

# ピッチ系炭素繊維の現状と将来

大阪ガスケミカル株式会社

CF 材料事業部 研究開発部 曾我部敏明

## 1. はじめに

1959 年の大阪工業試験所の進藤博士による PAN 系炭素繊維の発明に引き続き、ピッチ系炭素繊維は 1963 年に群馬大学の大谷教授によって発明された。リグニン粉末を空気中で流しながら加熱中に、ひげ状の炭素ができたのを発端として、ピッチを熔融紡糸し、空気中で熱安定化した後炭素化する方法が確立された[1]。ピッチ系炭素繊維は、異方性ピッチ系炭素繊維（メソフェーズピッチ系炭素繊維）と等方性ピッチ系炭素繊維とに分類される。何れも、コールタールピッチや石油ピッチを出発原料としているが、その名が示すように、ピッチの光学組織がそれぞれ異方性、等方性である。

等方性ピッチ系炭素繊維は 1970 年に(株)クレハ（現社名）が工業化し、異方性ピッチ系炭素繊維は、米国 UCC (Union Carbide Corporation) が 1973 年に特許出願[2]し、1975 年に工業化したのを起点として、1980 年台には、石油精製あるいは石炭乾留副産物の有効利用を目的としたピッチ系炭素繊維の開発が相次ぎ、一時は 20 社以上が参入した。しかし、工業化のハードルが高く、商業生産企業数は、2003 年以降は、数社が残っているのが現状である。なお、UCC の異方性ピッチ系炭素繊維の事業は Amoco Performance Products などを経て Cytec Engineered Materials に引き継がれた後、現在はベルギーに本社を持つ Solvay に買収され Cytec Solvay Group となっている。ピッチ系炭素繊維の各メーカーにおける公称生産能力、出発原料、炭素繊維の形態及びブランド名を表 1 に示す。現在では日本のメーカー 4 社が、技術力、品質、生産量ともに世界をリードしている。なお、Cytec Solvay Group の公称生産能力は、J. Gréger の報告[3]を参照している。この表には記載していないが、中国でも、鞍山塞諾達炭素繊維有限公司に於ける等方性ピッチ系炭素繊維（ブランド名 SINOCARB）の他、山西宏特煤化工有限公司や湖南東邦新材料科技有限公司でも等方性ピッチ系炭素繊維の工業化が進められている。

表 1 ピッチ系炭素繊維の各メーカーの概要

メーカー	公称生産能力 (トン/年)	ピッチの出発原料・光学的特性 繊維形態	ブランド名
(株)クレハ	1,450	石油系・等方性 短繊維 (直状)	KRECA (クレカ)
大阪ガスケミカル(株)	600	石炭系・等方性 短繊維 (曲状)	DONACARBO (ドナカーボ)
三菱ケミカル(株)	1,000	石炭系・異方性 連続繊維 (直状)	DIALEAD (ダイアリード)
日本グラファイトファイバー(株)	180	石炭系・異方性&等方性 連続繊維 (直状)	GRANOC (グラノック)
Cytec Solvay Group	400	石油系・異方性 連続繊維 (直状)	THERMALGRAPH THORNEL
合計	3,630		

ここでは、異方性ピッチ系炭素繊維の概説及び、大阪ガスケミカルの DONACARBO（ドナカーボ）を例に等方性ピッチ系炭素繊維の製造方法、組織や構造、特性及び用途について述べる。

## 2. ピッチ系炭素繊維の製造方法

### 2.1 紡糸ピッチ

粘結炭を原料として製鋼用コークスを製造する際に得られるコールタールから得られるコールタールピッチ、又は原油の減圧蒸留残渣、ナフサの熱分解、接触分解の残渣などから得られる石油ピッチが、ピッチ系炭素繊維の出発原料、すなわち原料ピッチである。これら原料ピッチの精製・重合などの改質を経て紡糸ピッチが得られる。紡糸ピッチは、偏光顕微鏡で観察した場合に、構成分子が液晶状に配列し、光学的異方性を示す異方性ピッチ（メソフェーズピッチ）と、光学的に無秩序で偏向を示さない等方性ピッチとに分けられるが、同じ原料ピッチから得られる。

異方性ピッチは、原料ピッチに水素化処理を施した後、加熱による縮合反応によってメソフェーズを生成させ、揮発成分を取り除くことによって得られる。

等方性ピッチは、不融化性の高い紡糸ピッチを調製するためには軟化点を 250～300℃まで高める必要があるが、ピッチ調製中に紡糸性を阻害するメソフェーズの発現が課題となる[4]。このような課題を踏まえて、大阪ガスケミカルではコールタールを蒸留、一次 QI（キノリン不溶分）を除去し、空気下で制御した熱処理（エアブロン反応）による酸素架橋を施して、構成分子がランダムに配向された高軟化点を有するドナカーボ紡糸ピッチを得ている。

