

カーボン材料



各種「すみ」

カーボンの特性

カーボン(C)は地球上で17番目に多い元素。宇宙ではH、He、Oに次いで4番目に多く存在する。炭素元素は単体(グラファイト、ダイヤモンド)、化合物(CO₂)、金属との酸化物、炭化物(カーバイド)、多くの有機物(石炭、石油を含む)等多様な形態で存在する

カーボンの多様な特性は多くの工業用材料として活用されている: ①

1. 高い耐熱性 - 酸素のない不活性雰囲気では3000°Cに耐える(炭素繊維)
2. 高い耐食性 - 酸化剤以外の化学薬品に対して安定(電極)
3. 高い電導性 - 電気をよく通す(電炉)
4. 高い伝熱性 - 熱をよく伝える(製鋼用電極材)
5. 低い熱膨張 - 熱膨張係数が低い(CFRP)
6. 軽量性 - 嵩度は0.4~2.2g/cm³(航空機・スポーツ用品の炭素繊維)
7. 高い強度 - 高い破断強度(ダイヤモンド工具)
8. 多孔質性 - 多様な大きさ、形状の細孔(活性炭)
9. 高い潤滑性 - よく滑り、他の材料を傷つけない(グラファイト)
10. 毒性がない - 人体に対して毒性を示さない(医療機器)
11. 生体親和性 - 血液を凝固させない(心臓弁、歯根材)
12. 耐放射線性 - 放射線に対して安定・透過性(核融合炉構造材)

- ### カーボンの持つ基本的機能
- 機械的機能
 - 電子・磁氣的機能
 - 科学的機能
 - 熱的機能
 - 光学的機能
 - 生化学的機能

- ### バックアップの技術分野
- 高純度化
 - 複合化
 - 微粉化
 - 構造制御
 - 反応制御
 - 賦形
 - 合成
 - 評価

図53-1 カーボン材の機能



図53-2 リチウムイオン電池用負極材
— 人造黒鉛 (日立化成工業)



図53-3 アーク炉電極
(東海カーボン)

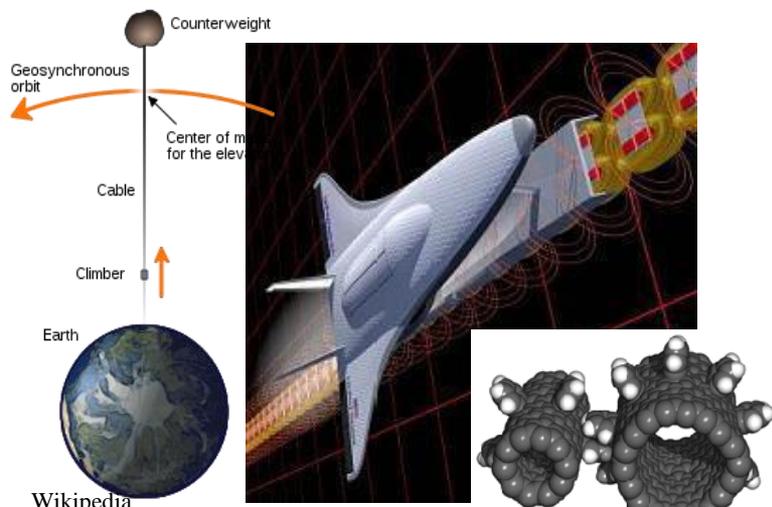


図53-6 スペースエレベータ NASA

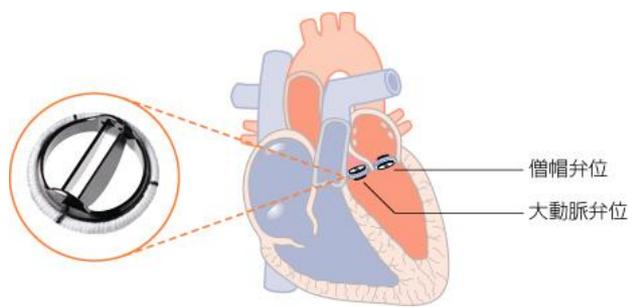


図53-5 人工心臓弁(大動脈弁)の例
(ST.JUDE MEDICAL)

