



〈技術レポート〉

最近のセラミックス系繊維を用いた応用製品

浜松研究所 無機断熱材分野 岩田 耕治

1. はじめに

セラミックス系無機繊維は工業材料として、優れた特性を有しており、鉄鋼、石油、化学、電気、自動車、建材、航空宇宙などあらゆる産業界での利用が定着している。現在、工業材料としては、もはや特殊な材料ではなくなっており、様々な用途に利用されている。特にセラミック系無機繊維の中でも、アルミナ (Al_2O_3) とシリカ (SiO_2) を主成分とした人造鉱物繊維はセラミックファイバー (CF: Ceramic Fiber) と称され、高耐火性・高断熱性の特徴を活かし、省エネルギー材料として用いられてきた。さらに近年の京都議定書に基づく CO_2 削減目標達成のため、その重要度が高くなっている。

本稿では、その特性を再認識してもらうために、セラミックファイバーの種類や性能について簡単に解説するとともに、新しい用途について紹介をする。

2. セラミックファイバーについて

セラミックファイバーという表現は業界により多少異なるケースがあるが、セラミックファイバー工業会 (RCFA: Refractory Ceramic Fiber Association) では以下のように定義をしている。セラミックファイバー (CF: Ceramic Fiber) とはアルミナ (Al_2O_3) とシリカ (SiO_2) を主成分とした人造鉱物繊維の総称であり、非晶質のアルミナシリカ繊維 (RCF: Refractory Ceramic Fiber) と含有量が60%以上のアルミナとシリカ

からなる結晶質の繊維 (AF: Alumina Fiber) に分類される¹⁾。

この分類に従い、本稿ではRCFとAFという表現に統一するが、セラミックファイバーはアルミナシリカ繊維を指すことが多い。また、AFはムライト組成の繊維を含め、アルミナ繊維と呼ばれることが多い。RCFとAFは形状や色調から見分けにくく、ユーザーによっては混同されるケースが少なくない。しかし、RCFとAFはその製造方法や性能、価格が大きく異なっており、利用分野や製品によって使い分けがなされている。RCFとAFの違いを表1に示した。

RCFとAFの最大の違いは製造方法が全く異なることである。RCFはアルミナ原料とシリカ原料を混合し、電気炉で高温熔融する。この高温融液を一定の細流として炉外へ導出し、高速気流に

表1 RCFとAFの諸性質

	RCF	AF
CAS 番号*1	142844-00-6	675106-31-7
製造方法	熔融繊維化法	前駆体繊維化法
使用温度 (°C) *2	1,000~1,500	1,300~1,700
平均繊維径 (μm) *2	2~4	2~5
真比重	2~3	3~4
主結晶相 (室温時)	非晶質	アルミナ (α, γ, 他) ムライト
化学組成*2 Al_2O_3 (重量%) SiO_2	30~60 40~60	72~97 3~28
RnOm*3	0~20	
ショット(粒子)含有量*4	数十%	数%

*1 米国化学会の下部組織Chemical Abstract Service (CAS) が登録する化学物質の識別番号。

*2 耐熱グレードにより異なるため、範囲で示す

*3 組成のRはZr (ジルコニウム) もしくはCr (クロム)

*4 無処理バルクでのショット含有量

よってこの融液を分裂引き伸ばす「ブローイング法」や高速回転するロータに融液を落とし、遠心力で引き伸ばす「スピニング法」により繊維化される。得られる繊維はこの時、急冷され、非晶質のガラス状態になる。RCFは再加熱により970℃程度でムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の結晶が析出し、さらに高温でムライト生成が理論量に達した時点からクリストバライト (SiO_2) の析出も始まる。このような繊維結晶化により、繊維は収縮し、徐々に柔軟性を失うようになる²⁾。

これに対しAFは製品段階において非常に微細な無数の結晶からなる多結晶繊維である。アルミナ比の高い組成は高温溶解が困難なため、前駆体法が用いられる。簡単に説明すると、アルミニウムとシリコンを含む水溶液を濃縮し、水溶性の有機高分子を添加し、紡糸液を作製する。これを、圧縮空気や遠心力を利用し、繊維化したあと焼成する。

このように繊維が非晶質 (RCF) または結晶質 (AF) であるかどうかの違いは、室温および熱間での繊維物性に違いがあるとともに、2次製品の特徴も大きく異なってくる。例として、図1にRCFとAFの線膨張収縮曲線を示した²⁾。多結晶繊維であるAFは、加熱温度とともにほぼ直線的に膨張するのに対し、RCFは970℃程度で結晶化