### 2.2 製造方法

異方性ピッチを紡糸して異方性ピッチ系炭素繊維が製造される。大量生産には向かないが2次加工性に優れるなどの理由で長繊維連続紡糸法が採用されている。長繊維連続紡糸法は、繊維切れを起こさずに延伸する方法である。溶融ピッチが所定の繊維径まで細くなり、長時間途切れずに安定的に紡糸できるためには、繊維切れの元凶になるような異物、空気、脱離ガスを除去するとともに、溶融ピッチに適切な粘弾性が求められる。このように溶融紡糸された繊維（ピッチ繊維）は、不融化工程を経て炭素化あるいは、更に黒鉛化処理することにより炭素繊維となる。黒鉛化処理は、多くの場合 3000℃に近い温度で行われ黒鉛結晶構造を発達させる。

等方性ピッチ系炭素繊維の製造には等方性ピッチを紡糸するが、ピッチ繊維が切れても、そのまま紡糸する短繊維紡糸法が採用されている。クレハでは、延伸する際、遠心力を利用する遠心法を採用している。大阪ガスケミカルでは、紡糸ノズルの近傍に竜巻状の気流を発生させ、ピッチを旋回力で延伸する渦流法を利用している[5-7]。渦に巻き込まれながら紡糸ピッチが固化するため、曲状のピッチ繊維になる。大阪ガスケミカルの炭素繊維のみが、唯一曲状の炭素繊維である。一括で集綿されたピッチ繊維は不融化炉を経て炭素化炉へと投入され、マット状の炭素繊維となる。あるいは、更に黒鉛化処理される場合もある。等方性ピッチ系炭素繊維の黒鉛化処理は、1500～2500℃で行われることが一般的である。等方性ピッチ系炭素繊維は、ピッチ調製にコストを掛けず、また大量生産に適した製造方法を採用するため、異方性ピッチ系炭素繊維に比べより安価に製造することができる。

マット状の炭素繊維であるドナカーボ・マット（大阪ガスケミカル製）及びその走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、それぞれ図1及び図2に示す。ドナカーボ・マットは、曲状炭素繊維の集合体で

あるためふんわりとしたブランケットのような風合いである。製品であるとともに、その他のドナカーボ製品の出発原料でもある。SEM 写真より、ドナカーボが不規則な曲状であることが確認される。

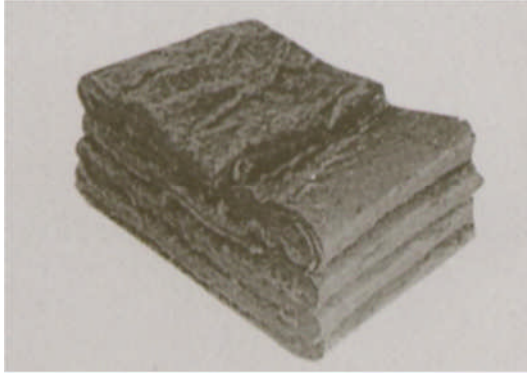


図1 ドナカーボ・マットの写真（一部分）

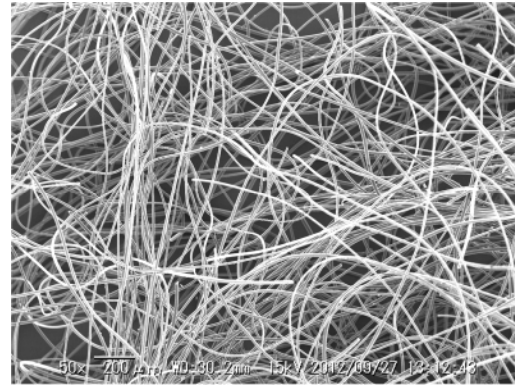


図2 ドナカーボ・マットの SEM 写真

### 3. ピッチ系炭素繊維の組織・構造及び物性

組織・構造及び物性は、異方性ピッチ系炭素繊維と等方性ピッチ系炭素繊維とは大きく異なり、前者は天然黒鉛や高配向熱分解炭素、後者はガラス状炭素に類似する部分が多い。その一方で、炭素繊維は軸配向組織であり、且つ、炭素六角網面の配向をかなり制御することができる点が、天然黒鉛や高配向熱分解炭素、又はガラス状炭素と大きく異なる。また、炭素繊維は極細の繊維であることから、紐状、織物、不織布などに加工できることが、他の炭素材料と際立って異なる。

図3に異方性ピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維及びPAN系炭素繊維のSEM写真を示す。写真に供したサンプルは、何れもミルドファイバーである。

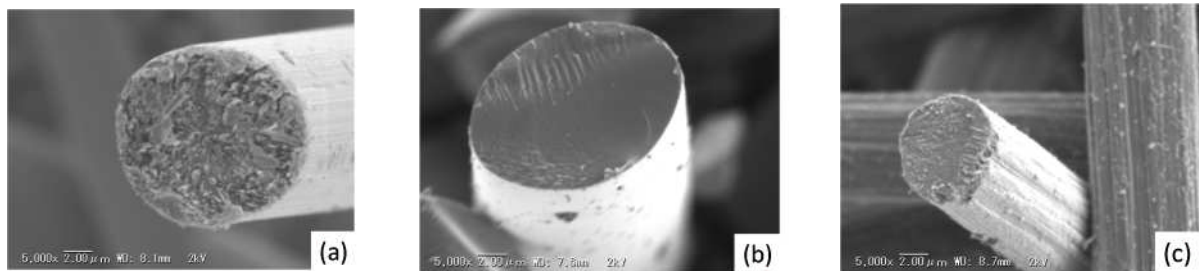


図3 各種ミルドファイバーのSEM写真 (a) 異方性ピッチ系炭素繊維（ダイアリード／黒鉛糸）  
(b) 等方性ピッチ系炭素繊維（ドナカーボ／黒鉛質） (c) PAN系炭素繊維（トレカ）

