



〈技術レポート〉

耐アルカリ断熱材 T/#5461-15LDA

工業製品事業部 省エネ・環境部品技術開発部 断熱材開発チーム(浜松テクニカルセンター)
米内山 賢

1. はじめに

当社では、超高温用断熱材としてアルミナシリカ繊維（セラミックス繊維）、アルミナ繊維を利用した各種製品をラインアップしており、鉄鋼、非鉄、石油化学、窯業など多くの業界で幅広く採用されている。

近年、電子部品や電池用電極材などを焼成する工業炉では、アルカリガスが発生する材料を焼成する場合があります。アルカリガスにさらされる断熱材は、損耗が激しくなり脱落、剥離などの問題が発生している。

従来、耐アルカリガス性が求められる箇所には、耐食性に優れたアルミナ組成比率の高い断熱材が使用されてきた。そのほかには、断熱材の表面に無機コーティング剤を塗布したり、耐熱合金製のマッフル材を使用するケースなどがあった。しかし、従来のアルミナ組成比率の高い断熱材は、耐アルカリガス性と1500℃以上の耐熱性が両立せず、アルカリの種類や濃度、加熱温度によっては十分な性能が得られなかった。また、コーティング剤などの表面改質手法は、断熱材との接着強度不足やコーティング剤とアルカリガスとの反応で生じた生成物（ガラス化合物が主）の熱膨張差などの原因により、剥離や脱落を生じる場合があった。

このような背景のもと、当社では耐アルカリガス性を大幅に向上させた高温用断熱材の開発に成功した。本稿では、耐アルカリ断熱材T/#5461-15LDAの特長と性能について紹介する。

2. 製品概要

本製品は、無機繊維、無機粒子、バインダーを水に分散・混合し、脱水成形によりボード状にした断熱材である。

本製品の特長は、アルミナ比率が高く、軽量なことである。断熱材のアルミナ比率を高めることで、アルカリガスアタックへの耐久性を高めている。さらに、軽量化によりアルカリガスを断熱材内部へと拡散させ、表層部分へのアルカリガスの滞留を防ぎ、断熱材表層からの剥離や脱落を抑制している。

本製品は、断熱材全体が均一に耐アルカリガス性を持っているため、穴加工や段加工部においても性能は発揮される。ボード状に成形されているため異方性もない。ただし、本製品はアルカリガスアタックに着目し開発した製品であるため、液状のアルカリ溶融物に対する耐性はあまり高くない。

3. 特徴

- 1) 最高1500℃の超高温下（大気雰囲気：アルカリガスなし）で使用できる。
- 2) 耐アルカリガス性に優れる。
- 3) 軽量である（170kg/m³）。
- 4) 耐熱衝撃性に優れる。
- 5) 加工性に優れる。
- 6) 表面コート材が不要である。

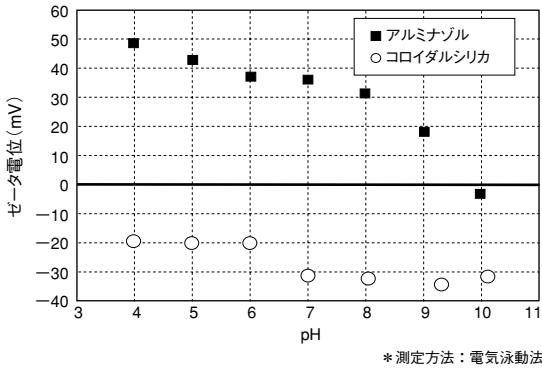


図1 各種コロイドのゼータ電位とpHの関係

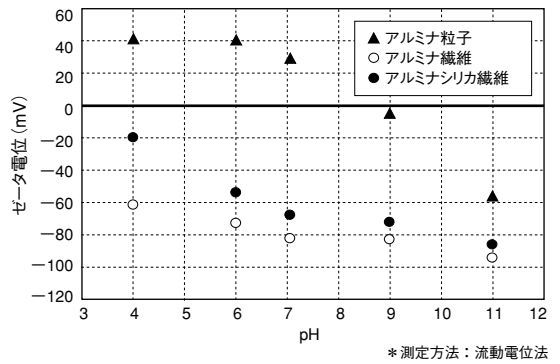


図2 無機繊維、無機粒子のゼータ電位とpHの関係

4. 配合設計技術および製造方法（湿式脱水成形）

本製品は、弊社独自の配合設計技術、製造技術によりアルカリガスへの耐久性を高めている。本章では耐アルカリ断熱材の開発に用いたスラリー定着凝集技術について解説する。

無機繊維断熱材は、無機繊維、無機粒子、無機バインダー（コロイダルシリカ）、有機バインダー（凝集材）などから構成され、これらの材料を水に分散し、スラリー状に混合した後、このスラリーを脱水し所定の形状に成形して製造される。

一般的なスラリーの作製方法は、はじめに水に無機繊維、無機粒子、無機バインダーなどを投入し分散させる。その後、スラリーに凝集材などを添加しフロックを形成させ脱水成形する。

このように、無機繊維断熱材の製造工程においては、無機繊維や無機粒子、コロイド状のバインダーなどを水に分散させ、定着・凝集によりフロックの密度やサイズをコントロールし、吸引脱水成形を行う。この定着・凝集の操作において、無機繊維や粒子などの水中での表面電荷をコントロールすることは非常に重要であり、同じ構成材料であっても高温用断熱材の性能は大きく異なってくる。

図1に各種コロイドのゼータ電位測定結果を示す。コロイダルシリカは、pH4～10の範囲においては負の電荷を示している。これに対し、アルミナゾルはpH4～9までは正の電荷を示しており、pH10以上になると負の電荷へと変化する。

