

技術論文

## マイクロ波加熱による炭素繊維の製造と複合材料化の検討

### Examination of Carbon Fiber Production by Microwave Heating and Composite Material

杉山順一<sup>1,3,\*</sup>、鈴木慶宜<sup>2,4</sup>、土岐 輝<sup>2,4</sup>、圖子博昭<sup>2,4</sup>、  
田中玲人<sup>3</sup>、八木皓平<sup>3</sup>、峯岸礼子<sup>3</sup>、森住真紀<sup>3</sup>、羽鳥浩章<sup>1,3</sup>  
Jun-ichi Sugiyama<sup>1,3</sup>, Yoshinori Suzuki<sup>2,4</sup>, Akira Toki<sup>2,4</sup>, Hiroaki Zushi<sup>2,4</sup>,  
Reeto Tanaka<sup>3</sup>, Kouhei Yagi<sup>3</sup>, Reiko Minegishi<sup>3</sup>, Maki Morizumi<sup>3</sup>, Hiroaki Hatori<sup>1,3</sup>

1. (国研) 産業技術総合研究所、2. 帝人 (株) 技術開発部、  
3. 新構造材料技術研究組合つくば小野川分室、4. 新構造材料技術研究組合三島分室  
1. 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5、2. 〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩 234、  
3. 〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1、4. 〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩 234

1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan  
2. Technical Development Department, Teijin Limited, 234, Kamitogari, Nagaizumi-cho, Sunto-gun, Shizuoka 411-8720, Japan  
3. Tsukuba-Onogawa Branch, Innovative Structural Materials Association (ISMA), in AIST Tsukuba west, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan  
4. Mishima Branch, ISMA, in Teijin Mishima Factory, 234, Kamitogari, Nagaizumi-cho, Sunto-gun, Shizuoka 411-8720, Japan

corresponding author\*, e-mail address: sugiyama-j@aist.go.jp,

キーワード: 炭素繊維、円筒導波管、導電性材料、高周波シフト、複合材料

Keywords: carbon fiber, cylindrical waveguide, conductive material, high-frequency shift, composite materials

#### Abstract

The application of carbon composite materials in new fields such as automotive materials requires an innovative carbon fiber manufacturing process that halves manufacturing energy and CO<sub>2</sub> emissions while significantly increasing productivity. This study investigated the continuous heating of precursor fibers using microwaves as an innovative carbon fiber production method. As a result, carbon fibers with a high-performance index were obtained. In addition, the physical properties of composite materials using the carbon fibers obtained in this study showed good indices.

#### 1. 緒言

自動車等の新たな分野へ活用を広げるため、炭素繊維 繊維の製造エネルギー・CO<sub>2</sub> 排出量の半減及び生産性の

大幅向上を両立させた革新的な炭素繊維製造プロセスが求められている。基盤技術の開発を行い、産業技術へとつなげていくことを目的に、高多機能炭素繊維を創出する検討を行った。ポリアクリロニトリル(PAN)を前駆体とする炭素繊維は一般に、PAN 繊維を空气中で穏やかに加熱して耐炭化した後不活性雰囲気下の高温で炭素化して得る。本研究では耐炭化糸を原料として、マイクロ波加熱による連続的な炭素繊維の合成を行うとともに、得られた繊維を用いて複合材料の性能評価を行ったところ、高い性能指標を得たので報告する。

## 2. 炭素繊維のマイクロ波応答

耐炭化糸を加熱して得る炭素繊維について、その電磁波応答の性質をあらかじめ知っておくことは装置設計の上で重要である。そこで炭素繊維の電界に対する摂動を評価した[1, 2]。円筒空洞共振器法は円筒中心-円筒側面間で生じる  $TM_{020}$  定在波に対し、円筒中心に繊維状物質を装荷することで繊維に与えられた電界の摂動を評価できる。一般に装荷によって電磁界分布が大きく変化しない誘電体に対して用いることが前提である。炭素繊維自体は導電性を持つため大きく電磁界分布を変化させる可能性があるが、炭素繊維自体が非常に小さいことで分布形状の変化が小さくなることを想定した。式 1,2 を用いて得られる複素比誘電率  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$  は導電性材料に対し、複素導電率  $\sigma^*$  が加算されて式 3 に示す複素比電界応答率  $\psi_r^*$  の応答となる。ここで  $\alpha_n$  は円筒空洞共振器における定数であり  $TM_{0n0}$  定在波の  $n=1$  においては 1.855、 $n=2$  においては 4.318、また  $Q_s$ 、 $Q_c$  はそれぞれ装荷時、非装荷時の測定  $Q$  値である。

$$\epsilon_r' = \frac{\pi r_c^2}{\alpha_n S_s} \left( \frac{f_c - f_s}{f_c} \right) + 1 \quad (1)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\pi r_c^2}{2\alpha_n S_s} \left( \frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_c} \right) \quad (2)$$

$$\psi_r^* = \epsilon_r^* + \frac{\sigma^*}{\omega \epsilon_0} \quad (3)$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (4)$$