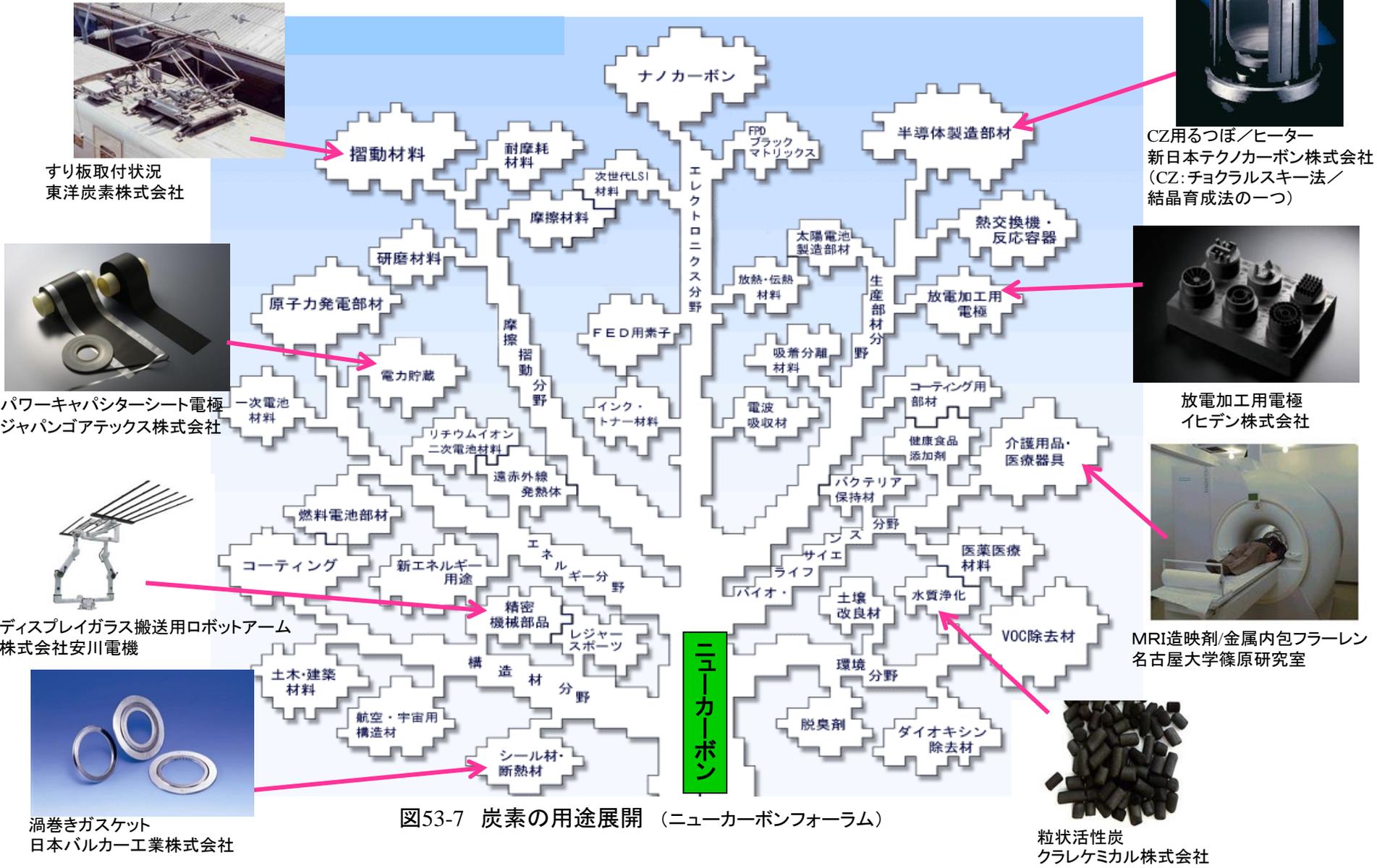


図53-4 ダイヤモンドチップ工具
(東京ダイヤモンド工具製作所)

Wikipedia

炭素の新用途開拓

炭素の特性を生かした多方面の新しい素材分野への適用・開発が進んでいる



CZ用るつぼ/ヒーター
新日本テクノカーボン株式会社
(CZ: チョクラルスキー法/結晶育成法の一つ)

放電加工用電極
イヒデン株式会社

MRI造影剤/金属内包フラーレン
名古屋大学篠原研究室

図53-7 炭素の用途展開 (ニューカーボンフォーラム)

吸着材

吸着(adsorption)：物体の界面において、濃度が周囲よりも増加する現象のこと。気相/液相、液相/液相、気相/固相、液相/固相の各界面で生じる

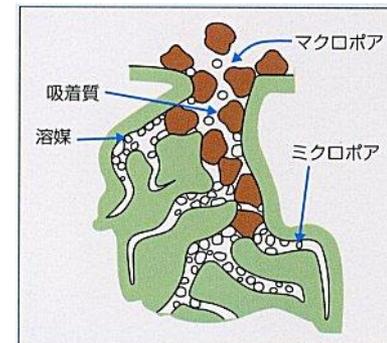


図53-8 活性炭の吸着原理図 (クラレケミカル)

活性炭(Activated Carbon)とは、特定の物質を選択的に分離、除去、精製する目的で吸着効率を高めるために化学的または物理的な処理(活性化)を施した**多孔質**の炭素を主な成分とする物質。原材料はマツなどの木・竹・椰子殻・胡桃殻、バガス(サトウキビの糖類搾りかす)などの植物質、石炭質、石油質などの鉱物質、獣骨などの動物質。活性化(賦活ともいう)法は水蒸気や二酸化炭素、空気などのガスを使う高温炭化法(800 - 950℃)(**物理法**)と、塩化亜鉛などの化学薬品を使って処理した上で加熱し、多孔質にする方法(**化学法**)とがある

微細孔は、炭素内部に網目状に構成されており、その微細孔の壁が大きい表面積(500~2500m²/g)となり、その表面に種々の物質を吸着する

表53-1 吸着材の用途例 ⑤

液相処理	上水処理、浄水器、排水処理、脱色・精製、醸造、医薬品製造、触媒、貴金属の回収
気相処理	脱臭剤、空気浄化、ガス分離、溶剤回収、タバコフィルタ、ガスマスクの吸収缶、カイロ
新しい用途	VOC規制への対応、ダイオキシン類の除去、環境ホルモンの除去、地下汚染物質の除去、エネルギー貯蔵分野

