

ピッチ系炭素繊維GRANOC®の特性と用途

Properties and Applications of Pitch-based Carbon Fiber GRANOC™

酒井 俊輔*
Shunsuke SAKAI

武藤 誠浩
Masahiro MUTO

荒井 豊
Yutaka ARAI

抄 録

ピッチ系炭素繊維は、その原料ピッチの特性と製造条件の調整によって黒鉛の微細構造を制御することで、様々な特性を発現する。近年、産業、スポーツ・レジャー、航空宇宙分野などの先端部材設計には必要不可欠な材料となっている。本稿では、幅広い弾性率グレードを有するピッチ系炭素繊維 GRANOC®の特性と適応事例に関して紹介した。

Abstract

Pitch-based carbon fibers have excellent mechanical and thermal properties, which can be controlled by adjusting the properties of the pitch raw materials and the manufacturing conditions of its precursors. In recent years, it has become an indispensable material for the design of advanced components in the industrial, sports and leisure, satellite, and thermal management fields. Nippon Graphite Fiber Corporation is the only company that provides pitch-based continuous carbon fiber GRANOC™ from ultra-low modulus grades with a tensile modulus of 55 GPa to ultra-high modulus grades up to 920 GPa. This paper introduces the properties and applications of GRANOC™.

1. はじめに

石炭をコークス炉で乾留する過程で産出されるコールタル中のピッチ類は、人造黒鉛電極をはじめ、幅広い分野で特殊炭素材の原料となっている。日本グラファイトファイバー(株)(NGF)では、人造黒鉛電極製造時に含浸材として使用される含浸ピッチを原料に、炭素繊維を製造、販売している。炭素繊維は、有機繊維を加熱炭素化処理して得られる炭素含有量が90%以上の繊維と定義されるが、原料によって大きく二種類に分類される。アクリル樹脂の一つであるポリアクリロニトリル(PAN)を原料とするPAN系とコールタルピッチや石油ピッチを原料とするピッチ系である。炭素繊維需要の大半は、PAN系炭素繊維が占める。同繊維は、カーボンニュートラルや世界的な環境意識の向上によって、航空機や風力発電ブレード、自動車用途への採用事例が増加し、その需要は年々増加傾向にある。これに伴って、中国メーカーを中心とした新規参入や、既存メーカーの生産増強投資が相次いでおり、年産25~30万ton(ラージトウ、レギュラートウ含む)の水準に達するまでとなっている。一方、PAN系と同様な連続繊維

状の長繊維ピッチ系炭素繊維は、日本グラファイトファイバーを含めた3社(国内2社、米国1社)により市場供給されており、生産能力は合わせて年産0.14万ton程度である。ピッチ系炭素繊維市場はPAN系のそれと比較して、はるかに小さな規模であるが、産業、スポーツ・レジャー、航空宇宙分野などの先端部材設計には必要不可欠な材料である。本稿ではピッチ系炭素繊維の特性を活かした用途や採用事例について紹介する。

2. ピッチ系炭素繊維の特長

各種炭素繊維の引張弾性率と引張強度の相関を図1に示す。日本グラファイトファイバーでは、含浸ピッチの改質条件と原料系の紡糸・焼成条件の調整により、54~155GPaの低弾性率グレードと520GPa以上の高弾性率グレードとを作り分けることで、230~300GPaが中心であるPAN系との棲み分けを図り、独自の製品価値を見出している。特に、ピッチ系はPAN系と比較し、プリカーサー時点での芳香環の発達と配向が高いという性質により、弾性率が520GPa以上の繊維の製造においては、コスト面で優位にある。

* 日本グラファイトファイバー(株) 営業部 マネジャー 兵庫県姫路市広畑区富士町1 日本製鉄(株)瀬戸内製鉄所内 〒671-1123

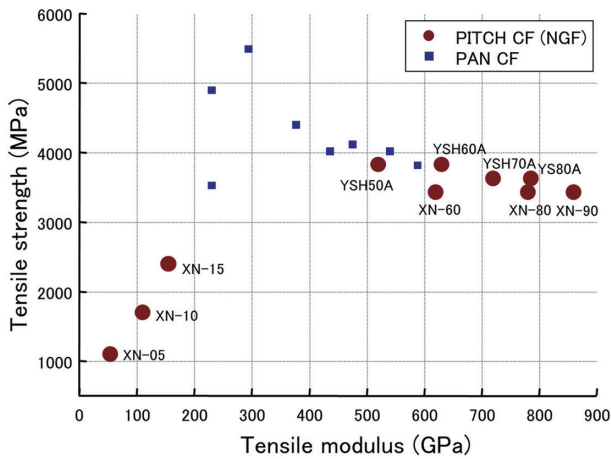


図1 炭素繊維の引張強度・引張弾性率の特性
Mechanical properties of carbon fibers (Tensile strength and modulus)