市販炭素繊維（単糸径 7  $\mu\text{m}$ 、引張強度 4.0 GPa、引張弾性率 240 GPa）1 本に対する  $TM_{020}@2.45$  GHz 円筒空洞共振器の測定結果を Fig.1 に示す。

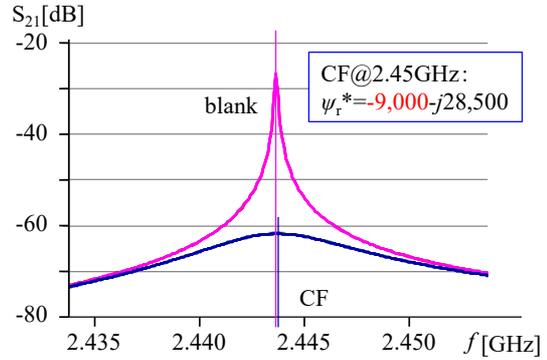


Fig.1.  $S_{21}$  parameter from  $TM_{020}$  resonator.

空洞内の空洞容積/試料量の比を共振器断面積  $\pi r_c^2$  / 単糸断面積  $S_s$  の比に同じとすると、装荷試料の断面積は共振器の 95 万分の 1 と算定される。また材料の導電率が後述のように高いとしても、式 4 において  $\sigma = 10,000 \sim 50,000 \text{ Sm}^{-1}$  の範囲から得られる浸透深さ  $\delta = 100 \sim 30 \mu\text{m}$  に比べてこの単糸径は非常に小さく、電界は内部まで浸透しているとみなせる。測定の結果、 $Q$  値の大きな低下と共に、非装荷時共振周波数  $f_c$  に対し装荷時共振周波数  $f_s$  が高周波数側に現れる現象が確認された。共振周波数の高周波シフトは  $f_c - f_s$  が負となるため、式 1 に基づく値は負となる。複数回測定された  $f_c, f_s, Q_c, Q_s$  から平均して  $\psi_r^* = -9,000 - j28,500$  と評価した。

摂動法による複素比電界応答率  $\psi_r^*$  によって装荷時に高周波シフトが起こった現象から、比誘電率  $\epsilon_r'$  が負の値を示すように捉えられるが、この解釈は正しくない。比誘電率とは、真空を伝搬する電磁波の速度  $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-0.5}$  に対し、物質内を伝搬する電磁波の速度  $v = (\epsilon \mu)^{-0.5}$  とした時の比に基づいて表される値である。物質内を伝搬する電磁波の速度は決して光速  $c$  を超えないため、 $\epsilon_r'$  は理論上 1 未満にはならない。よって Fig.1 より得られた  $\psi_r^* = -9,000 - j28,500$  の実部が負を示した現象には何らかの理由が必要となる。この解釈について

は三つの理由が考えられる。

第一の理由は、比透磁率  $\mu_r^*$  を  $1-j0$  と仮定したことによる前提の誤りである。誘電体は非磁性体であり確かに磁性応答がないが、導電体は通常反磁性を持っている。よって電磁波の伝搬速度を  $v$  の実部とするなら、 $\mu_r^*=1-j0$  とは限らないため、 $v=(\epsilon\mu)^{-0.5}$  から求めた  $\epsilon_r'$  の値は真の値から遠ざかる可能性がある。