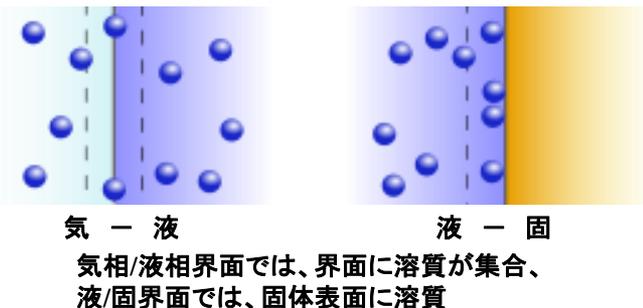


図53-9 吸着のイメージ

電気エネルギー貯蔵用の「**電気二重層キャパシタ**」では活性炭電極に+イオンを吸着することにより電気を貯蔵する

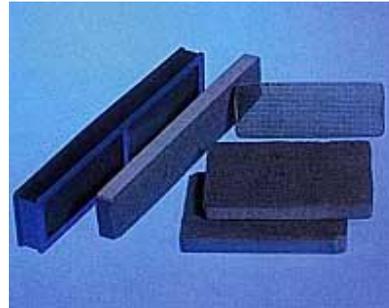
破碎炭



成形炭



ハニカム状フィルタ



シート状フィルタ

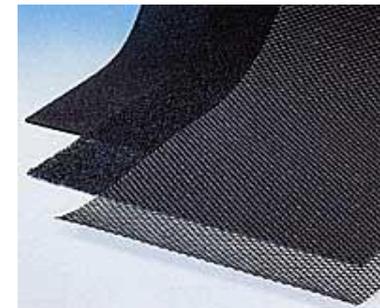


図53-10 活性炭の各種成形 (クラレケミカル)

繊維

炭素繊維(カーボンファイバ)はエジソンが竹を炭化して白熱灯のフィラメントとして使ったのが始まり。高強度、高弾性により工業的に種々の部材に採用

炭素繊維:ほとんど炭素だけの繊維。アクリル樹脂、石油・石炭のピッチ等の有機物を繊維化した後特殊な熱処理をして作られる「微細な黒鉛結晶構造をもつ繊維状の炭素物質」。高比強度、高比弾性率、低密度、低熱膨張率、耐熱性、化学的安定性、自己潤滑性に優れる。原料別にPAN(ポリアクリルニトリル)系、ピッチ系、レーヨン系があり、PAN系が最も生産量が高い。ピッチ系は高弾性率、高熱伝導率、耐薬品性、撓動性に優れる。通常は樹脂、セラミックス、金属などを母材とする複合材料の強化および機能性付与として利用 (炭素繊維協会)

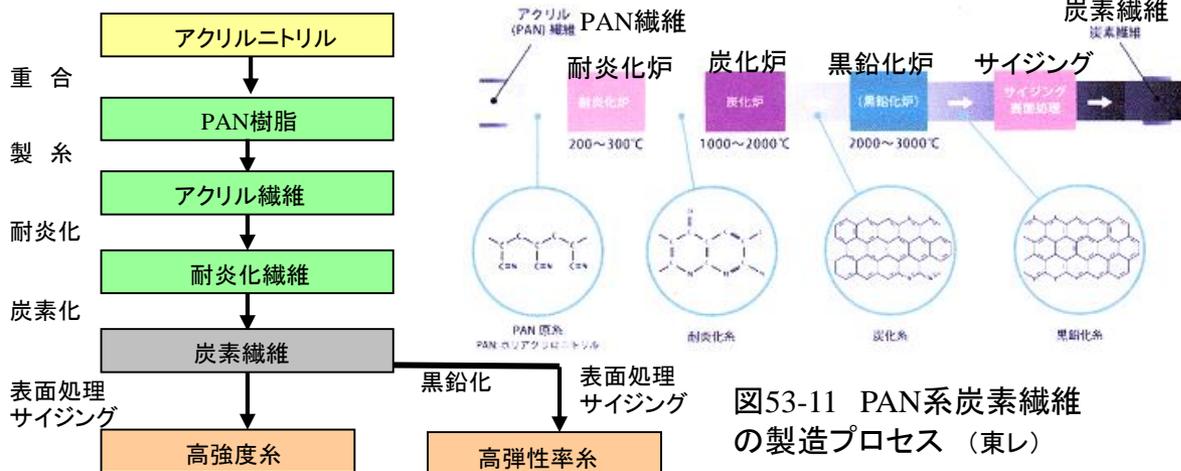


図53-11 PAN系炭素繊維の製造プロセス (東レ)

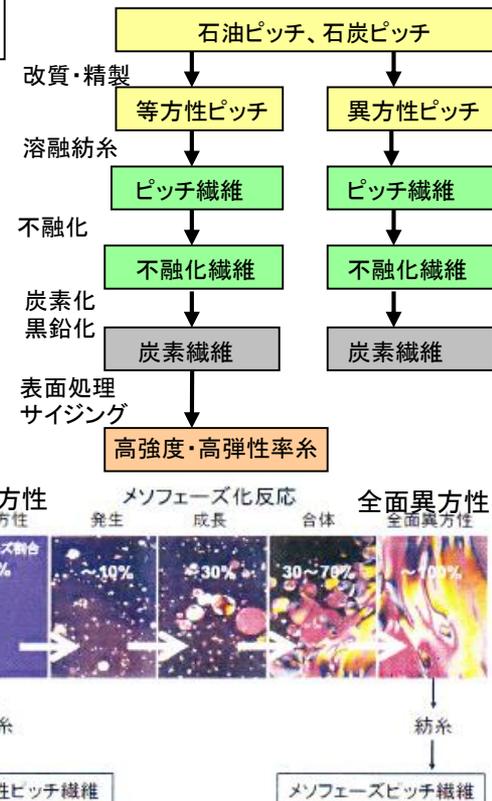


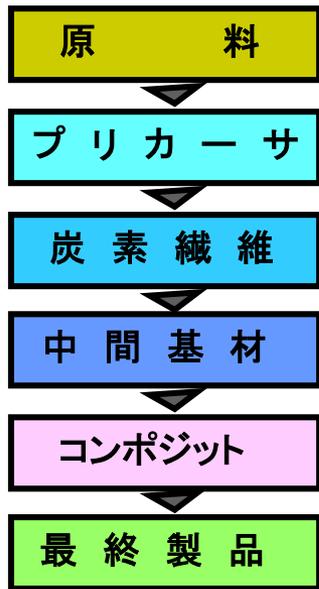
図53-12 ピッチ系炭素繊維の製造プロセス (三菱樹脂)