(ムライト化)により、繊維は収縮と脆化を生じる。セラミックファイバーの耐熱性は加熱収縮率で定義されているが、この結晶化による繊維の脆化も用途によっては注意を払う必要がある。繊維特性や製造方法に関しては、多数の文献や図書があるので、本稿での解説は以上とする^{2) 3) 4) 5)}。

RCFとAFは、それぞれの特性を活用したり、または複合することにより、2次製品として様々な用途に用いられている。次にRCF、AFの応用製品として、パネルヒーターと触媒担体保持材について紹介する。

3. セラミックファイバーパネルヒーターについて

セラミックファイバーの応用製品はボードやモールド品、ブロックなど様々な形態に加工されるが、近年、発熱体と複合化したパネルヒーターが、広く市場で活用されている(写真1)。ここでいうパネルヒーターは、RCFおよびAF断熱材の成形時あるいは成形後に、所定の形状に加工した発熱体を組込み一体化したヒーターユニットである。

工業炉には金属やセラミックスの抵抗発熱体を用いた抵抗炉と、プロパン・灯油等を燃焼させる燃焼炉がある。近年、成長が著しいFPD (Flat Panel Display) ・半導体・電子部品等の分野で使用される熱処理炉は生産性の向上、省エネルギーはもちろんのこと、高精度の温度制御、クリーン加熱、雰囲気制御等が求められ、抵抗加熱方式が多く採用されている。

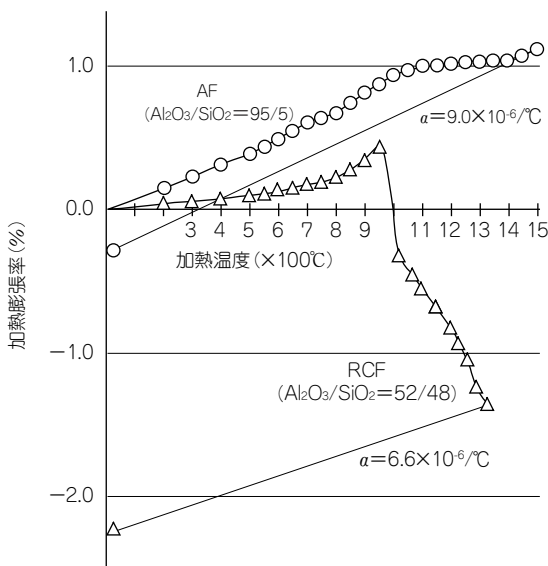


図1 RCFとAFの線膨張収縮曲線



写真1 パネルヒーターの外観

従来より一般的に使用されてきたヒーターユニットは、耐火レンガのような重質の成形体に発熱体を組み込んだものであり、熱容量が大きく熱伝導も大きいため、昇温に時間がかかるとともに熱放散量が大きく、処理時間の短縮および省エネルギーの点で問題があった³⁾。

セラミックファイバー断熱材と発熱体を一体化したヒーターユニットは、軽量、低熱容量、低熱伝導率といった基本特性はもとより、耐熱衝撃性に優れる、各種形状の作製が可能であるなど、幅広い応用が可能であり、ユーザーのニーズに合わせた仕様に対応することができる。発熱体は使用温度や環境により、金属発熱体（ニッケルクロム系：Ni-Cr、鉄クロムアルミ系：Fe-Cr-Alなど）や非金属発熱体（炭化けい素：SiC、二けい化モリブデン：MoSi₂など）が選定され、断熱材も同じくRCF、AFが使い分けられている。

図2にパネルヒーターで使用される断熱材繊維種類と発熱体種類について、使用温度を基準にまとめた。セラミックファイバーパネルヒーターとして一般的なものは発熱体がNi-Cr系もしくはFe-Cr-Al系の金属発熱体であり、炉内温度は600～1,200℃程度で使用されるケースが多い。したがって、断熱材はRCFを基材としたものが主流である。しかし、図2のパネルヒーター仕様は、あくまでも一般的な大気雰囲気下での条件であり、炉内雰囲気や被焼成物によりパネルヒーターの仕様は大きく異なってくる。例えば、1,000℃以下の領域においても、アルカリや還元雰囲気の場合は、断熱材としてAFを使用することも少なくない。これはRCFがシリカを多く含む非晶質繊維であることに由来する。例えばアルカリが融材として作用し、RCFの溶融点を低下させ、織