第二の理由は、電界摂動時にて試料内の電流発生に起因した磁界排斥である。円筒空洞共振器の中心から側面までの断面と電束密度  $D$  および磁束密度  $B$  の最大振幅を Fig.2 に示す。①は無負荷、②は誘電体の装荷を示す。なお Fig.2 は説明のため  $TM_{010}$  モードを用い、試料および関数の変化を誇張して記述している。空洞共振器内の  $D$  は共振器上底および下底に存在する電荷密度分布に、 $B$  は  $D$  の微分に由来する。誘電体装荷では誘電体内の波長短縮により  $D$  を示す第 1 種 0 次ベッセル関数の根が内側に移動するため、共振器半径が  $r_c$  のまま共振条件を満たすには、試料装荷時の共振周波数  $f_s$  は無負荷時の共振周波数  $f_c$  より低周波数側に現れる。一方、導電体の装荷では、印加された  $D$  に基づき電流が発生し、装荷試料の周囲に磁界が発生する③のモデルが考えられる。電流で新たに発生した  $B$  の向きはすでに場にある  $B$  の向きと同じである。装荷試料から同向きの  $B$  の発生は、装荷物質外部に向けて  $B$  を排斥するため、 $B$  を示す第 1 種 1 次ベッセル関数が外側に移動する。これに伴い  $D$  の根は外側すなわち円筒側面に移動するため、 $r_c$  のまま共振条件を満たすには  $f_s$  を上げなければならない。したがって装荷における共振周波数が高周波数側に現れる現象は、電流発生が無視できない場合に生じると考えられる。本現象の解釈については境界条件を厳密に定める電磁界解析により詳細な解が得られると考えられる。

第三の理由として、共振器内で計測している速度が位相速度であることが挙げられる。導波管内を伝搬する電磁波の位相速度は光速より大きい、これは管内を複数回反射する波動が干渉して同位相点間の距離を大きくしたものであって、エネルギーが  $c$  以上の速度で伝搬したものではない。摂動法は無負荷状態と装荷状態の差を測定するため、いずれの測定でも位相速度を測定していることになるが、屈折率を二乗した  $n^2$  が

負の値を示すことで共振周波数の高シフト化、すなわち式 1 によって  $\epsilon_r'$  が負となりえる。これは複素屈折率  $n^*=n'-jn''$  において  $n'<n''$  の際に実部が負として現れる。すなわち、屈折率  $n'$  に対し吸収率  $n''$  が大きい場合に生じる。

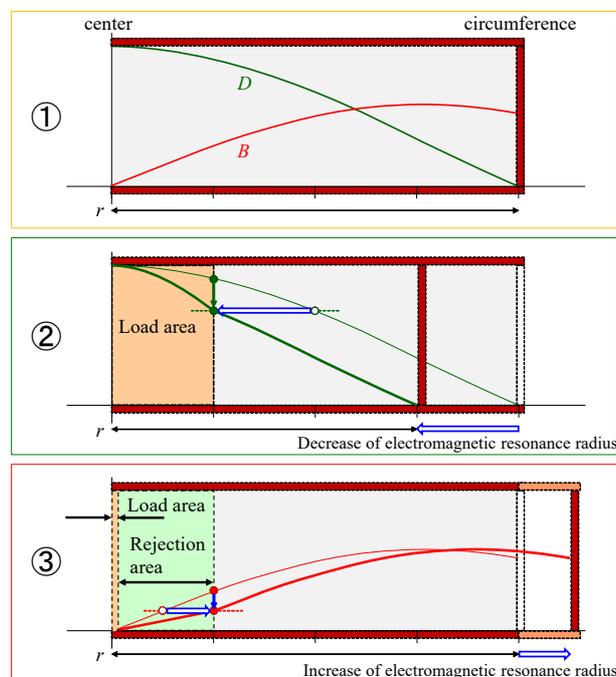


Fig.2. Load and Bessel function in the resonator. Top: unloaded, middle: loaded with a dielectric material, bottom: loaded with a conductive material. ( $TM_{010}$  mode: exaggerated form)

伝搬の  $n'$  に対し吸収の  $n''$  が大きいのは、その物質のエネルギー損失量大きいとも考えられる。しかし摂動法の場合、測定しているのは電界エネルギーのみであることを考慮しなければならない。導電性試料の場合、電界印加時にジュール熱損失による純粋な損失があるが、電流発生による磁界発生も電界エネルギーから磁界エネルギーへの変換であるため、損失に換算される。第二の理由にて説明した磁界発生による排斥はこの事象とも合致する。またその場合、誘導電流による磁界摂動も同時に起きているとも考えられるため、先述の  $\mu_r^*$  を  $1-j0$  と仮定した前提の誤りとも合致する。

複素屈折率  $n'$  と  $n''$  の大小の関係が共振周波数の高シフトまたは低シフトに影響しているものであって、帯電等の一時的な試料状態に依存するものではないことは