表53-2 炭素繊維の原料による分類および用途例

前駆体	炭素繊維	代表的な用途 (主にCFRP)
PAN	PAN系	自動車・航空機・列車・ヨット・ロケット・人工衛星の部品、風力発電の羽根、高圧ガスタンク(水素、CNG)、燃料電池、パソコン筐体、ゴルフシャフト・釣竿・テニスラケット等スポーツ用具、自転車、レーシングカー、既存コンクリート構造物の耐震補強
石油ピッチ、石炭ピッチ	等方性ピッチ系	コンクリート補強材、高温断熱材、鉄道用高欄、自動車ブレーキパッド・クラッチ、太陽電池
	異方性ピッチ系 (メソフェーズピッチ)	ロボットハンド、工業用ロール、プロペラシャフト、パンタグラフフナイタ、放熱部品、カーボンブレーキ、人工衛星レンズサポート、大型電波望遠鏡アンテナ主構造
その他 セルローズ系、フェノール系、炭化水素ガスから作る気相成長系などがある		

CFRP

樹脂を炭素繊維にて補強した**炭素繊維強化プラスチック** (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、従来の材料に比べ、極めて軽量であり、高強度、高剛性、低熱膨張に優れた材料



原料系

プリプレグ・織物など

成形品

航空機・機械部品など

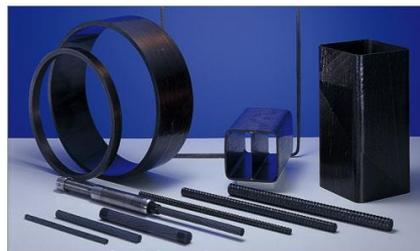


図53-14 CFRP部材の例 (新日鉄マテリアルズ)

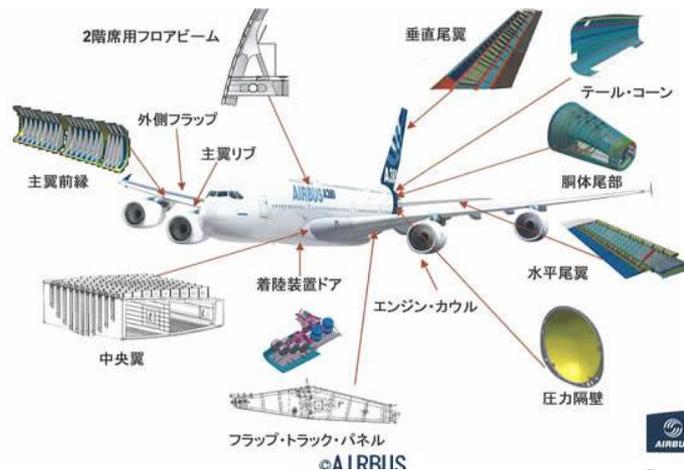


図53-13 CFRPの生産プロセス



図53-15 CFRPの各種中間製品 (a.フィラメント、 b.トウ、 c.ステップヤーン、 d.クロス、 e.ブレード、 f.チョップ糸、 g.フェルト・マット、 h.ペーパー、 i.プリプレグ、 j.コンパウンド) (炭素繊維協会)



図53-17 ボーイング787機の使用素材 (炭素繊維協会)

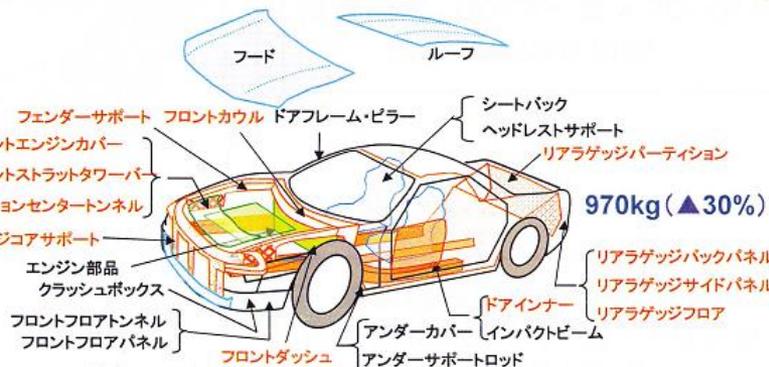


図53-16 航空機及び乗用車へのCFRP適用 (⑤、炭素繊維協会)

石炭・コークス

コークス(Koks)は、**石炭**を乾留(蒸し焼き)した燃料で、主成分は炭素。蒸し焼きにすることで石炭から硫黄、コールタール、ピッチなどの成分が抜ける。結果的に炭素の純度が高まり高温での燃焼を可能とする