異方性ピッチ系炭素繊維では、フィブリルが褶曲された組織が観察される。この褶曲組織の褶曲度の違いが、引張強度や弾性係数といった機械的物性や熱伝導率などの物性にも影響すると考えられる。いずれにしても炭素六角網面が繊維軸方向に選択的に配向しており、繊維軸方向に高弾性率や高熱伝導率を示す。等方性ピッチ系炭素繊維では、黒鉛結晶性が低く炭素六角網面が発達しておらず、且つ、無配向である。そのため、繊維の断面、側面ともに平滑である。従って、機械的な物性値も低く、熱

伝導率も低い値である。なお、PAN系炭素繊維は、黒鉛結晶性が低いものの、炭素六角網面が互いに交差し絡み合って繊維軸方向に配列している。そのため、高い機械的強度を示す。

異方性ピッチ系炭素繊維（黒鉛系）[8-10]、等方性ピッチ系炭素繊維（黒鉛質）[11-16]、及びPAN系炭素繊維（標準・中弾性率タイプ）[17-20]の主な物性値等（代表的な値）の比較を、黒鉛単結晶[21-23]及びフェノール樹脂などを炭素化して得られるガラス状炭素[24-25]の値を併記して表2に示す。ここで、見掛け密度は、通常n-ブタノール浸漬法又はヘリウム置換法によって求められ、閉気孔を含む密度である。真密度は気孔を除外した密度であり、それぞれの面間隔( $d_{002}$ )と黒鉛単結晶の理論面間隔0.3354 nm及び理論密度2.26 g/cm<sup>3</sup>から試算した。また、閉気孔率は、見掛け密度と真密度とから算出した。なお、表2に示すもの全ての閉気孔は、窒素吸着法でほとんど認められないのでゼロとみなした。表2の異方性ピッチ系炭素繊維及びPAN系炭素繊維の真密度及び閉気孔率並びにX線パラメータである面間隔及び結晶子サイズは、各々代表的な銘柄について著者の研究開発グループによって算出又は測定された値である。なお、それらの炭素繊維のX線パラメータは、学振法[26]に従って測定し粉末X線回折図形から解析ソフト[27]を用いて求め、見掛け密度（表2の欄外）は、n-ブタノール浸漬法によって求めた。繊維軸方向の物性は室温におけるものである。また、各炭素繊維の線熱膨張係数は、異方性ピッチ系炭素繊維はダイアリード K13D2U[10]、等方性ピッチ系炭素繊維はクレカ[16]及びPAN系炭素繊維はトレカ T-300[20]について報告されている値を記している。

表2 各種炭素繊維の主な組織・構造及び物性値の比較（黒鉛単結晶及びガラス状炭素を併記）

項目	異方性ピッチ系炭素繊維（黒鉛系）	黒鉛単結晶	等方性ピッチ系炭素繊維（黒鉛質）	ガラス状炭素（2000~2500℃処理）	PAN系炭素繊維（標準・中弾性率タイプ）	
繊維直径 [μm]	7~10		12~18		5~8	
密度及び構造	見掛け密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	2.06~2.22	2.26	1.58~1.62	1.46~1.55	1.74~1.82
	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	2.25	2.26	2.20~2.22	2.20~2.22	2.20
	閉気孔率 [%] *	2.7 *	0	26~29	30~34	20 **
	面間隔 ( $d_{002}$ ) [nm]	0.3368	0.3354	0.3414~0.3438	0.3421~0.3442	0.3442
	結晶子サイズ( $L_a$ & $L_c$ ) [nm]	39 ( $L_a$ ) 38 ( $L_c$ 002)	>100	2~3	2~4	2 ( $L_a$ ) 2 ( $L_c$ 002)
繊維軸（a軸）方向の物性値	引張強度 [MPa]	2600~3800	1x10 <sup>5</sup>	500~850	600~1200 (曲げ強度)	2500~7000
	弾性率 [GPa]	420~900	1060	20~40	22~33	200~350
	伸度 [%]	0.3~0.7	—	2	—	0.9~2.2
	熱伝導率 [W/m·K]	~900	1950	4~23	8~25	10
	体積抵抗率 [μΩ·m]	2~8	0.4 {天然黒鉛結晶}	30~50	40~45	10~20
	線熱膨張係数 [10 <sup>-6</sup> /K]	-1.1	-1~1 (室温付近で最小値、400℃付近でゼロ)	1.7	2~3	-0.6