Fig.1 の測定条件において他の周波数帯を同時に調べた結果からも示される。2.45 GHz にて  $TM_{020}$  モードが現れる円筒空洞共振器は、1.07 GHz にて  $TM_{010}$  モードの共振状態をとることができる。Fig. 1 で 2.45 GHz 帯にて  $\psi_r^* = -9,000 - j28,500$  と評価された試料は、同時に測定された 1.07 GHz 帯では装荷によって  $f_s$  が低シフトし、 $\psi_r^* = +38,000 - j610,000$  を示した (Fig.3)。

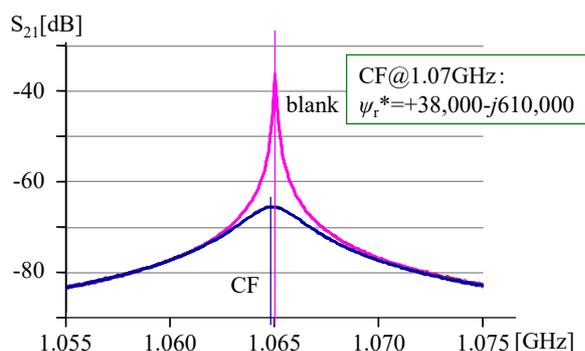


Fig.3.  $S_{21}$  parameter from  $TM_{010}$  resonator

Fig.1 及び Fig.3 で得られた  $\psi_r^*$  を式 3 によって導電率  $\sigma^*$  と評価した場合、 $|\sigma^*|$  および  $\sigma''$  は数千～数万  $Sm^{-1}$  の値となる。金属の導電率は一般に実部虚部の表記的区別なく、百万  $Sm^{-1}$  のオーダーで示され、例えば焼鈍標準軟銅の体積抵抗率の逆数は  $58 MSm^{-1}$  である。以上より、炭素繊維材料は導電性ではあるが、金属の千分の 1 程度の導電率であることが示された。

### 3. 炭素繊維製造におけるマイクロ波加熱の要点

目的物である炭素繊維の電磁波応答挙動を得たことで加熱炉の設計、及び運転時の動作予測が可能となった。そこで加熱炉のため、炭素化の検討を行った。原料に用いた耐炭化糸は主として 24,000 本のフィラメントからなるレギュラートウ前駆体 (24K) を用いた。耐炭化糸は炭素含有量が低い黒色の繊維であり、ポリアクリロニトリルが部分的に酸化された骨格を持つ。一部のニトリル三重結合は耐炭化工程で架橋反応が進み、ポリマー鎖ははしご型構造をとる。そのため、通常のビニルモノマー系の付加型高分子とは異なり、加熱によるアクリロニトリルへの解重合は抑制され、炭素化が進行する。

耐炭化糸は導電性や磁性がなく、誘電体として振

舞う。この段階ではマイクロ波で直接加熱する場合、誘電加熱が有効となる。酸化ポリアクリロニトリル骨格は残存する窒素-炭素結合により分極を示すが、高分子鎖内に取り込まれた構造であって 2.45 GHz 帯の外部電界の印加に対しては応答性が低い。したがって電界の集中印加が必要となる。ところが多重結合の付加反応など、炭素化反応が進行し始めると、これは発熱反応であるとともに、集中した電界エネルギーをより多く吸収するホットスポットとなるため、熱暴走が誘発されやすくなる。加えて、反応生成物である炭素化繊維は黒鉛構造へと変化した導電体であり、前項で示したように電界損失が非常に大きくなる。大きな電磁気学的物性の変化が生じるとモードが保たれずに変化する。このようなケースでは、例えばマルチモードオープンを用いた加熱では導電性部分への加熱集中による加熱斑が発生する、あるいは単純な共振器を用いた加熱では共振周波数や整合条件の大きな変動が起こる、などの運転の不安定化が生じる。加熱の不安定性は搬送方向における加熱ムラ、あるいは搬送繊維の毛羽立ちや糸切れによるローラー絡まり、または切断などを誘発し、品質の低下、および作業工程の低下を誘発するため、これを回避する必要がある。