鉄鋼材料は炭素含有量によって性質(強度、靱性)が大きく変わる。高炉は鉄鉱石(おもに Fe_2O_3)を大量のコークスで還元して銑鉄(炭素分4~5%)を生産する。石炭中の硫黄分は鉄の品質低下を招き、コールタールやピッチは高温燃焼を妨げるため、高炉の燃料には石炭ではなく、必ずコークスが用いられる。一般に高炉には石炭からコークスを乾留生成するコークス炉を併設

高炉におけるコークスの働き:

- (1) 燃焼して高温を作り鉄を溶かす、
- (2) 鉄鉱石を還元する、
- (3) 炉内でコークスの塊により隙間を作り、燃焼用の空気、溶銑を通りやすくする

コークスの用途: 冶金材料、鋳物・合金鉄用燃料、カーバイド工業の炭素材、アルミニウム精錬用等の電極、研削材原料

表53-3 鉄鋼材料の炭素含有量 ①

鉄鋼の種類		炭素含有量 (wt%)
鉄		<0.02
鋼	軟鋼	0.02-0.30
	硬鋼	0.30-0.80
鋳鉄		2.06-6.67

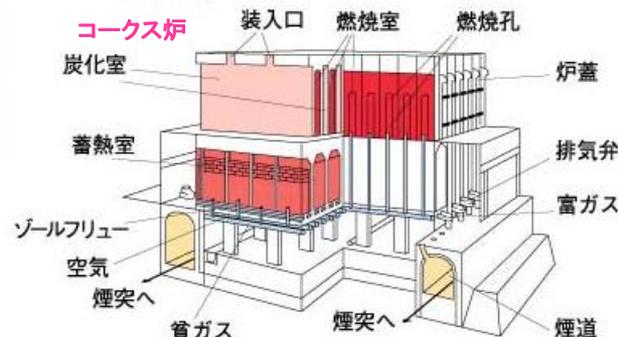


表53-4 石炭の種類

無煙炭 (非粘結)
瀝青炭 (粘結、コークス用)
褐炭 (非粘結)
泥炭 (非粘結)

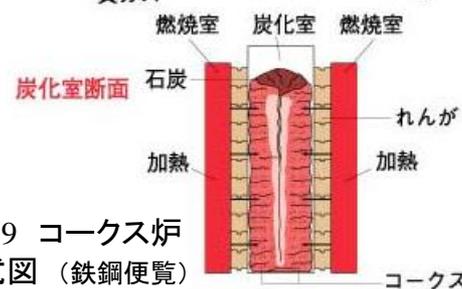


図53-19 コークス炉の模式図 (鉄鋼便覧)



図53-18 石炭利用システム ③

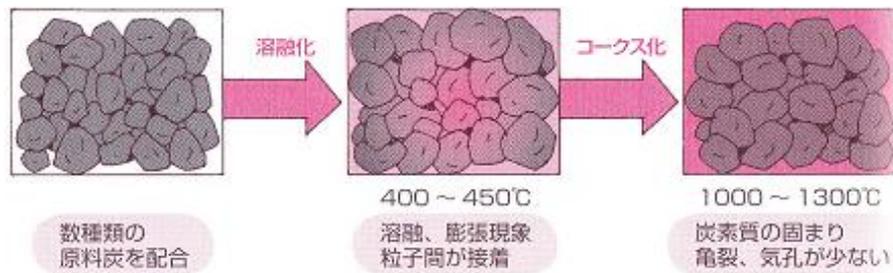


図53-20 石炭からコークスを作る過程 ③

グラファイト

グラファイト(黒鉛): 炭素原子が六角網平面(層面)を作り、その層面が規則的に積み重なってできている結晶で、天然には小薄片の鉱物として産出。ほとんどのカーボン材料は単に平行に積み重なった乱層構造である

グラファイトシート=天然グラファイト粒子を濃硫酸に一晩浸漬し(=グラファイトインターカレーション)、水洗いして化合物を分解した後1000℃まで急加熱し、硫酸分子をガスに分解させるとグラファイト層間が開いて膨張黒鉛粒子となる(層間垂直方向に300倍に膨張)。この膨張黒鉛を圧縮してシート状にしたものは柔らかく、シール材あるいはガスケット材として多用

カーボンブラック=天然に産出するグラファイトと基本的に同じ構造。100~500nm径の球状粒子からなっており、自動車、自転車のタイヤ、ウエットスーツなどのゴム補強剤、インキ、顔料、プラスチック充填剤に使われている。書道用の墨はカーボンブラックを膠で固めたもの ①

鉛筆の芯=天然グラファイト粉末に粘土を粘結剤として混合・成形したもの。シャープペンシルの芯は有機粘結剤混合割合を調節して柔らかさと強度(6B~9H)を調整



図53-22 グラファイト (Wikipedia)

表53-5 天然黒鉛と人造黒鉛の比較

比較項目	天然黒鉛	人造黒鉛
価格(コスト)	安価	非常に高価
産出量	多い	希少
不純物	多い	少ない
結晶構造	強く厚みがある	弱く薄い
電気抵抗	大きい	小さい
硬さ	なめらか	ほぼ同等だが硬い