\*閉気孔率の算出に用いた繊維の見掛け密度: \* 異方性ピッチ系: 2.19 g/cm<sup>3</sup>、\*\* PAN系: 1.77 g/cm<sup>3</sup>

異方性ピッチ系炭素繊維は、面間隔が黒鉛単結晶に近く、見掛け密度、真密度ともに大きな値である。そして閉気孔率も 3%程度であり、他の炭素繊維に比べ小さな値となっている。一方、結晶子サイズは、真密度が  $2.25\text{g/cm}^3$  と黒鉛単結晶に近い値にも関わらず、40nm 程度である。異方性ピッチ系炭素繊維の弾性率が黒鉛単結晶に近い値であるが、引張強度が 1 桁以上小さいのは各種の欠陥の他、結晶子が小さいことがかなり起因しているように思われる。構造敏感な物性値である体積抵抗率及び熱伝導率が黒鉛単結晶の値と比較してそれぞれ、1 桁、半分程度であるのは異方性ピッチ系炭素繊維の結晶子が小さいことや微細構造の欠陥によるものと思われる。但し、等方性ピッチ系炭素繊維や PAN 系炭素繊維と比較すると、体積抵抗率は 1 桁程度小さく、熱伝導率は 2 桁程度大きな値である。また、熱伝導率は銅 ( $400\text{W/m}\cdot\text{K}$ ) の約 2 倍の値であり、熱伝導性の非常に高い素材である。結晶子の配向性が影響する線熱膨張係数は、負の値である。

等方性ピッチ系炭素繊維は、密度及び構造、並びに物性がガラス状炭素と非常に近い値であることが、表 2 より分かる。閉気孔率に着目すると、30%近い値であり他の炭素繊維にくらべると大きな値である。著者ら[12, 13] は、ドナカーボの閉気孔構造を熱処理温度の異なる試料を作製して小角 X 線散乱法より考察し、特に  $1400^\circ\text{C}$  以上の熱処理により結晶子と閉気孔との境界が明確となり閉気孔が成長することを示している。また、 $2400^\circ\text{C}$  で熱処理したドナカーボでは、閉気孔を円柱と仮定した場合、底面の半径 7 nm であり高さ約 30nm 程度の大きさの閉気孔であると推察している。

#### 4. 異方性ピッチ系炭素繊維（メソフェーズピッチ系炭素繊維）の特徴と用途例[28]

異方性ピッチ系炭素繊維に触れる前に、炭素繊維が、一般的に備えている特徴を以下に示す。

- ① 軽量であるので比強度、比弾性率が高い
- ② 熱的安定性が高い
- ③ 耐薬品性及び耐食性に優れる
- ④ 生体適合性及び生物親和性がある
- ⑤ 広範囲での電気伝導性が得られる
- ⑥ 摺動特性を制御することができる

異方性ピッチ系炭素繊維は、表 2 に示すような高強度・高引張弾性率を有する優れた機械的特性、高熱伝導、極低熱膨張という特徴を持っており、高性能グレード品（HPCF, High Performance Carbon Fiber）と呼ばれる。これらの特徴を活かした高性能グレード品の用途例を示す。

##### 4.1 高引張弾性率

HPCF を用いた CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics: 炭素繊維強化プラスチック) は、剛性が鉄と同等若しくはそれ以上でありながら、 $1/4 \sim 1/2$  の重量となる。このような材料は、たわみと慣性モーメントが小さく固有振動数が高い機械部品とすることができる。円筒状の CFRP をロールシェルとして使用した工業用ロールは、カーボンロール（又は、コンポジットロール）と呼ばれ、HPCF は 20 年以上前から最も適した素材として使用されている。カーボンロールは、液晶ディスプレイを構成する各種高機能フィルムをはじめとする各種フィルム製造装置に用いられている。作業性がよく、低慣性、高速安定回転を実現することができる。液晶ディスプレイ製造ラインの各工程に適したロボットが配置されており、それらロボットには CFRP 製のロボットハンドが取り付けられている。薄くて脆い大型ガラス基板の受け渡しを行っている。前後左右、上下への移動、及び回転といった動作を繰り返すが、一つの動作により発生した振動が早く収まることにより、次の動作に早く移行できる。その他、

自動車製造プレス用クロスバー、固有振動数を高め、高速安定走行を可能にしたプロベラシャフト、コンクリート製橋梁、トンネル構造物、鋼構造鉄構造体補強などに利用されている。

#### 4.2 高熱伝導率

本来は熱伝導率が著しく低いプラスチックを、HPCF を用いて CFRP とすることにより、金属並みの放熱性を付与することができる。このような CFRP は、例えば、高速鉄道車両用のパンタグラフ風防や車輪カバーとして使用されている。高熱伝導性であるために、局部加熱が妨げられ、その結果として不燃性が発現される。その他、良好な熱伝導性を利用して、電子機器などの放熱板に使用される。HPCF を用いた C/C 複合材 (炭素繊維強化炭素複合材料) の用途としてカーボンブレーキがある。このようなブレーキは、摩擦熱をより効率よく逃がすことができ、ジャダーやクラック発生等の原因となる熱歪を抑制して過酷な条件下でも安定したブレーキ性能が発揮される。