これに対し我々は、加熱炉として  $TM_{01}$  型円筒導波管を用いることで解決を図った [3, 4, 5]。誘電体繊維が装荷された場合、 $TM_{01}$  型導波管内では繊維上に、繊維と平行方向に電界 (緑太矢印) が印加され、繊維の構成分子は反電界作るように構造変化する (Fig. 4)。この時の振動位相ずれにより誘電加熱が起こる。繊維が加熱されて導電性が生じると、炉内の電磁界分布は TEM モードに変換され、繊維上に電流 (水色太矢印) が生じて導電加熱が起こる (Fig. 5)。モード変換位置は繊維の搬送条件によって任意の場所となるが、誘電体部の  $TM_{01}$  モードと導電体部の TEM モードは電界および磁界の対称性が円周方向、径方向で共に類似しているため、変換が起きても連続性が損なわれない。したがって、誘電体から導電体への転移点が搬送によって移動してもモード形状の大きな変化が生じないため、整合が保たれる。これは自動整合器を使用する場合、制御のハンチングを抑制する手段として有効である。

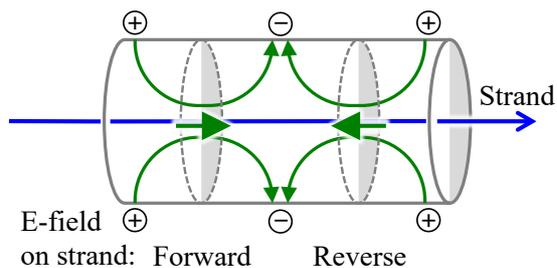


Fig.4. TM<sub>01</sub> mode for the dielectric strand.

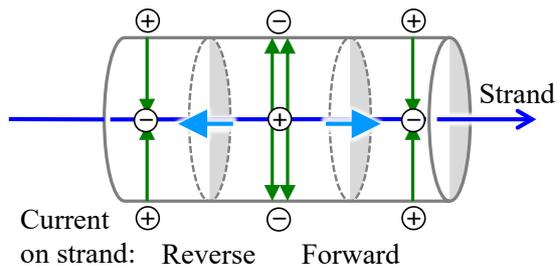


Fig.5. TEM mode for the conductive strand.

TM<sub>01</sub> モードへの電力供給は TE<sub>10</sub> モード矩形導波管を接続した矩形-円筒変換導波管により行った。加熱炉のモデル構造のシミュレーションをFig.6に示す。Fig.6下はFig.6上の位相90度後であり、TM<sub>01</sub>モードからTEMモードへの連続的な変換が示されている。

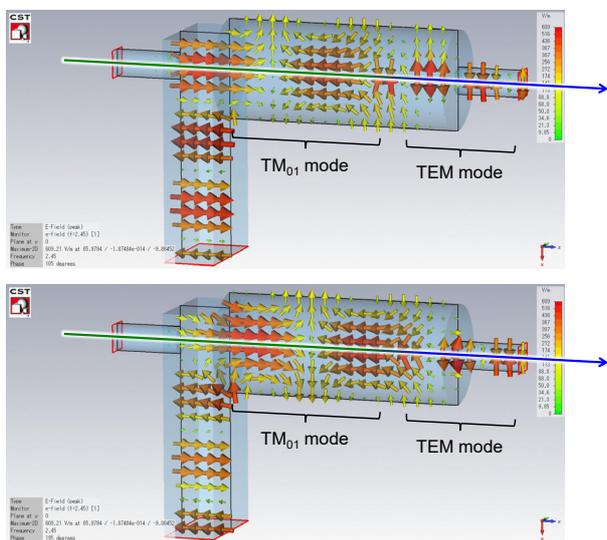


Fig.6. Simulation of model structure of the heating furnace. Upper: 105 degrees in phase, lower: 195 degrees in phase.

TEMモードは遮断周波数がないため、導波管径を小さくしても漏洩を防ぐことはできない。しかしながら得られた炭素繊維自体が吸収体となる。したがって円

筒導波管末端の短絡構造、あるいはその後のスリーブ内で繊維が十分な吸収を示す場合は、炉から導電性繊維を通じた電磁波の漏洩の考慮は不要となる。

シミュレーション結果を基にして TM<sub>01</sub> 型照射炉を作成した。検討の結果、照射運転は安定な定常状態に収束することが示され、糸切れなどのプロセス停止や、糸搬送方向の加熱斑を無くすことができた。連続加熱によりレギュラトウ前駆体(24,000本のフィラメントの束:24K)からは引張強度 3.8 GPa、引張弾性率 223 GPaの炭素繊維、またラージトウ前駆体(48,000本のフィラメントの束:48K)からは引張強度 3.1 GPa、引張弾性率 220 GPaの炭素繊維を得た。