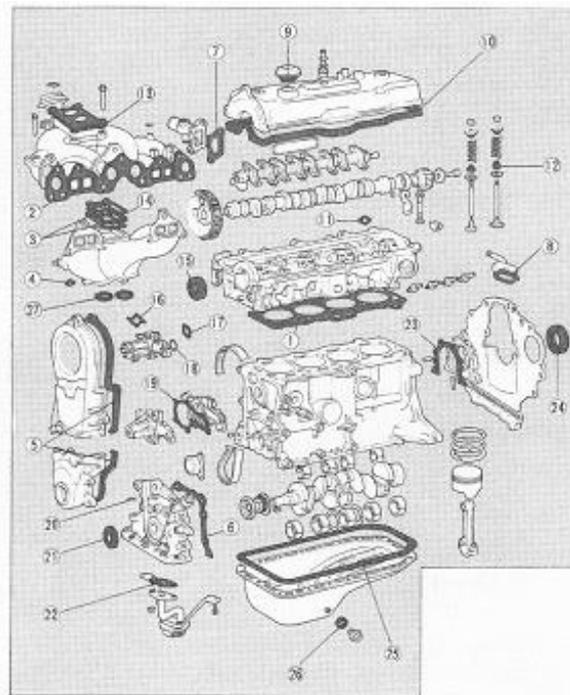


図53-23 自動車エンジンに使われるグラファイトシート ①

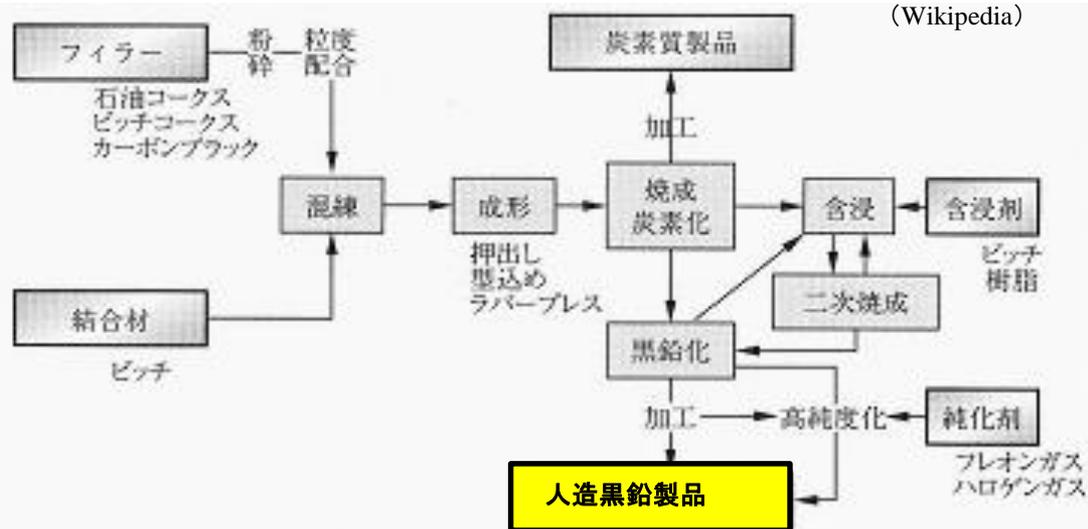


図53-21 人造黒鉛材料の製造プロセス ①

CNT、フラーレン

化学結合が閉じた系のフラーレン、筒状のカーボンナノチューブは従来のグラファイト、ダイヤモンドなどとは非常に異なっており、今後の有望な材料で、**ナノテク材料**の代表格。製法には人造黒鉛のアーキ放電、または1200℃加熱してレーザー光照射の方法がある

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, **CNT**): 炭素によって作られる六員環ネットワーク (**グラフェンシート**) が管状になった物質で直径は0.4~50nm。それより太いものは**カーボンナノファイバー** (CNF) と呼ばれる。フラーレンの一種に分類されることもある。
単層/シングルウォールナノチューブ (SWNT)、**多層/マルチウォールナノチューブ** (MWNT)、**二層/ダブルウォールナノチューブ** (DWNT) などがある。両端はフラーレンの半球のような構造で閉じられているものもある。有機溶媒等には溶けにくい

表53-6 CNTの今後有望視される用途

半導体	構造により電気伝導率などが変わる。Si以後の半導体の素材として期待
燃料電池	導電性の高さや表面積の大きさ(閉口状態で1,000m ² /g、開口状態で2,000m ² /g)
光学機器	FED(Field Emission Display)、平面蛍光管、冷陰極管の陰極デバイス、X線の発生源として研究中
構造材料	Alの半分の軽さ、鋼鉄の20倍の強度と非常にしなやかな弾性力を持つ。スペースエレベータのロープ素材として期待

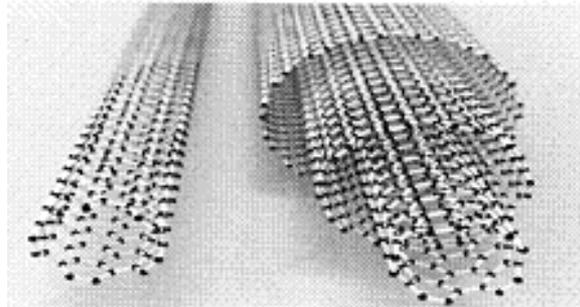


図53-24 CNTの幾何学構造図 (名城ナノカーボン)