維の原形がなくなるほど反応するケースも少なくない。耐熱が高く、またアルカリとの反応が低いAFを基材に使用すれば問題はないが、RCFとAFの価格差が非常に大きいことが問題になる。

これに対し、RCFを加熱し結晶化させた繊維を基材としたり、より耐熱性の高いRCFを使用する、パネルヒーターの表面にコーティングを施すなどの方策により、RCF断熱材においても耐熱や耐食を向上させる手法がとられている。このようにセラミックファイバーパネルヒーターの用途が広がるに従い、要求される性能も変化しており、発熱体や断熱材もさらなる性能の向上が求められている。

4. 触媒担体保持材について

近年、AF（アルミナ質繊維、ムライト質繊維）の用途として触媒担体保持材が急激な伸びを示している。AF製造メーカー各社は需要拡大に対応するため製造ラインを増設するなど、従来、超高温用断熱材としての用途が主流であったAFの代表的な製品になりつつある。

1970年代の米国マスキー法以来、世界各国で自動車排ガス規制を導入し、その規制はますます厳しくなっている。自動車排ガスの浄化は触媒により行われ、その触媒を排気管内に収納したものを触媒コンバーターという。自動車排ガス処理装置の画期的進歩は、この触媒コンバーターの採用であり、現在、触媒のほとんどでハニカム型触媒（以下、担体）が採用されている⁷⁾。この触媒コンバーター内に設置される担体の固定に、AFで成形された触媒担体保持材が使用される。自動車に搭載される触媒コンバーターは、温度、振動、熱衝撃などのあらゆる要素において、非常に過酷な使用条件となる。したがって、担体を適正に保持し、長期間にわたり効率よく機能させるためにも、触媒担体保持材の役割は極めて大きい。

図3に触媒コンバーターの概略図を示した。触媒コンバーター内に担体を収納する方法（キャニング方法）は、例えば、保持材を担体に巻きつけ、円筒ケースに圧入する方法などがあり、担体の保持力は、保持材の摩擦係数および面圧（復元力、反発力）によって発現される。特に、保持材

使用温度	800	1,000	1,200	1,400	1,600
繊維種類	RCF		AF		
	RCF+AF				
発熱体種類	Ni-Cr系合金		SiC系		
	Fe-Cr-Al系合金		MoSi ₂ 系		

図2 パネルヒーターの仕様例

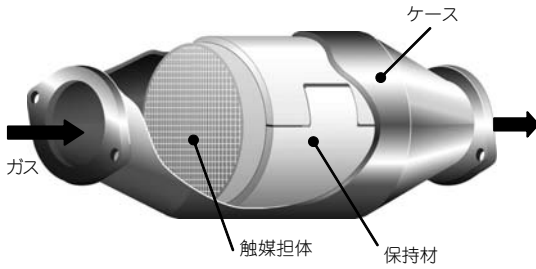


図3 触媒コンバーターの概略図

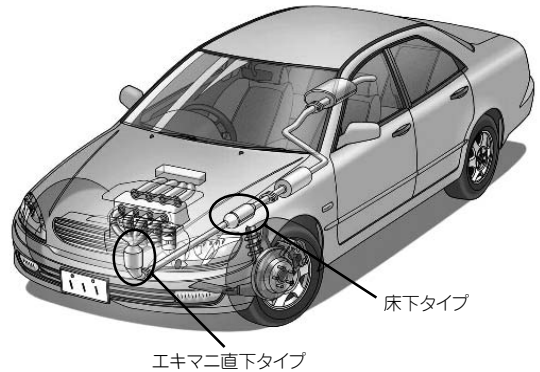


図5 ガソリン車における触媒コンバーターの配置

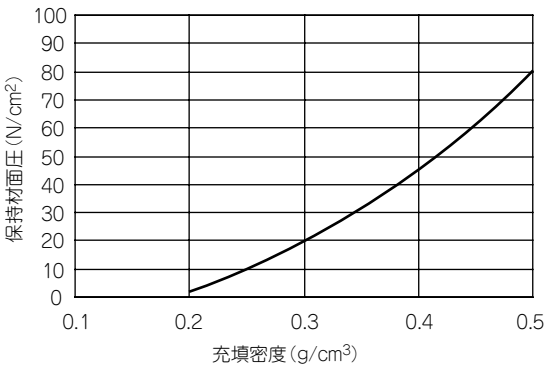


図4 充填密度と保持材面圧の関係 (常温)