#### 4. 複合材料の物性

マトリックスにポリアミド-6 (PA6) を用い、得られた 24K の連続繊維を複合材料とした。一方向プリプレグによるプレス成形品、及びチョップドファイバーによる射出成形品を製作し、市販の炭素繊維から得た同条件の成形品と比較評価を行った。成型品のイメージを Fig.7 に示す。

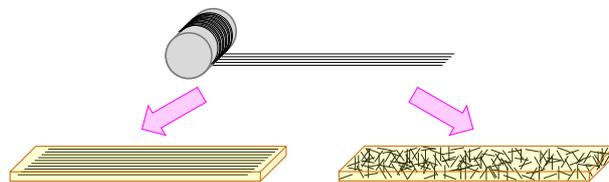


Fig.7. Composite materials. left: press-formed products, right: injection-molded products.

炭素繊維自体の物性(引張強度、引張弾性率)には市販の炭素繊維と差異があったため、複合材料物性に対する炭素繊維物性の利用率を基準に評価した結果、市販品とほぼ同等であることが分かった。Fig.8にプレス成形品の結果を一例として示すが、1)引張強度、2)引張弾性率、4)圧縮弾性率、6)曲げ弾性率でやや劣るものの、3)圧縮強度、5)曲げ強度はいずれも遜色がなかった(Fig.8) [6, 7, 8]。

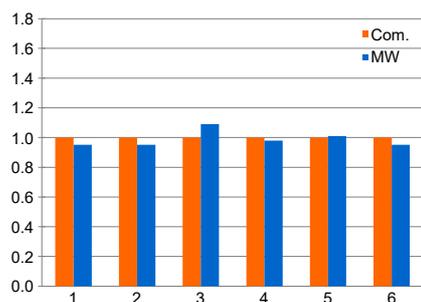


Fig.8. Ratio of physical properties of the press-molded products considering volume fraction of fiber. 1: Tensile Strength, 2: Tensile Modulus, 3: Compressive Strength, 4: Compressive Modulus, 5: Flexural Strength, 6: Flexural Modulus; Commercial carbon fiber = 1.

## 5. 結論

前駆体繊維から連続搬送で炭素繊維を製造することを目的として、炭素繊維単糸の摂動法評価、電磁界シミュレーション、照射炉設計及び製作、炭素繊維製造運転、並びに複合体制作と物性評価を行った。炭素繊維のマイクロ波に対する応答では導電性材料に起因するとみられる摂動時の高周波数シフトが見られた。

また炭素化に基づく、誘電体から導電体への急激な物性変化でも電磁界モードが連続となる  $TM_{01}$  型導波管を用い、24K レギュラートウ、48K ラージトウの炭素繊維を得た。またこれを用いた複合材料化の物性評価の結果、繊維の物性が向上すれば良好な性能が発現することが期待できる結果となった。

## 6. 謝辞

本研究は NEDO 委託事業「革新的新構造材料等研究開発／革新炭素繊維基盤技術開発」の成果であり、謝意を示す。

## 引用文献

- [1] 杉山順一, 森住真紀, 圖子博昭, 第 10 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム講演要旨集, 1B01, pp.52-53, 2016.
- [2] 杉山順一, 森住真紀, 圖子博昭, 信学技報, MW2016-82, pp.47-52, 2016.
- [3] 羽鳥浩章, 革新的新構造材料等研究開発平成 30 年度成果報告会ポスター集, pp.40-41, 2019.

[4] ISMA Report 14, pp.1-4, 2019.

[5] 杉山順一, 鈴木慶宜, 土岐輝, 圖子博昭, 田中玲人, 八木皓平, 峯岸礼子, 羽鳥浩章, 第 13 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム講演要旨集, 1B01, pp.40-41, 2019.

[6] 羽鳥浩章, 革新的新構造材料等研究開発 2020 年度成果報告会ポスター集, pp.44-45, 2021.

[7] 鈴木慶宜, 土岐輝, 杉山順一, 羽鳥浩章, 強化プラスチック, 67(11), pp.474-477, 2021.

[8] 杉山順一, 鈴木慶宜, 土岐輝, 圖子博昭, 田中玲人, 八木皓平, 峯岸礼子, 羽鳥浩章, 第 15 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム講演要旨集, 1A08, pp.52-53, 2021.

Manuscript received: Sep. 27, 2022

Revised: Nov. 5, 2022

Accepted: Nov. 12, 2022