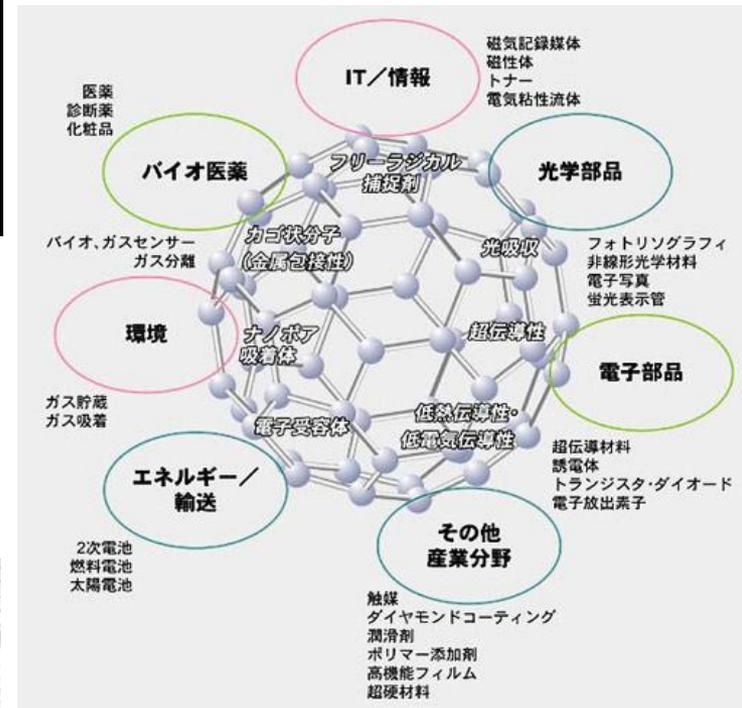


図53-25 フラーレンの構造と有望視される用途 (フロンティアカーボン社)

フラーレン (Fullerene): 数十個の原子からなる炭素元素同素体。最初の発見は、炭素原子60個で構成されるサッカーボール状の構造を持ったC₆₀で、直径は0.71nm。炭素原子の数が70, 74, 76, 78.....のものは**高次フラーレン**と呼ぶ。

アーキ放電などによるC₆₀フラーレン合成の際、高次フラーレンが少量ながら生成される。n型半導体材料、ナノレベルの超潤滑剤、ナノベアリングとしての応用、ヒト免疫不全ウイルス(HIV)の特効薬、活性酸素やラジカルを消去して美肌や肌老化防止などへの利用が期待される

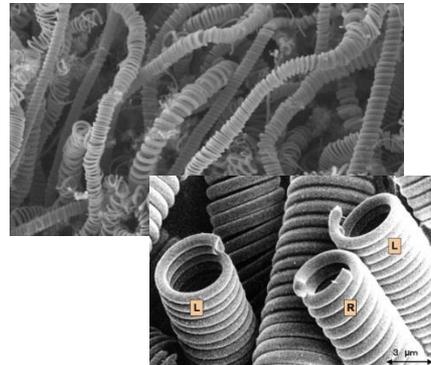


図53-26 CMC (マイクロフェーズ社)

カーボンマイクロコイル(CMC): アセチレンの触媒熱活性化熱分解によって得られる約0.01~1μmのピッチでコイル型に巻いた炭素繊維。電磁波吸収材、鎮痛剤、がん予防サプリメント、心臓ペースメーカーの保護などの分野への応用が期待される

その他の用途

カーボンの結晶硬さ、強度、化学特性、物理特性を生かした種々の用途が開発され、広く産業分野で活用されている

ダイヤモンド: 炭素原子による結晶。天然に産する鉱物の中では最も硬い。宝石のほか硬さを活かして切削剤や研磨剤として使われる。熱伝導率は金属より一桁高いが、電気絶縁体である

ダイヤモンドライクカーボン(DLC): 炭素イオンビームを加速して基板に当てるPVD法、プラズマCVD法などにより透明なカーボン膜を成製。高硬度、低摩擦係数、電気絶縁性、耐薬品性により多くの材料の保護膜として利用。用途例は切削工具、ハードディスクの表面、剃刀の刃、金型の表面被膜、義肢部品、ピストンリング ①、日刊工業2012.2.16

C-Cコンポジット(炭素繊維強化炭素複合材料): 黒鉛を炭素繊維で補強した材料。軽量、高強度で2000℃以上に耐える複合材料。耐熱構造材、各種高温炉内部品、航空機ブレーキ、宇宙ロケット耐熱タイル、燃料電池電極材料などに使用

電池: ほぼ全ての電池でカーボン材料が使われている。
a. 電気の貯蔵・発生反応に関する材料としてフッ化黒鉛・グラファイトの電極に、
b. 電気をよく通し、化学的に安定な材料として導電材、集電材など ①

海底油田掘削基地: 浮遊式プラットフォームの係留綱、掘削管、送油パイプなどには軽量・高強度のCFRPを使用。プラットフォーム1基で3000~5000トン使用

原子炉: 炭素原子は質量が小さく高速中性子を減速させて熱中性子に変える特性効果が大きく、また、中性子を吸収する効果が小さいという特性のため初期の原子炉に使われた。高温ガス冷却試験研究炉、次世代用のトカマク型核融合炉(ITER)でもカーボン材料を使用の計画 ①

半導体デバイス製造: 半導体結晶の作成には熱遮蔽板などにカーボン材料が使用される

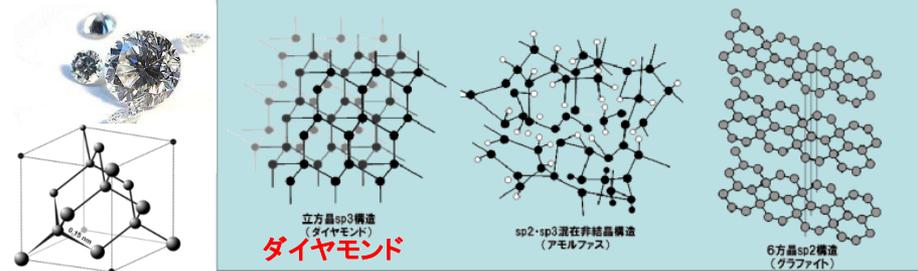


図53-27 ダイヤモンド等の結晶(等軸晶系) (栗田製作所)