#### 4.3 低熱膨張率

HPCF を用いた CFRP は、金属では問題になるような熱変形が無いことから、様々な機械性能を向上させる。そのため、より高い位置精度が要求されるレーザー加工機械、高精度測定機器、定盤等、様々な用途に利用されている。熱膨張係数ゼロの CFRP は、人工衛星に搭載されるアンテナや太陽電池パネル等に採用されている。太陽が当たる側と当たらない側で約 300°C の温度差がある宇宙空間では、熱膨張係数ゼロという特性が最も活かされる。

### 5 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は、とりわけ次の利点を有する。まず、優れた摺動特性を付与することができる点である。例えば、樹脂成型体に混合した場合、耐摩耗性を向上させながら相手材を傷つけにくい効果が発現する。また、潤滑性の付与、すなわち摩擦係数を低くすることができる。その要因としては、等方性ピッチ系炭素繊維は摺動により適度に破壊が起こり相手材の表面に繊維を含んだ皮膜が形成されやすく、更に、無配向かつ低結晶性であるために適度な硬さであり皮膜が保持されやすいことが考えられる。次に、等方性ピッチ系炭素繊維は皮膚刺激性が非常に小さく、手に触れても刺激を感じにくいので施工などのハンドリングが容易である。これは、この繊維が無配向かつ低結晶性であるために、繊維に手で力を加えてもランダムな方向にまがりやすく、一定方向の刺激が加わらないことに起因すると考えられる。

等方性ピッチ系炭素繊維は、汎用グレード品 (GPCF, General Purpose Carbon Fiber) と呼ばれ、非常に高い比強度や比弾性率を必要とする分野ではなく、むしろ汎用グレードの炭素繊維に特有の特性を生かした工業分野で広く利用されている。以下において、大阪ガスケミカルの炭素繊維「DONACARBO (ドナカーボ)」を素材として用いた製品群で等方性ピッチ系炭素繊維の用途例を説明する。ドナカーボ・マット (図 1、2 参照) に各種の加工を施して炭素繊維製品群が出来上がる。それらの製品の写真及び原糸の基礎物性は、本予稿集に載せてあるカタログ (大阪ガスケミカル) を参照頂きたい。

#### 5.1 ドナカーボ・ミルド

ドナカーボ・マットを粉砕して得られ、平均繊維長 2 mm 以下である。平均繊維長の違いによる品番の他、黒鉛化度の違いによるグレードを揃えており、炭素質 (S-グレード)、軽度黒鉛質 (SC-グレード)、黒鉛質 (SG-グレード) といったグレードを用途に応じて提供している。クラッチ、ブレーキ材の添加剤として使用されている。オートマチック車のクラッチの摺動部材は、トランスミッションに

内蔵されているため、車寿命以上の高温の油耐久性が要求される。ドナカーボ・ミルドは、この要求を満たしており大きな需要のひとつである。ナイロン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイドなど熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム等の補強、摺動特性の向上、耐熱性あるいは耐腐食性改良などの目的で配合されている。最近では特に、PTFE 成形部品への添加剤としての需要が広がっている。ドナカーボ・ミルドは、適度な導電性を有しているので導電性床材や制電部品などの静電気拡散材料の添加剤として使用されている。精密機械の製造現場、手術室などでは、微弱な静電気でも誤動作の原因となり静電気を拡散させる必要がある。

### 5.2 ドナカーボ・チョップ

ドナカーボ・マットを切断して得られ、平均繊維長は3~10 mm である。グレードは主に炭素質 (S-グレード) である。エポキシ、ポリエステルあるいはフェノール樹脂など熱硬化性樹脂の補強、摺動特性の向上、耐熱性改質 耐腐食性改良、静電気を拡散のための導電性の付与などを目的で配合されている。セメントモルタルの補強あるいはひび割れ防止用にも使用されている。

### 5.3 ドナカーボ・ペーパー

薄い紙状の成型体であり、湿式と乾式のタイプがある。湿式タイプは、原糸を液中で合成樹脂をバインダとして抄いた製品である。乾式タイプは、原糸を融着繊維で熱融着させた製品である。かさ高く、均質性が高い、縦横の異方性が小さいといった特徴を有している。例えば、帯電防止シート、繊維強化プラスチック(FRP)ライニング、フィルターとして使用されている。

### 5.4 ドナカーボ・カーボンシート

薄い平板 C/C 複合材であり、湿式タイプのドナカーボ・ペーパーを熱硬化性の樹脂を含浸、硬化後に高温で熱処理して得られる。厚みは 0.23mm 程度であるが、必要に応じて厚くすることが可能である。かさ高く、ガス透過性が高いという特徴がある。耐熱材や導電シートとして使用される。

### 5.5 ドナカーボ軽量断熱材 (DCL)

ドナカーボ軽量断熱材 (DCL: Donacool Light, ドナクールライト) は、ドナカーボを用いた非常に軽量化された成形品であり、断熱の機能他、吸音、湿度調整といった機能を有する。鉄道車両用の吸音断熱材、建物の吸音断熱材、航空機などの座席のクッション材、布団の中綿などとして使用される。

