産業資材などの用途で活躍している。

この解説では、新しい技術思想を礎石とした石炭ピッチ系炭素繊維について、新日鐵グループ (新日本製鐵、新日鐵化学) での開発状況を中心に、高強度化を指向した製造技術、得られた繊維とその複合材料特性の位置づけを明確にし、その成形加工製品、用途展開を紹介し、あわせて今後への期待と技術向上や市場開拓の課題についても述べる。

2. 高強度ピッチ系炭素繊維の製造

石炭タールを蒸留すると、表1に示すように数多くの化学材料が得られる¹⁾。石炭タールの主成分はベンゼン核を含む単環および多環芳香族炭化水素などで、現在、400種類以上の化合物が確認されているが、実際に製品として利用されているものは20種類程度である²⁾。

石炭ピッチ系炭素繊維の製造は、この石炭タール中の高温留分である豊富なピッチを出発原料として、化学的

処理、ろ過、熱処理などの操作を通して、紡糸性にすぐれたピッチに改質することからはじまり、押出紡糸によりピッチ繊維とし、さらに不融化处理、炭化処理により炭素繊維、黒鉛化処理を経て黒鉛繊維として製造される³⁾。

これらの製造工程のなかで、とくに高強度化を指向する場合の技術的力点は、

- (1) 高度に精製された原料ピッチの製造、
- (2) 繊維の軸方向および断面方向での黒鉛化性の個別制御、

の2点であり、以下、その技術の要点について述べる。

2.1 高度精製メソフェースピッチの製造

ピッチ系炭素繊維の製造にあたって、紡糸用のピッチは当然のことながら紡糸性にすぐれているとともに良好な繊維特性を与えるものでなければならない。そのためには、つぎのような技術の構築が必要である。

- a. 低温紡糸技術
- b. 異物除去技術

これらの技術課題のうち、aのテーマに対しては「ピッチの水素化」、またbのテーマに対しては「ピッチの精密ろ過」がそれぞれ有効である。これらの実験データの一例として、図1に水素化によるメソフェースピッチの軟化点の低下効果を示す。これにより、紡糸温度を低くすることが可能であり、紡糸が安定化するとともに、繊維強度も大幅に向上する。

ピッチの精密ろ過については、固形異物を99%以上除去する新しい技法を導入することによってピッチの紡糸性が向上し、繊維強度の改善も図ることができる。

さらに、ピッチの熱改質プロセスを綿密に条件解析することによって、特殊なプロセスが開発されており、ピッチ改質工程をすべて連続化することによって、紡糸用ピッチの収率向上と品質の安定化に寄与している。精製された原料ピッチの特性例を表2に示す。

2.2 炭素繊維構造の制御

ピッチ系炭素繊維の高強度化を図る上で、とくに紡糸

* Kimitaka SATO: 新日本製鐵 (株) 新素材事業本部 (100 東京都千代田区大手町 2-6-3)

** Mitsuaki MATSUMOTO: 新日本製鐵 (株) 新素材事業本部 (671-11 姫路市広畑区富士町1)

*** Tokuo YOSHIMURA: 新日鐵化学 (株) 商品開発センター (292 木更津市新港 15-1)

表1 石炭タール蒸留と留出油の組成

* 軽油留出29%はガス軽油を含み、タール軽油は2%である。

図1 水素化処理によるメソフェースピッチの軟化点低下効果 (真空中 430~450°C 熱処理)
(a) 水素化処理前, (b) 水素化処理後

工程における分子配向因子を精密に制御し、繊維軸方向および繊維断面の結晶構造の制御に結びつけることはきわめて重要なことである。

a. 溶融紡糸工程での構造制御

ピッチ系炭素繊維の巨視的および微視的断面構造は、紡糸直後のピッチ繊維のもつ巨視的および微視的断面構造を引き継ぐことになるが、この構造は紡糸ノズルのピ

表2 精製石炭タールピッチの特性の一例

特 性	特性値例
軟 化 点 (°C)	73
固 定 炭 素 (%)	46
トルエン不溶分 (%)	14
キノリン不溶分 (%)	痕 跡
灰 分 (%)	痕 跡

ッチ流入部からキャビラリー直上部でのピッチの流動状態とピッチ繊維径で決定される。すなわち、紡糸方法によって種々の巨視的断面構造、たとえば図2に示すようにラジアル、オニオン、ランダムなどの構造が形成される。