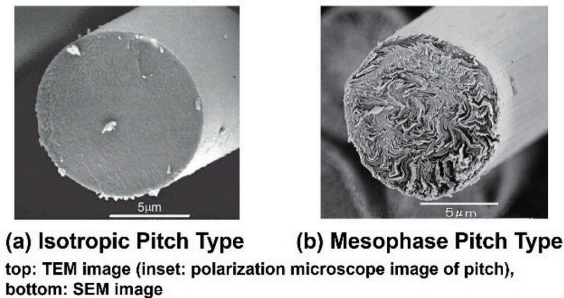
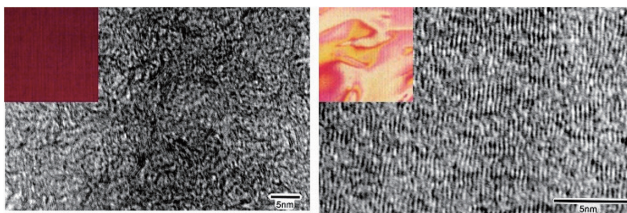


図2 ピッチ系炭素繊維の電子顕微写真
TEM and SEM images of pitch-based carbon fiber

様々な弾性率を有する製品を製造するためには、まず、含浸ピッチを各グレードの製造に適した紡糸用原料ピッチに改質する必要がある。紡糸用原料ピッチの性質は、最終の炭素繊維の微細構造と物性に大きな影響を与える。ピッチは、光学的に無秩序で偏光を示さない等方性ピッチと熔融状態でも分子配列の規則性を保つ液晶としての性質を持つ異方性ピッチ(メソフェーズピッチ)に分けられる。一部の低弾性率グレード向けに等方性ピッチを用いた原料糸は、高温で熱処理を行っても黒鉛結晶の発達が少なく、均一なアモルファス炭素構造をとる。このため、軽量で柔軟性の高い性質を持つ炭素繊維となる。一方、メソフェーズピッチを用いた原料糸を2000℃以上の高温で熱処理することで黒鉛結晶が発達する。炭素繊維の横断面のSEM写真と縦断面のTEM写真を図2に示す²⁾。メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維では、横断面に黒鉛の面状組織が観測され、繊維軸方向には黒鉛結晶が規則正しく整列している様子が分かる。この黒鉛結晶の規則的な配列が高弾性

率炭素繊維の持つ高剛性、振動減衰特性が高い、高熱伝導性等の優れた特性の由来である。

このような特徴を持つ炭素繊維は、主に、エポキシ樹脂などのマトリックス樹脂と組み合わせた複合材料(炭素繊維強化プラスチックCFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)として使用される。用途によって炭素繊維と樹脂の種類を変えることで、それぞれ単体では成しえなかった様々な機械的特性を持つCFRPとなる。近年は、エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂(加熱により硬化する性質)に加えて、複合材製造時の成形時間短縮やリサイクル性を高めるために熱可塑性樹脂(加熱により軟化する性質)の適応も増えている。

3. ピッチ系炭素繊維GRANOC®の製品形態と用途

日本グラファイトファイバーは、低弾性率炭素繊維(弾性率54~155GPa)と高弾性率炭素繊維(弾性率520~920GPa)の両方を上市する世界唯一のメーカーであり、ヤーン(長繊維)、チョップド・ミルド、織物、プリプレグ(熱硬化性樹脂を含浸させたシート)という形態で製品GRANOC®*1を提供している(表1)。