国内の新幹線はじめ台湾、英国などの高速鉄道や大阪環状線の新型車両等に使用されている吸音断熱材(DCL)について説明する。吸音断熱材は、鉄道車両の断面の模式図 (図4) に示すように車両のボディーに配置されている。

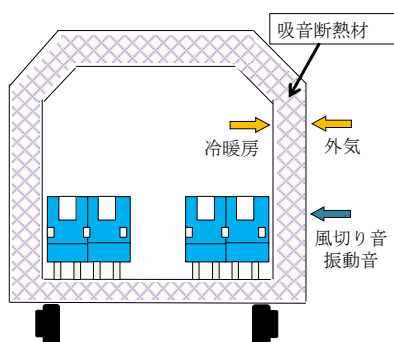


図4 鉄道車両の断面の模式図

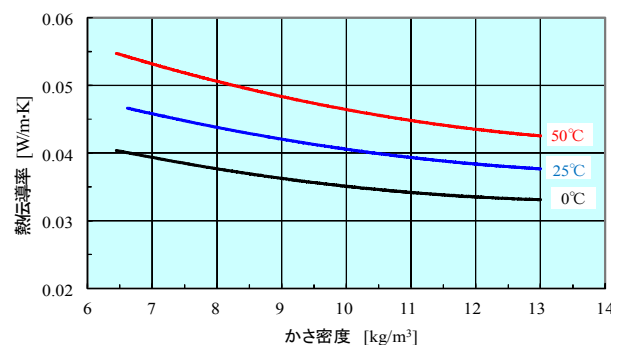


図5 DCLの熱伝導率 vs. かさ密度 JIS A1412-2 熱流計法

吸音断熱材は、外気からの熱を遮断し冷暖房の効果を高めること、風切音やレール振動音などの吸音、火災発生時の延焼防止による安全性の確保といった役割を担っている。吸音断熱材の性能として、新幹線の高速化への対応、省エネ、レール負担低減の観点からできるだけ軽いものが求められている。DCL のかさ密度は、 $7\sim 12\text{ kg/m}^3$  ( $0.007\sim 0.012\text{ g/cm}^3$ ) と非常に軽量である。平板形状で厚み  $15\sim 80\text{ mm}$  のものを必要な大きさに裁断し、接着剤等を用いて車両のボディーに配置する。DCL は、加工性やハンドリング性が良く、圧縮しても直ぐに厚みが回復する特徴があるので作業性にも優れている。大気中  $0, 25$  及び  $50^\circ\text{C}$  における DCL の熱伝導率とかさ密度の関係を図 5 に示す。かさ密度が高くなるほど熱伝導率が低く、すなわち断熱性能が高くなる。これは主として、かさ密度が高いものは炭素繊維の数がより多く、断熱に寄与する空間の数が増えることによる。DCL の吸音率は、例えば、 $7\sim 10\text{ kg/m}^3$  品で厚み  $50\text{ mm}$  の  $3000\text{ Hz}$  の垂直入射音が約 7 割吸音される(測定法:ASTM E1050 背後空気層なし)。

火災等による安全性の評価は、国内では「国土交通省令第 151 号 鉄道に関する技術上の基準を定める省令」に基づき「断熱材及び防音材」は、鉄道車両用非金属材料の試験方法 I によって評価される。当該試験は、アルコールを用いて試験片に着火し、燃焼中及び燃焼後の態様から判断し、不燃性、極難燃性、難燃性の 3 つに区分される。省令第 83 条の解釈基準により「断熱材及び防音材」には「不燃性」が求められ、DCL はその認定を受けている。海外の鉄道車両に採用されるためには、各国の燃焼に関する試験規格に適合することが必要であり、DCL は各々合格認定を受けて採用されている。