面圧は重要な要素であり、この面圧に大きく影響する保持材充填密度の設計は非常に重要である。図4に充填密度と面圧の関係について一例を示した⁸⁾。充填密度の増加とともに、面圧が顕著に増加しており、充填密度を高くすれば、担体保持力は増加する。しかし、担体の壁厚は従来0.15mm程度であったが、近年は0.09, 0.06mmといった薄肉担体に移行しており、一般的に壁厚が薄くなればなるほど、担体の強度は低下する。したがって、担体を破壊させず、且つ長期間において担体を保持する適正な面圧にすることが、担体保持材にとって重要な設計要素となる⁹⁾。

図5にガソリン車における触媒コンバーターの配置概略図を示した。エキゾーストマニホールド直下タイプ (以下、エキマニ直下) と床下タイプがあり、エキマニ直下は温度、振動ともに高く、担体保持材に要求される性能も高い。図6にエキマニ直下における触媒コンバーターの概略図を示した。担体保持材の機能は第一に「担体を保持する (脱落させない)」ことである。担体の脱落は

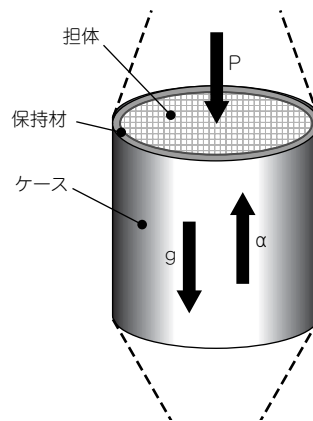


図6 触媒コンバーターの概略図

保持力 $F < \text{外力 } F'$ の場合に発生し、保持力 F と外力 F' は次式のように表現できる⁹⁾。

$$F = \mu \cdot N$$

$$F' = m \cdot (g + a) + P$$

ここで、 μ : 摩擦係数 (担体-保持材, 保持材-ケース), N : 垂直抗力 (面圧×接触面積), m : 担体の重量, g : 重力加速度, a : エンジン振動の加速度, P : 差圧により受ける力である。

保持力 F は担体-保持材間および保持材-ケース間に発生する摩擦係数と、保持材面圧と接触面積で算出される垂直抗力からなる。この保持力 F が担体を破壊させない範囲で外力 F' より大きいことが必要条件となるが、保持材としては面圧制御が重要であり、先に述べた充填密度はもちろん、担体を構成する繊維種類や保持材製造方法など様々な検討がなされている。

このように担体を触媒コンバーター内に適正

に収納させるためには、様々な制御因子を厳密にコントロールする必要があり、キャニング方法を含め、保持材の要求品質はますます厳しくなってきている。

5. まとめ

RCFやAFから構成させる製品は工業材料として、広く一般的に普及しており、主力である工業炉関連では、スタンダードになりつつある。しかし、近年の省エネや環境問題の観点から、その性能が見直されつつあるとともに、更なるステージへの転換期にあると考える。今回、紹介した応用製品はその一部であり、今後、断熱材 + a (もしくは a 単独) の機能を有する発展が期待される。このように新しい技術や産業において、工業材料の一つとして、セラミックファイバーが貢献できることを期待する。

【転載】

本レポートは、日本セラミックス協会誌 セラミックス 第42巻 第5号 (2007) において発表したものである。

参考文献

- 1) セラミックファイバー工業会ホームページ, セラミックファイバー製品の取り扱い (http://www.rcfa.jp/pdf/rcfa05_01.pdf), 4-6 (2005).
- 2) 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック”, 技報堂出版 (2002) pp.890-893.
- 3) “セラミックス材料技術集成”, 産業技術センター (1979) pp.780-787.
- 4) 堀江鋭二, “セラミックファイバーと断熱施工”, 省エネルギーセンター (1985).
- 5) “耐火物手帳 '99”, 耐火物技術協会編, pp.243-250.
- 6) ニチアス技術時報, NO.335 (2003).
- 7) 宮入由紀夫, 自動車技術, 59, 70-73 (2005).
- 8) ニチアス技術時報, NO.328 (2001).
- 9) 三木慎介, 自動車技術, 59, 61-64 (2005).

筆者紹介



岩田 耕治

浜松研究所 無機断熱材分野