3.1 低弾性率グレード

超低弾性率アモルファスカーボンファイバー(XN-05)をはじめ、弾性率155GPa以下の低弾性率炭素繊維をヤーンやプリプレグで供給するのは世界でも日本グラファイトファイバーのみである。表2に、低弾性率炭素繊維と他強化繊維の物性、ならびに積層板物性を示す³⁾。低弾性率炭素繊維は、比重1.65~1.85とガラス繊維より約3割も軽い材料である。加えて、積層板引張・圧縮弾性率は30~90GPaと幅広い選択肢があり、低弾性が求められる部材の柔軟性の調整に適している。また、GRANOC®低弾性率炭素繊維を用いた積層板強度は、圧縮側でガラス繊維やアラミド繊維よりも高い値を示す。有機繊維であるアラミド繊維などは、繊維軸方向に伸びる鎖状構造が分子間の凝集によって集合した繊維構造をとるため、圧縮強度が著しく低い。GRANOC®低弾性率炭素繊維はPAN系炭素繊維等の強化繊維材料と比較して圧縮に対する破壊歪が大きく、引張強度と圧縮強度のバランスが良い特徴を有する。このため、強度と柔軟性が重要となる積層設計を検討する場合には、曲げ破壊が生じる部材の圧縮荷重側の外層部に配置することで、荷重に対する補強効果が得られ、部材全体の曲げ強度を向上させることができる。

このような特徴を利用して、ゴルフクラブのシャフト、釣竿のロッドブランクスなどに、他の強化繊維を補う部分的な置き換えによる採用が進んできた。上市した当初は特徴を生かせる、先端補強などで主に採用されてきたが、近年

*1 GRANOC®/グラノック®は日本グラファイトファイバーの親会社であるENEOS(株)が保有する登録商標

表 1 主な製品ラインナップ
Typical grade

GRANOC Grade	Fiber diameter	Tensile modulus	Tensile strength	Density	Thermal conductivity	CTE	Form		
	(μm)	(GPa)	(MPa)	(g/cm^3)	($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	($10^{-6}/\text{K}$)	Yarn	Chopped/ Milled	Fabric/ Prepreg
XN-05	10	54	1100	1.65	5	+3.4	○		○
XN-10		110	1700	1.70	—	-0.1	○		○
XN-15		155	2400	1.85	6	-0.8	○		○
XN-60		620	3430	2.12	180	-1.4	○		○
XN-80		780	3430	2.17	320	-1.5	○	○	○
XN-90		860	3430	2.19	500	-1.5	○	○	○
XN-100		—	—	—	2.22	900	—		○
YSH-50A	7	520	3830	2.10	120	-1.4	○		○
YSH-60A		630	3830	2.12	180	-1.4	○		○
YSH-70A		720	3630	2.15	250	-1.5	○		○
YS-80A		785	3630	2.17	320	-1.5	○		○
YS-90A		880	3530	2.18	500	-1.5	○		○
YS-95A		920	3530	2.20	600	-1.5	○		○

表 2 低弾性率炭素繊維, および, その他繊維の性状
Properties of low modulus carbon fiber and other fibers

Fiber designation				GRANOC			PAN-CF	GF	Aramid
				XN-05	XN-10	XN-15	230 GPa	T-glass	Kevlar 49
Fiber properties	Tensile	Strength	(MPa)	1100	1700	2400	4900	4600	3400
		Modulus	(GPa)	54	110	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	1.80	2.49	—
Composites properties	0° Tensile	Strength	(MPa)	640	1050	1400	2800	1900	1380
		Modulus	(GPa)	34	72	93	137	49	76
		Strain to failure	(%)	1.8	1.5	1.4	1.8	3.9	—
	0° Compression	Strength	(MPa)	870	1070	1150	1400	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

Composites properties are based on epoxy resin prepreg for fiber volume of 60%.