また、断面構造の機械的特性におよぼす影響という観点から見ると、炭素繊維の構造因子として繊維軸方向配向性と微視的断面構造因子(断面方向の結晶の微細化程度、黒鉛化性)が機械的特性を規定する因子として重要であり、とくに後者が強度に影響を与える。

筆者らは、上記の考え方に沿って紡糸ノズルの設計、改良を行ない、断面構造の微細化と高強度化を達成し、

図2 石炭ピッチ系炭素繊維 (2,500℃ 熱処理) の断面微細構造の走査型電子顕微鏡像
(a)ラジアル, (b)オニオン, (c)ランダム, (d)擬似オニオン

表3 新日鐵・石炭ピッチ系炭素繊維のおもな特性例

おもな特性		単位	汎用タイプ			高性能タイプ					
						標準タイプ			高強度タイプ		
			特 性	NG-P4	NG-04C	NG-05G	NS-P5	NS-20	NS-40	NT-20	NT-40
比 重	—	1.4	1.65	1.60	1.4	1.95	2.07	1.95	2.07	2.15	
織 径	μm	15	13	13	13	10	10	10	10	10	
引張り強度	kgf/mm ²	17	80-100	80-100	20	180-210	240-270	280-310	330-360	320-350	
引張り弾性率	tf/mm ²	0.4	4.5	4.5	0.5	20	40	20	40	60	
伸 度	%	5	2.1	2.0	4	1.0	0.65	1.45	0.85	0.55	
比 抵 抗 ^{*1}	μΩm	—	90	31	—	14.5	8.8	12.6	8.9	6.6	
比 熱 ^{*2}	J/g・K	—	1	1	—	1	1	1	1	1	
熱 伝 導 率 ^{*1,2}	J/cm・s・K	—	0.02	0.05	—	0.05	0.5	0.1	0.3	0.8	
炭 素 含 量	wt%	(>85)	>94	>99	(>88)	>98	>99	>98	>99	>99	

[注] ^{*1} 軸方向, ^{*2} 25℃

ランダム、オニオンなどの巨視的・微視的構造を作り分けている。

b. 化学的反応による繊維物性の改善

炭素繊維の強度改善のためには、破壊起点となりやすいと想定される表面層の改善が重要であるが、とくに不融化時の酸化処理反応が効果的であり、それに応じて伸度も向上する。

3. 繊維およびその複合材料特性

石炭ピッチ系炭素繊維について新日鐵グループを例にとり、現段階で得られているおもな特性を表3に示す。これらの特性は近い将来さらに改善、向上するものと期待される。このうち、汎用タイプのみ原料ピッチは光学的等方性であるが、高性能タイプは光学的異方性（メソ

図3 新日鐵・石炭ピッチ系炭素繊維 (NG, NS, NT 各シリーズ) と PAN 系, 他社ピッチ系の引張り特性の傾向

図4 石炭ピッチ系炭素繊維の熱膨張特性

フェース) ピッチを使用している。

3.1 機械的特性

この石炭ピッチ系炭素繊維の引張り特性を、代表的な PAN 系および石油ピッチ系の場合と対比させて図3に示す。引張り強度 $\sim 350 \text{ kgf/mm}^2$ (引張り弾性率 $40 \sim 50 \text{ tf/mm}^2$) を達成しているが、この値はピッチ系炭素繊維として世界的にトップレベルにある。

3.2 熱的特性

熱膨張係数と温度との関係を図4に示す。とくに、熱伝導率および熱膨張係数は、繊維の黒鉛化が進むにつれて、すなわち高弾性率になるにつれて、熱伝導率は大きく熱膨張係数は小さくなる顕著な傾向を示しており、なかでも熱膨張係数は高弾性率系の場合、比較的低温でマイナスの値をとっている。このような挙動は、用途開発にあたって配慮すべき重要な因子であり、たとえば C/C コ

図5 石炭ピッチ系炭素繊維の耐酸化特性 (空气中, 10°C/min で昇温)

