

新技術・新素材

炭素繊維の製法、構造及び性質

ニューマテリアルセンター顧問 村上 陽太郎

1. はじめに

炭素繊維 (Carbon Fiber, CF) は数種の前駆物質の熱分解によって製造される。現在主流を占めているのは、Polyacrylonitrile (PAN) で、高強度 (3 ~ 7GPa)、高弾性率 (200 ~ 500GPa)、高圧縮強度 (1 ~ 3GPa) 及び高剛性率 (10 ~ 15GPa) を示し、比重は低い (1.75 ~ 2.00g/cm³)。一方石油ピッチから造られる CF は弾性率がより高く、900GPa と黒鉛単結晶 (約 1,050GPa) に近く、又 PAN 基繊維より熱伝導度及び電気が高く、それぞれ 1,000W/mK、及び 10⁶S/m を示す。その他の前駆物質として、炭化水素ガスの熱分解 (Gas-Phase-Grown CF, VGCF) があり、カーボンナノチューブ (CNT) (NMC マンスリー : Vol.8, No.2 (1997年2月号) “カーボンナノチューブの構造とその特性” 参照) も利用される。これらの繊維は、主に宇宙航空機工業に、高分子、金属及びセラミックス (炭素) 複合材料の強化繊維として使用されているが、自動車その他の工業にも価格の低下によって使用量が増大している。

2. PAN 基 CF の製造プロセス

PAN 基 CF は、1960 年代初頭に、当時の大阪工業技術研究所の進藤昭男博士によって、その炭化及び黒鉛化が最初に行われた。図 1 にその製造プロセスを示す。空気中で加熱する耐炭化過程では、繊維を緊張して長さ方向の熱収縮を抑制し、或は延伸する。これは後述のように、炭素繊維の構成単位となっている縮合芳香環の平面を繊維軸に平行になるように配向させる為である。この工程で CF の弾性率が高くなり、又適度の緊張は引張強度をも増大させる。不活性雰囲気中の 1,000 ~ 1,500 の炭化処理で、高強度の炭素質繊維が得られる。更に 2,500 ~ 3,000 の黒鉛化処理を行うと、強度は若干損なわれるが、弾性率の高い黒鉛質繊維が造られる。

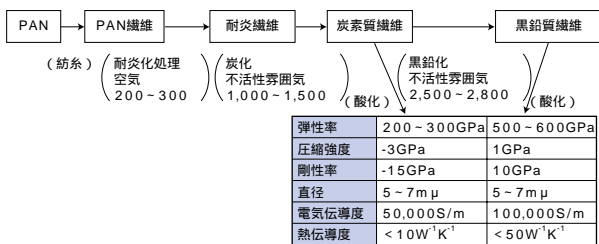


図1 炭素繊維の製造プロセスと炭素質と黒鉛質繊維の諸性質

3. ピッチ基 CF の製造プロセス

ピッチは石油或はコールタールから製造される。メソ相ピッチは図 1 のように、層状の液相構造を示す。ピッチ基 CF の製造プロセスは、先ず、延伸できる連続繊維に約 350 で、メルトスピニング (熔融紡糸) される。紡糸ノズルの孔径はほぼ 10μm で、その断面形状は繊維の形状を制御するのみならず、最終繊維のマイクロ組織をも支配する。安定化処理は熱可塑性を熱硬化性に変化させるために 200 と 300 の間で行われる。安定化された前駆繊維は炭化と黒鉛化処理を受ける。PAN 製造プロセスと比較すると高価なプロセス

であるが、前述のように著しく高い弾性率と優れた電気及び熱伝導率が得られる。

4. VGCF の製造プロセス

VGCF の直径は 0.1 ~ 100μm の範囲にあり、その断面は円形、螺旋状及び抜けた形状を持つ。Fe 或は Ni のような金属触媒の存在で、300 ~ 2,500 の間の温度で、炭化水素ガス或は天然ガスの分解によって造られる。このプロセスは 1990 年代の CN ファイバーの認識とその開発によって活性化された。CNT については、既に書いたので省略する。

5. 炭素繊維の構造と性質

炭素原子の共有結合による規則正しい六員環のネットワークの平面構造の 1 枚をグラッフェン (graphene) と呼ぶ。完全な黒鉛結晶ではこの面間距離は 0.3345nm で面間の結合は、van der Waals 結合である。炭素繊維では、一般に > 0.34nm である。図 2 に CF 中のグラッフェンの配列状態を示す。繊維軸にほぼ平行に配列しているが、空洞、空孔、転位、粒界及び不純物原子を含み、不規則である。空洞のサイズ、形状、配向度は X 線小角散乱法で測定されている。そのサイズ分布は熱処理と加える張力によって変化する。高弾性ピッチ基 CF では配向度が高く、欠陥が少ない。その結晶サイズは c 軸 : 25nm、繊維軸に平行な a 軸 : 64nm、軸に垂直な a 軸 : 88nm である。PAN 基 CF の配向度は比較的 low、T-300 のような CF では、その結晶サイズは 1.5nm から 5nm の範囲にあり小さい。

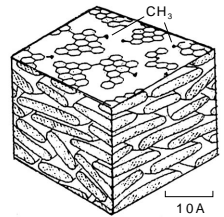


図2 メソ相ピッチの層状液晶構造の模式図

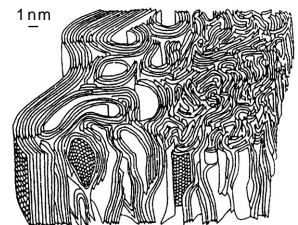


図3 炭素繊維中の基本構造単位の配列の模式図

表 2 に各種高性能炭素繊維の性質を示す。PAN 基 CF の軸方向の圧縮強度はピッチ基よりも高い。両者の場合、弾性率の増大と共に減少する。それは、より高い配向度、より高い黒鉛化度及びより大きい結晶サイズはすべて圧縮強度に負に働くためである。

表2 各種高性能炭素繊維の性質

繊維	引張強度 (GPa)	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)	密度 (g/cm ³)	熱伝導度 (W/mK)	電気伝導度 (S/m)
東レ、Toreca® PAN基T300	3.53	230	1.5	1.76	-	-
PAN基M300SC	5.49	294	1.9	1.73	-	-
Cytec Thornel® PAN基T300	3.75	231	1.4	4.76	8	5.56 × 10 ⁴
Pitch基K-1100	3.10	965	-	2.20	900 ~ 1,100	7.69 ~ 9.09 × 10 ⁵

6. 炭素繊維の応用

CF の世界生産量は、1997 年の 1500 万 kg から、2002 年の 2000 万 kg へと増大した。2007 年には 2700 万 kg が予測されている。CF の価格は 1980 年代以降顕著に下落した。PAN 及びピッチ基 CF の製造技術は成熟している。価格は中程度の弾性率の CF は \$20/kg で買えるが、高弾性高伝導 CF は \$3,000/kg のように高価である。CF は各種マトリックス複合材料の強化繊維として用いられる外、化学的防護服、電磁気遮蔽、不織防火布等に用いられている。

参考文献：下記より多くを利用させていただいた。深謝する。Marilyn L. Minus and Satish Kumar : The Processing, Properties, and Structure of Carbon Fibers, JOM, 57 (2005), Feb., pp52 ~ 58.