では主材としてゴルフクラブのシャフトや釣竿のロッドブランクスに全長に、GRANOC® 低弾性率炭素繊維を使用する設計が増えてきている。スチール製が主流であるウェッジシャフトにおいても、ドライバーやウッドと同様に、カーボンシャフト化が進んでいる。繊細さが求められるアプローチショットでは、シャフトの重量バランスや剛性がスピニング量や打ち出し角のコントロール性に影響する。これらの最適化のために、シャフト外層部に GRANOC® 低弾性率炭素繊維を肉厚に配置した積層構成が採用されている。また、カーボンシャフト特有のインパクトフィーリングにより、ガラス繊維やスチール製シャフトとは異なる打ち味を実現している。加えて大型回遊魚向けオフショアキャスティングロッドにおいても、GRANOC® 低弾性率炭素繊維をブランクス全長に肉厚に配置した積層構成が採用されている。マグロなどのパワーとスピードを兼ね備えた釣魚を対象とする場合、ロッドブランクスには、柔軟性、反発性、曲げ強度、重量バランスなど複数要素の両立が求められる。

PAN 系炭素繊維での設計では、軽量ではあるが反発性が高すぎる竿となり、ガラス繊維での設計では、柔軟性はあるが、重量増により操作性悪化や疲労が高まりやすい竿となる課題があった。GRANOC® 低弾性率炭素繊維の適応は、剛性の調整幅が広だけでなく、その積層材は PAN 系を超える破壊伸び度、ガラス繊維を超える曲げ強度を兼ね備えている。これにより、ガラス繊維や PAN 系炭素繊維では実現できないブランクス設計が可能となっている。加えて、ガラス繊維製ブランクスからカーボン繊維製とすることで、性能向上のみならず商品イメージそのものも高級グレードとして、消費者へ訴求することができる^{4,5)}。

以上のように、GRANOC® 低弾性率炭素繊維は、ガラス繊維や PAN 系炭素繊維にない特徴を活かし、新たな使用方法と用途を拡大しつつある。また、スポーツ用品市場の成熟化に伴い、既存メーカーの多くが収益性を確保しやすいハイアマチュア、セミプロ、プロ仕様の高級品の開発に軸足をシフトしつつあることも、ガラス繊維をはじめとす

る他繊維から GRANOC® 低弾性率炭素繊維への置き換えを加速させる要因となっている。上記を背景として、今後もスポーツ用品の高性能化を支える材料の一つの選択肢として、さらなる飛躍が期待される。

3.2 高弾性率グレード

3.2.1 高剛性、良振動減衰性

日本グラファイトファイバーで製造する高弾性率炭素繊維は、弾性率 520～920GPa を有し、熱硬化樹脂と組み合わせた CFRP は、材料の機械的特性を評価、比較する場合に用いられる比弾性率（弾性率を密度で除した値）がアルミニウムやスチールの約 10 倍、PAN 系 CFRP の約 2.5 倍の値をとる極めて軽量で高剛性の材料となる（図 3）。また、高弾性率炭素繊維を用いた成形品は、たわみ変形量を極めて小さく制御することができる。図 4 は、異なる材料で設計した同一寸法の梁材について、片側端部を固定し、上部に均等荷重をかけた場合の変形量をシミュレーションした結果である。比弾性率の高い高弾性率炭素繊維を一方に並べた梁材では、自身の重みによる変形量（自重変形）と、均等荷重による変形量（荷重変形）の両方のたわみ変形量を最小に制御することができ、スチールの約 1/4、アルミニウムの 1/5 の変形量に抑えることが可能である。加えて、その固有振動数の高さから他の構造部材と比較して高い振動減衰能力を有する。図 5 に、PAN 系 CFRP とピッチ系高弾性率 CFRP の振動減衰性を比較した結果を示す。縦軸が振幅、横軸が減衰時間であり、ピッチ系高弾性率 CFRP は、PAN 系 CFRP と比較して短時間で振幅が収まること分かる。

軽量・高剛性・良振動特性を活用した代表的な用途例としては、工業用の高剛性、高回転 CFRP ロールがある。既存の印刷機や樹脂フィルム製造機向けに加え、自動車の電動化の加速に伴って、LIB セパレータフィルムや車載用積層セラミックコンデンサフィルムなどの高機能フィルム製造設備への CFRP ロールの需要も高まっている。また、次世代技術として注目されているフレキシブル・ディスプレイやフレキシブル太陽電池などに代表されるプリンテッド・エレクトロニクス分野の実用化の過程でも、高剛性、高回転 CFRP ロールの果たす役割は大きい。