図53-28 DLCコーティング (日新電機)

表53-7 半導体デバイス製造工程で用いられるカーボン材料 ①

作製プロセス		適用例
原料精製 (高純度多結晶体の作製)	多結晶シリコン製造	還元剤、加熱ヒータ、反応容器
	多結晶化合物半導体製造	反応容器、断熱材
	光ファイバー製造	加熱ヒータ、炉心管、断熱材
半導体単結晶育成	Si、化合物半導体の単結晶育成	ルツボ、ヒータ、電極、熱遮蔽版、
半導体チップの作製	半導体単結晶ウェハーに各種の処理を加えてチップ化	半導体ウェハー用基板(サセプタ)、ヒータ、スライダ
デバイスの作製	半導体チップを他の電子部品に組立てデバイス化	整流器用電極、固定抵抗器、スイッチ、コンデンサ、プリント基板の抵抗部分

市場

現在のカーボン材料市場の主役はコークス・石炭などの燃料、カーボンブラック、電極。炭素繊維／CFRPの急成長が見込まれており、将来の有望市場は半導体分野へのCNT・フラーレンなどの導入

表53-8 主な炭素製品の出荷推移 (経済産業省) 単位:千トン

	2007年	2008年	2009年	2010年	2011年
特殊炭素製品	53.5	54.2	32.4	45.1	47.3
黒鉛ルツボ	4.3	4.3	4.4	2.9	4
電極	217.3	211	150.4	196	200.3
炭素繊維	9.2	9.5	7.4	12.1	12.6
黒鉛練炭	21.4	21	14.1	13.8	14.2
カーボンブラック	912.1	888.3	652.2	783.3	774.3
活性炭	75.2	72.8	63.8	63	64.2

注) 2011年は予測値



図53-29 炭素繊維需要推移 ⑤

表53-9 炭素繊維市場の変遷 ⑤

関連団体:

炭素協会

炭素繊維協会

黒鉛製煉協議会

ニューカーボンフォーラム

カーボンブラック協会

	~1983	~1993	~2003	~2011	~2020
用途	ゴルフシャフト、釣竿、人工衛星、航空機二次構造材	テニスラケット、航空機一次構造材	圧力容器、産業機械、船舶、土木建築補強	航空機、自動車、風力発電、海底油田	産業用途／航空機用途拡大
特長	高品質	品種拡大、成形加工技術進歩	コストダウン、大型構造材	加工法の多様化	リサイクル対応
市場 (千トン)	<1	~5	~20	~70	>120

課題

CFRPのリサイクル	CFRPを切断破碎し熱分解して炭素繊維をミルド繊維あるいは短繊維として回収する。炭素繊維協会によりリサイクルシステムの構築・事業化が進められており、得られる炭素繊維は新しく製造するときと比べエネルギー消費が1/20程度といわれる。効率的な分解法について信州大(水口教授)も注目
炭素繊維の用途拡大	炭素繊維は軽量、高強度などの特長を持ち、今後環境対応・自動車用素材としての需要拡大が期待される。市場展開を促進するために物性のさらなる向上、コストダウン、成形加工プロセス・時間短縮の開拓、リサイクル技術の確立など多面的な開発が求められる。東レ、帝人などでは熱可塑性樹脂を金型に射出成型する手法を開発中
CNTの低コスト生産	CNTは精度よく大量に生産する手法が確立されていないため、価格は「金」よりも高いといわれている。メーカ各社は大量合成法を開発して事業化を目指す。産業技術総合研究所と日本ゼオンは圧倒的な低コスト化技術を確立し量産試作装置を準備中

キーワード

石油ピッチ	石油を蒸留したときに残るタール状のアスファルトをさらに真空蒸留して残る黒色の樹脂状物質。練炭の粘結剤、電気絶縁材料、道路舗装に使用。炭素繊維の原料として石油資源の有効活用に役立つ
グラフェン	炭素Cが六角形に結合したベンゼン環を2次元平面に敷き詰めた6員環シート。このシートを丸めたものがCNT。複数積層したものがグラファイト。グラフェンはCNT、グラファイトの中間素材的な存在と見られていたが、近年ナノサイズのトランジスタ回路を形成する「ポストSi」の有望素材として注目 (Tech-on/DLC)
カーボンナノホーン(CNH)	CNTの一種でチューブの先端が閉じて牛の角(horn)のような形状になっている。CNHは密集してイガ栗やウニのような形を形成している。表面積が非常に大きいため、微細な金属触媒を着けたCNH電極は燃料電池の性能向上、抗がん剤を内包したドラッグデリバリのキャリアなどに利用される (IT用語辞典、NEC)
カーバイド	炭素と金属元素との化合物のこと。とくに炭化カルシウム(CaC ₂)を指す。生石灰(CaO)をコークスなどで灼熱して作る。カーバイドに水を加えるとアセチレンガスが発生する
カーボンオフセット	人間の経済活動や生活などを通して「ある場所」で排出されたCO ₂ などの温室効果ガスを、植林・森林保護・クリーンエネルギー事業などによって「他の場所」で直接的、間接的に吸収しようとする考え方や活動。発生してしまったCO ₂ の量を何らかの方法で相殺し、二酸化炭素の排出を実質ゼロに近づけようという発想