ンボジット (炭素繊維強化炭素複合材料) や CFRM (炭素繊維強化金属) などの製造条件, さらに複合材料物性に効果的な役割を果たすことが多い。

3.3 電気的特性

電気抵抗値は、高弾性率系になるにつれて小さくなり、電気伝導性がよくなる。その傾向は表3に示すとおりである。この現象を利用して種々の用途が検討されているが、さらに電気伝導性を必要とする場合には、後述する金属被覆炭素繊維、さらには黒鉛層間化合物にも有効である。

3.4 耐酸化特性

炭素繊維を含めて一般に炭素材料は、とくに高温時に酸化消耗性がある。石炭ピッチ系炭素繊維について評価した結果を図5に示す。この結果から、繊維の黒鉛化が進むにつれて耐酸化性が向上する傾向があり、たとえば汎用グレードでも黒鉛化処理した NG-05G や中弾性高性能グレードの NT-20 クラスでも、PAN 系炭素繊維の弾性率 24 tf/mm^2 と比較してよりすぐれた挙動を示すことがわかる。

3.5 複合材料特性

機械的特性を評価した結果を表4に示す。引張り特性に対する発現率はいずれも 80% 以上と良好である。また圧縮強度について、ピッチ系および PAN 系を比較したものを図6に示す。この図からこの石炭ピッチ系 (NT シリーズ) は圧縮強度において従来のピッチ系と PAN 系の中間程度まで向上していることがわかり、それに応じてこの性質を生かせる新しい用途も拓かれるものと期待される。

高弾性率繊維の圧縮強度については、Kumar ら⁵⁾ が繊維密度、繊維微細構造モデルなどの観点から検討を行ない、結晶子の微細化と絡み合い構造 (entangled struc-

表4 石炭ピッチ系炭素繊維・エポキシ樹脂複合材料の特性例 ($V_f=60$)

繊維タイプ	0° 引張り		0° 曲 げ		0° 圧 縮		ILSS (kgf/mm ²)
	強 度 (kgf/mm ²)	弾性率 (tf/mm ²)	強 度 (kgf/mm ²)	弾性率 (tf/mm ²)	強 度 (kgf/mm ²)	弾性率 (tf/mm ²)	
NT-15	153	10.5	131	7.6	82	11.4	9.7
NT-20	138	9.8	156	10.2	71	10.4	10.2
NT-40	180	18.0	130	17.0	65	20.0	9.0
NT-50	160	24.0	110	19.0	55	22.0	8.5
NT-60	160	29.0	95	25.0	50	30.0	8.0
NG-04C	50	2.7	76	2.8	6	3.2	7.7

表5 金属被覆ピッチ系炭素繊維の電気的特性の例

繊維グレード	メッキの種類	メッキ厚 (μm)		比抵抗 (μΩ・m)	
		Ni	Cu	原 糸	メ ッ キ 品
NG-04C	Ni-Cu	0.19	1.17	65.2	7.97×10^{-2}
NS-40	Ni-Cu	0.21	1.07	12.7	5.64×10^{-2}
NS-60	Ni	0.26	—	7.44	9.28×10^{-1}
NS-60	Ni-Cu	0.25	0.96	7.58	9.54×10^{-2}

図6 石炭ピッチ系炭素繊維の圧縮強度特性と PAN 系, 他社ピッチ系との比較

ture), 折り重ねシート構造 (folded sheet structure) などの微視的繊維構造が一つの方角であることを示唆している。ピッチ系炭素繊維についても, 圧縮強度の向上のみならず, さらに高強度化を目指す上においてもこの微視的結晶構造の改善が今後の高性能化への重要な研究課題であると考えられる。

4. 成形加工製品と用途展開

炭素繊維は石炭ピッチ系であっても, そのもの自身は

素材であり, 一般にはプラスチック, 金属, セラミックなどの強化補強用として複合材料化されて使用されることが多い。ここでは, それぞれの製品化の状況について簡単にふれる。

4.1 一次加工製品

一次加工製品としては, ペーパー, フェルトおよび組紐, 活性炭素繊維 (この繊維状活性炭は, 吸着速度が粒状活性炭に比べて 10~20 倍速く, しかも長繊維, チョップのほかフェルト, ペーパーなどの形状に成形加工できる), 二軸および三軸織物や立体織物, 金属および樹脂被覆炭素繊維, さらにコンパウンド, プリプレグなどが開発されている。金属被覆したピッチ系炭素繊維の電気的特性を表5に示す。