半導体チップ製造工程で使用される電子部品実装装置などの高速稼働装置においても、CFRP 部材の採用が進んでいる。サブミリサイズの電子部品を毎秒数十個、基板上の所定位置に搭載する装置は、マイクロメートル単位の位置ズレも許さない高精度の位置制御が要求されるため、軽量、高剛性、良振動減衰性を兼ね備える高弾性率ピッチ系炭素繊維を用いた部材が適している。

スポーツ・レジャー用途における代表的な事例としては、ツールドフランスなどで活躍するトップ選手が採用する競技用ロードバイクや、近年人気が高まっているグラベル

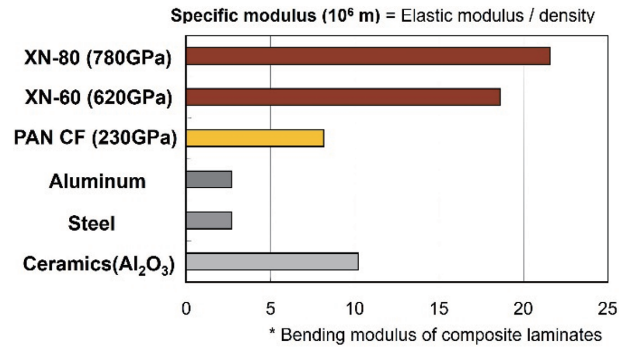


図 3 比弾性率の材料間比較

Specific modulus of CF laminates in comparison with different materials (XN-80 and XN-60: Pitch-based high modulus CF laminate)

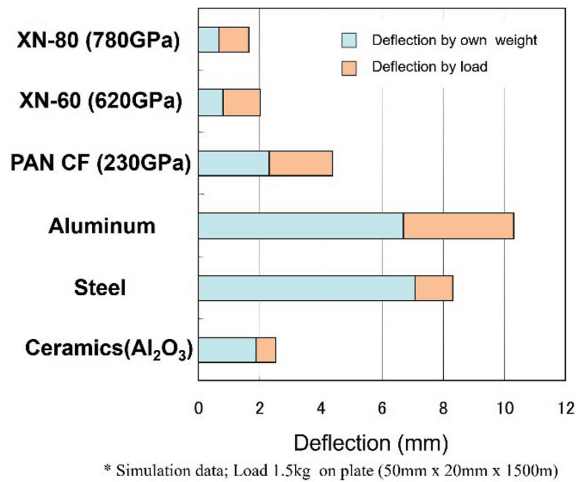


図 4 異種材料による梁材の変形量比較

Comparison of the deflection of beams made of different materials (XN-80 and XN-60: Pitch-based high modulus laminate beams)

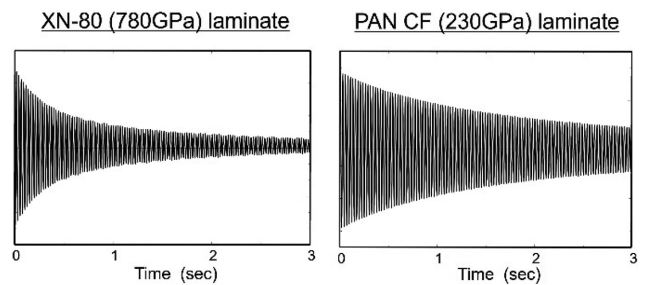


図 5 振動減衰性の比較

Vibration damping properties of pitch-based, and PAN-based laminate

ロードバイクなどがある。加速時などに発生しやすいバイクフレームの荷重変形は、ペダリングによる駆動力をバイクの推進力に変換する妨げとなる。そのため図 6 に示すように、特に荷重がかかるヘッドチューブやボトムブラケット周辺のフレーム部に、高弾性率炭素繊維が集中的に使用されており、剛性向上と軽量化を両立している。カーボンフレームは、内圧成型（金型の内側に炭素繊維プリプレグシートを積層し、金型を加熱しながら成型する手法）と呼



図6 ロードバイクフレームへのYSH-60Aの適用事例
Example of using YSH-60A fiber to stiffen ultralight road bicycle frames