#### 5.6 ドナカーボ・フェルト及びドナカーボ成形断熱材

ドナカーボ・フェルト及びドナカーボ成形断熱材 (DONACARBO RI: Rigid Insulation) の製造工程の例を図 6 に示す。

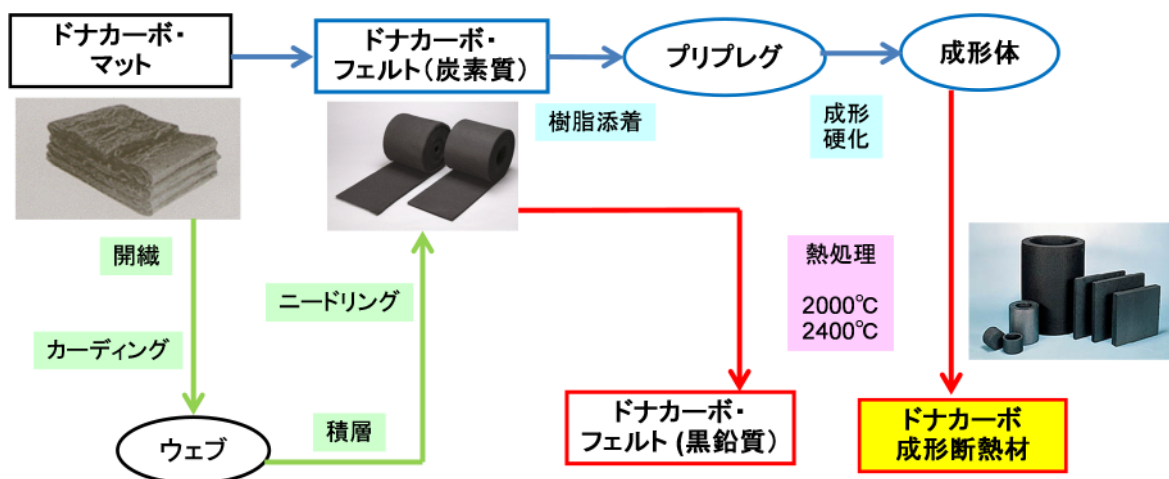


図 6 ドナカーボ・フェルト及びドナカーボ成形断熱材の製造工程 (例)

本フェルトの製造では、まず、ドナカーボ・マットを開織しカーディング機にかけてウェブを形成する。ドナカーボは、不規則な曲状繊維に仕上げているために、摩擦抵抗だけで繋がっているウェブを形成することができる。そのウェブを幾つも重ねてニードルパンチング法によりフェルト (炭素質) が出来上がる。このようにウェブを重ねているので目付 (単位面積当たりの重量) の均一性が優れている。この炭素質のフェルトを非酸化性雰囲気下  $2000$  乃至  $2400^\circ\text{C}$  で熱処理することにより黒鉛質の



ドナカーボ・フェルトが得られる。フェルトが断熱材として使用される場合は、主として 1500°C 以上の高温炉であり、黒鉛質のフェルトがほとんどの場合使用される。なお、ドナカーボ・フェルトは耐火材、高温あるいは化学薬品用フィルターや電波遮蔽材等としても使用される。

ドナカーボ成形断熱材は、炭素繊維と樹脂炭とからなる C/C 複合材の一種である。図 6 に示す製造工程では、炭素質のドナカーボ・フェルトに含浸、噴霧などの方法によって合成樹脂を添着させてプリプレグにする。プリプレグを平板や円筒形状に成形した後、合成樹脂を硬化させることによって成形体となる。この成形体を黒鉛質のフェルト製造の場合と同様に熱処理して、成形断熱材が得られる。

フェルト断熱材及び成形断熱材は、セラミックス、超硬合金などの焼結炉、アルミニウムなどの真空蒸着炉、光ファイバー製造炉、黒鉛製品の純化炉、各種工業材料の製造用の熱処理炉、セラミックスの焼結などに用いられる HIP 炉、シリコン、サファイア、炭化ケイ素などの結晶成長炉など多くの高温炉のホットゾーンの断熱に非常に重要な役割を果たしている。これらのホットゾーンでは、主として自立性が高く配置が容易、かつ耐久性に優れる成形断熱材を主に用い、フェルト断熱材を必要に応じて補助的に用いる場合が多い。結晶成長炉においては、結晶成長に長時間を要する場合が多く、省エネの観点から断熱性能が高いものが好まれる傾向にある。

炭素繊維によって構成される空間で再輻射が起こり放射熱ロスが繰り返されることが高温領域での断熱には重要である

(図 7 参照)。一方、繊維やマトリックスは熱を伝えてしまう。

断熱性能が高い成形断熱材は、マクロ組織を制御することによって得ることができる。また、成形断熱材の金属不純物が少なく純度が高いことが要求される場合も多い。金属不純物のコンタミによる、各種単結晶インゴットの品質低下となり得る要因を排除するのが目的とされている。表 3 にドナカーボ成形断熱材の灰分及び主な不純物元素の測定例を示す。特殊な高純度化

の処理を施していないが、かなり高い純度を示している。Fe, Ti, V 等の金属不純物は成形断熱材の酸化消耗を促進させる効果があり、このような不純物元素が少ないことは高耐久性の効果もあると考えられる。なお、成形断熱材の耐久性を高める工夫として、各種表面処理が施される場合もある。

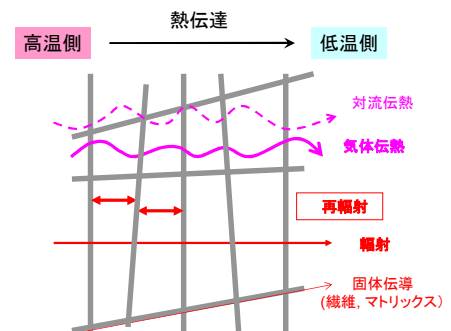


図 7 断熱材の断熱の概念図

表 3 ドナカーボ成形断熱材の灰分及び主な不純物元素の測定例

【mass ppm】

元素	灰分	B	Na	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cr
ドナカーボ成形断熱材 (2000°C 処理品)	20	1.5	0.08	1.3	0.7	<1	<0.1	5.3	0.72	2.0	<0.08	0.28	<0.07