4.2 用途開拓への展開

炭素繊維複合材料としては, マトリックスがプラスチック (CFRP, CFRTTP), コンクリート (CFRC), 炭素 (C/C コンポジット), 金属 (CFRM/MMC) およびセラミック (CFRC) などが知られているが, 石炭ピッチ系炭素繊維についてもその特徴を生かしてそれぞれの複合材料への用途開拓が進められている。

これらの複合材料のなかで, C/C コンポジットは耐熱性にすぐれているなどいくつかの特徴を有することから関心のあるものの一つで, その特性の一例を表6に示

素6 C/C コンポジットの特性の一例

	タイプ A	タイプ B
炭素繊維の形態	クロス積層	UD (一方向)
繊維含有率 (%)	57	50
密度 (g/cm ³)	1.75	1.64
引張り強度 (MPa)	190	340 (0° 方向)
曲げ強度 (MPa)	180	500
曲げ弾性率 (GPa)	60	140
衝撃強度 (ノッチ付き) (kg·cm/cm ²)	27	94
比熱 (J/g K)	0.93	1.03
熱伝導率 (J/cm s K)	0.06 (⊥)	0.04 (90° 方向)
熱膨張率 (×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	1.3 (⊥) 9.8 (⊥)	0.7 (0° 方向)

(⊥) は積層方向, (⊥) は積層面に垂直方向を示す。

す。今後、C/C コンポジットは航空機のブレーキやロケットのノーズコーンなどに限らず、メカニカルシールなどの部品など一般産業用材料として広く応用されることが期待されている。

CFRM も強い関心のある複合材料の一つであり、航空機や自動車の部品のほか、種々の一般産業用材料としても有望な用途がいくつか見いだされている。この材料はとくに用途が明確になって仕様が決まる要素が強いため、ユーザーとの連携が今後とも不可欠と考えられる。

5. 今後の課題

ピッチ系炭素繊維は、化学反応、紡糸技術、高温炉技術などにより集大成される総合技術の結晶である⁴⁻⁹⁾。ピッチ系炭素繊維に課せられた今後の課題はつぎのように要約される。

- 高強度化
- 圧縮強度の改善
- 界面技術の確立

d. コスト低減

e. 標準化および規格化

これらの各課題に対するさらなる説明は省略するが、とくに課題 a, b は 1989 年度からスタートする新しい次世代産業技術研究開発国家プロジェクト「超耐環境性先進材料」の提言⁹⁾の中にも、ピッチ系炭素繊維に対する課題として、“繊維径の極細化”とともに盛り込まれていることを付言しておきたい。

そしてこのピッチ系炭素繊維は、一部は PAN 系と競合、共通する用途分野はあるにしても、新しい材料として今後とも幅広く用途、市場を開拓していくべき材料と期待している。

このピッチ系炭素繊維には、技術的にも、事業の上でも難しさがあるものの、大きな拡がり、魔力ともいえる魅力、そして永遠のロマンがあると筆者には思えてならないことを記して本稿の結びとしたい。

参考文献

- 1) 吉田 尚：これからの石炭化学工業，技報堂，東京 (1977)，p.20.
- 2) 佐藤公隆：化学経済，34，11 (1987)，28.
- 3) たとえば，有田静児，山田康弘，今村 健，柴田昌男：通商産業省工業技術院昭和62年度特別研究報告集，日本産業技術振興協会 (1988.3)，p.142.
- 4) T. Hamada, T. Nishida, Y. Sajiki, M. Matsumoto & M. Endo: *J. Mater. Res.*, 2, 6(1987), 850.
- 5) S. Kumar, W.W. Adams & T.E. Helminiak: *J. Rein. Plast. Compo.*, 7 (1988), 108.
- 6) 富岡紀夫：鉄と鋼，75，No. 9 (1989)，印刷中.
- 7) T. Hamada, T. Nishida, M. Furuyama & T. Tomioka: *Carbon*, 26, 6 (1988)，837.
- 8) T. Hamada, Y. Sajiki, M. Furuyama, T. Tomioka & M. Endo: *J. Mater. Res.*, 印刷中.
- 9) 超耐環境性先進材料調査委員会編：超耐環境性先進材料開発の現状と今後の課題，日本産業技術振興協会，次世代金属・複合材料研究開発協会 (1988.9)，p.427.