ばれる方法で製造されるが、曲面を伴う複雑形状への高弾性率炭素繊維の適用は、一般的に、繊維の折れや皺を発生させやすく、難しいとされている。しかしながら、日本グラファイトファイバーで製造するGRANOC®YS/YSH品種は、ピッチ系炭素繊維の中では最も繊維径が細く、高いしなやかさを有することから、複雑な金型形状への追従性が良く、内圧成型での繊維折れや皺を抑えることが可能であり、信頼性と安全性の高い成形物が得られる。2000年代初頭より、GRANOC®YSH-60A(弾性率630GPa)製品のバイクフレームへの採用が始まり、現在では最軽量カーボンフレームの多くに採用されている。今後は、バイクフレームのさらなる高剛性化や軽量化の実現に向け、弾性率720GPaや785GPaを有するGRANOC®YS/YSH品種の適応に向けた顧客サポートを進めていく。

3.2.2 高熱伝導率

ピッチ系高弾性率炭素繊維は、弾性率が高くなるにしたがって、黒鉛結晶が発達すると共に配向性が良くなる。このため、弾性率と熱伝導率(TC:Thermal Conductivity)は正の相関関係を持つ(図7)。日本グラファイトファイバーは熱伝導率が異なる複数のグレードと製品形態を有することで、顧客の製造工程と最終製品の仕様に合わせた製品紹介を行うことができる。

図8は、代表的なGRANOC®XN-60(繊維TC=160W/(m·K)、積層板TC_{xy}=60W/(m·K))、GRANOC®XN-80(繊維TC=320W/(m·K)、積層板TC_{xy}=90W/(m·K))、GRANOC®XN-90(繊維TC=500W/(m·K)、積層板TC_{xy}=135W/(m·K))を用いた積層板と、同寸法のアルミ合金(TC_{xy}=140W/(m·K))の面内熱移送をサーモビューワカメラで可視化したものである。炭素繊維の弾性率が高くなるほど、繊維方向の熱伝導率が高まることから、XN-60<XN-80<XN-90の順に、熱源より離れた距離まで熱が伝わっていることが分かる。異種材であるアルミ合金と比較した場合は、XN-90を用いた積層板の放熱特性が良く似ている。アルミ合金は、軽量かつ高熱伝導な部材であることから、発熱を伴う電子部品の筐体やヒートシンクなどに用いられる材料であるが、近年では軽量・高剛性・高熱伝導率を有する高弾性

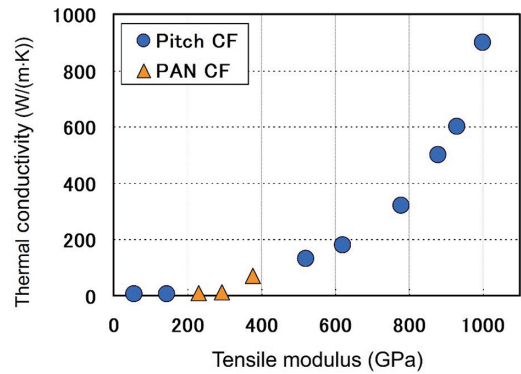


図7 弾性率と熱伝導率の関係
Relationship between the tensile modulus and the thermal conductivity in the fiber direction of carbon fibers

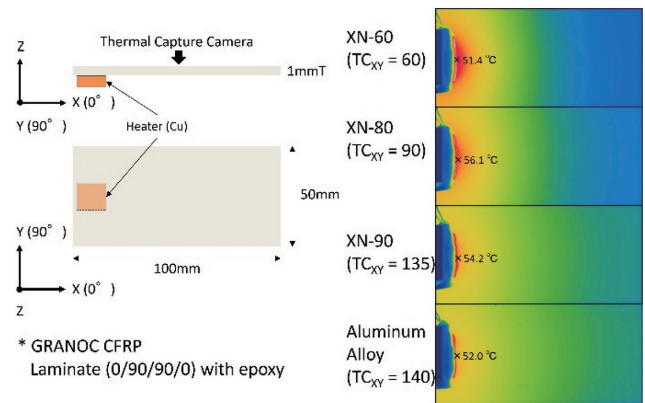


図8 積層板の放熱特性比較
Comparison of heat dissipation properties of pitch-based laminate

率炭素繊維への置き換え検討が進んでいる。

日鉄ケミカル&マテリアル(株)の熱可塑性プリプレグ“NS-TEPreg®”とXN-80を組み合わせた事例においては、優れた樹脂物性・成形容易性・量産性と、XN-80の高剛性・高熱伝導性を上手く活かすことで、軽量・高剛性と放熱性が要求されるノートPC、タブレット、スマートフォン、カメラなどの筐体や部品への提案を行っている。その結果、日本電気(株)LAVIE PRO MOBILEモデルのDカバー(筐体底部面部)に採用され、同モデルの薄型軽量化と、底面部に発生しがちな局所的な温度上昇の緩和に貢献している(図9⁶⁾)。