## 6 おわりに

異方性ピッチ系炭素繊維は、高い比強度や比弾性率、高熱伝導率、低熱膨張率など他に類を見ない物性を有しており、精密機器の高性能化、多岐に渡る分野で省スペース、省エネをもたらしている。持続可能な社会、IoT や AI の進展に向けて一翼を担う素材としても期待される。

等方性ピッチ系炭素繊維においては、鉄道車両用の吸音断熱材は、高速鉄道の更なる高速化、リアモーターカーへの適用に向けて更なる軽量化や性能向上が求められるであろう。車両の生産台数が世界的に増加してきており、各国の事情に合わせた吸音断熱材を提供していく必要がでてくるであろう。高温炉用の断熱材では、SiC 単結晶を使用するパワー半導体分野の本格的な成長が期待される。シリコン結晶の分野では再生可能エネルギー拡大の下、太陽光発電における需要が安定的に増える見込みである。一方、課題の一つとして経済性の抜本的改善もあり、シリコンウエハのコストダウンの側面からも電力消費を少なくできる断熱性能のより高い断熱材も求められる。等方性ピッチ系炭素繊維は人と環境に優しい「エコフレンドリーな素材」であり、また、その表面改質や他の物質との組み合わせ等による新たな機能の発現も可能である。そのため、空気、水、土壌等の保全や浄化、医療用品、家庭用品を含めた多くの新たな分野への展開の可能性を秘めている。このような技術の発展に向けて一層努力していきたいと思う。

#### 参考文献等

- [1] 大谷杉郎、奥田健介、松田滋 「炭素繊維 全面改訂版」 p.246, 近代編集社 (1983).
- [2] US Patent 4,005,183 Jan. 25, 1977, Inventor: Leonard Sidney Singer, Assignee: Union Carbide Corporation.
- [3] J. Gréger, 7<sup>th</sup> International Conference – TEXSCI 2010, September 6-8, Liberec, Czech Republic.
- [4] 松村雄次 石油学会誌 30 (5) pp.291-300 (1987).
- [5] 古河勝、伊藤正 強化プラスチック 34, No.3 pp.89-93 (1988).
- [6] 馬淵昭弘 JETI 60, No.13 pp.163-165 (2012).
- [7] 曾我部敏明 CPC 研究会 2014 「炭素材料の研究開発動向」 p.125-134.
- [8] 三菱ケミカル株式会社 技術資料 「ダイアリード 長繊維」
- [9] 日本グラファイトファイバー株式会社 技術資料 「GRANOC ヤーン」
- [10] 葭谷明彦 「炭素材料の新展開、ピッチ系炭素繊維とその特徴を活かしたコンポジット(CFRP)製品」 p.334-34, 日本学術振興会 炭素材料 1 1 7 委員会 六十周年記念出版 (2007).
- [11] 奥田健二 CPC 研究会 1997 「炭素原料科学の進歩IV」 p.99-106.
- [12] 濃野徳子、森本雅和、大北正信、馬淵昭弘、曾我部敏明 第 41 回炭素材料学会年会 要旨集 1A12, 大野城まどかぴあ、2014 年 12 月 8~10 日.
- [13] 曾我部敏明、濃野徳子、森本雅和、馬淵昭弘 第 6 回日本複合材料会議 要旨集 2D-07, 東京理科大学葛飾キャンパス 2015 年 3 月 4~6 日.
- [14] 森本雅和、曾我部敏明 第 42 回炭素材料学会年会 要旨集 2C04, 関西大学千里山キャンパス、2015 年 12 月 2~4 日.
- [15] 水野潤也、森本雅和、濃野徳子、曾我部敏明 材料 65, No.6 pp.437-442, (2016).
- [16] 株式会社クレハ 技術資料 「KRECA 炭素繊維クレカ」
- [17] 東レ株式会社 技術資料 「トレカ糸、ミルドファイバー製品データ」
- [18] 東邦テナックス株式会社 技術資料 「ベスファイト・フィラメント」
- [19] 三菱ケミカル株式会社 技術資料 「PYROFIL 炭素繊維トウの一般特性」
- [20] 田辺靖博、安田榮一、町野洋、木村脩七 炭素 1998, No.132 pp.2-5.
- [21] 高橋洋一 「改訂 炭素材料入門、5. 炭素の熱的性質」 p.55- 62, 炭素材料学会 (1984).
- [22] 奥達雄 「改訂 炭素材料入門、6. 炭素の機械的性質」 p.63- 74, 炭素材料学会 (1984).
- [23] 水島三知 材料 14, No.146, pp.861-871 (1965).
- [24] 大谷朝男 「改訂 炭素材料入門、13. 硬質炭素材料」 p.163-174, 炭素材料学会 (1984).
- [25] Ram R. Saxena and Robert H. Bragg, Carbon 16, pp. 373-376 (1978).
- [26] 日本学術振興会 第 117 委員会 炭素 2006, No. 221, pp.52-60.
- [27] 藤本宏之 炭素 .02003, No.206 pp.2-6 (2003). 解析ソフト : Carbon Analyzer Version 4.10D.
- [28] 複合材料セミナー 予稿集 (第 24, 26, 28,30 回)