同様に、次世代移動通信システム5Gへの移行に伴う通信基地局機器や通信サーバー機器の発熱課題や、自動運転化やEV電動車などの普及による車載電装部品の発熱対策においても、ピッチ系高弾性率炭素繊維の採用や活用検討が進んでいる。特に、600~1200W/(m·K)の熱伝導率を有する短繊維製品(チョップドやミルドファイバー)は、シリコン樹脂などの有機系バインダーに、高熱伝導性セラミックスや金属フィラーと共に充填され、柔軟性と熱伝導性を両立した放熱シート^{7,8)}として製品化されている(図10)。放熱シートは、発熱体(半導体素子など)と放熱体



図9 パソコン筐体への適用事例 (LAVIE PRO MOBILE)⁶⁾
Ultralight and high stiffness laptop with XN-80 fiber (LAVIE PRO MOBILE)⁶⁾



図10 放熱シートイメージ
High thermal conductive silicone sheet with high thermal conductive pitch-based carbon fiber

表3 特性と用途例
Properties and applications of GRANOC

Grade	Property	Application			
		Industrial	Sports & Leisure	Satellite & Aerospace	Thermal management
Low Tensile modulus	Light weight		Golf shaft		
	Flexibility		Fishing rod		
	Excellent impact resistance		Badminton racket Tennis racket Hockey stick		
High Tensile modulus	Light weight	Roller	Golf shaft	Antenna, reflector	Thermal interface material
	Low deflection	Robot hand	Fishing rod	Solar array	Laptop case
	Low vibration	Drive shaft	Ski pole	Optical bench	C/C brake
	Dimensional stability	Construction repair and reinforcement	Bicycle frame	Telescope tube	Ceramic brake
	High thermal conductivity			Bus, payload	
	Radiolucency	Acoustic diaphragm		Support structure	
	Sliding characteristic	X-ray medical tabletop X-ray cassette			

(ヒートシンク、ヒートパイプなど)との間に挟むことで熱を均一に伝播させることができる。

4. おわりに

軽量であり、幅広い弾性率の製品群を有するピッチ系炭素繊維 GRANOC® は、これまで述べた以外にも、摺動性に優れる、X線透過性が高い、熱膨張係数が小さく寸法安定性の高い部材が設計可能といった他の素材では得られない特性を持つ。表3に、繊維の特性とそれを生かした用途例を示す。今後も、様々な分野の技術革新に貢献する素材として、製品品質と特性向上に努める所存である。

参考文献

- 1) JIS L 0204-2:2020
- 2) 荒井豊：炭素. (241), 15-20 (2015)
- 3) 荒井豊：新日鉄技報. (374), 12-16 (2001)
- 4) 竹村振一, 水田美能, Kobayashi, A.S.: 日本機械学会論文集 (A). 70 (699), 1658-1664 (2004)
- 5) 竹村振一, 水田美能, Kobayashi, A.S., 野口徹：日本機械学会論文集(A). 71 (703), 559-566 (2005)
- 6) 日鉄ケミカル&マテリアル(株)ホームページ：熱可塑性炭素

繊維複合材料「NS-TEPreg®」

<https://www.nscm.nipponsteel.com/carbon/ns-tepreg.html>

7) デクセリアルズ(株)事業開発部：JETI. 60, 166-170 (2012)

8) 小沢元樹：Material Stage. 14, 30-32 (2014)



酒井俊輔 Shunsuke SAKAI
日本グラファイトファイバー(株)
営業部 マネジャー
兵庫県姫路市広畑区富士町1
日本製鉄(株)瀬戸内製鉄所内 〒671-1123



武藤誠浩 Masahiro MUTO
日本グラファイトファイバー(株)
技術部 マネジャー 博士(理学)



荒井 豊 Yutaka ARAI
日本グラファイトファイバー(株)
常務取締役 工学博士