図2にアルミナ粒子、無機繊維のゼータ電位測

定結果を示す。アルミナ粒子は、図1のアルミナゾルと同様にpH4～9の範囲においては正の電位を示し、pH10以上となると負の電位へと変化する。

これに対し、アルミナ繊維はpH4～11の範囲では負の電位を示している。同じアルミナであるが、製法や結晶状態、形状などにより電位が大きく異なっているのが確認された。また、アルミナシリカ繊維もアルミナ繊維と同様にpH4～11で負の電位を示していた。

図3に、水中において各種材料を混合した際の模式図を示す。アルミナ粒子はpH<8で正電位だが、無機繊維やコロイダルシリカは、中性域では負の電荷を帯びていることが確認された（図1, 2）。このため、これらの材料同士は分散しており、この状態で成形を行うと、コロイダルシリカは繊維に定着せず水と一緒に流失し、無機繊維を結合することができない（図3-I）。無機繊維にコロイダルシリカを定着させるために、カチオン性の材料（硫酸バンド、アルミナゾル、有機高分子材料

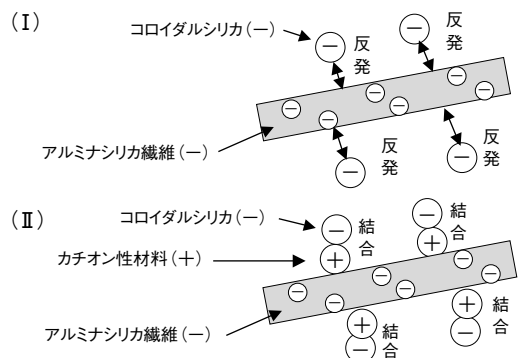


図3 各種材料を混合した時のスラリーの模式図

など)を添加すると、無機繊維ヘコロイダルシリカを定着させることができる(図3-II)²⁾。また、コロイドを無機繊維に定着させる方法としては、pH調整や塩類の添加などの方法があり目的に応じて最適な方法を選択することが重要である。

無機繊維ヘコロイダルシリカを定着させた後、スラリー全体の電荷や成形体の地合い、繊維配向性などを考慮した最適な凝集材を添加し、フロックを形成させ、吸引脱水成形を行う³⁾。

これらの定着凝集技術を活用することによりアルカリガスアタックへの耐久性が向上した耐アルカリ断熱材を開発することができた。

5. 耐アルカリガス性

無機繊維断熱材は、アルミナシリカ系の材料で構成されている。高温用断熱材の耐熱性は、アルミナ比率が高いほど、高くなるのが一般的である⁴⁾。また、アルカリ成分に対しても、アルミナ比率が高いほど、耐久性が高くなることはよく知られている⁵⁾。5.1項に、耐アルカリガス性の評価方法、5.2項に試験結果をそれぞれ示す。

5.1 評価方法

耐アルカリガス性の評価方法について、概略を図4に示す。アルミナ製のつぼに所定量のアルカリ源を投入する。そのつぼの上に蓋をするように評価サンプルを設置する。その後、所定温度に加熱し、アルカリ源から発生するガスにより評価サンプルをアタックさせる。加熱後に、アタック面の外観観察を行い、ガラス化状態、クラック発生の有無などを目視で評価した。なお、加熱を繰り返す場合は、アルカリ源を交換した。

加熱条件は、1100℃×24hr(5.2.1～3項、表1)

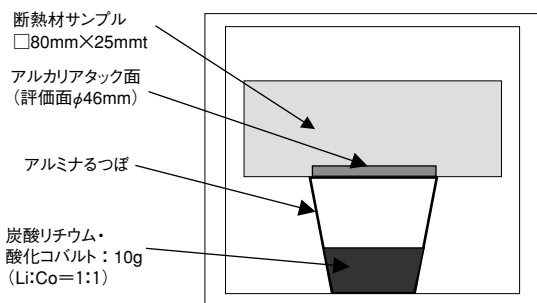


図4 アルカリアタック試験(概略図)

表1 アルミナシリカ比率の影響 アタック面の表面状態

繊維種類	アルミナシリカ	ムライト	アルミナ
アルミナ/シリカ比	50/50	80/20	97/3
1サイクル	熔融ガラス化	熔融ガラス化	異常なし
2サイクル	試験終了	侵食発生	微小クラック 侵食なし
3サイクル	試験終了	試験終了	クラック発生 侵食なし

注：1サイクルは1100℃×24HR

または8hr(5.2.4項、表4)を1サイクルとして、繰り返し加熱を行った。アルカリ源としては、リチウムイオン電池用電極材料を想定し、炭酸リチウムと酸化コバルトの混合物(モル比Li:Co=1:1)を使用した。

5.2 結果

5.2.1 アルミナシリカ比率の影響

アルミナシリカ比を変えた場合の耐アルカリガス性について表1、2に示す。なお、本実験ではアルミナシリカ比は、成形体を構成する無機繊維の種類により変えている。

アルミナシリカ比が50/50の場合、1サイクルでガラス化した。アルミナシリカ比が80/20の場合、2サイクルで大きな侵食が見られた。アルミナシリカ比が97/3の場合は、2サイクルで微小クラックが発生するが、侵食は見られなかった。3サイクルでクラックが広がるが、侵食は確認されなかった。

これらの結果より、成形体中のアルミナ比率が高くなるほど耐アルカリガス性が向上することが確認された。

5.2.2 密度の影響

成形体の密度を変えた場合の耐アルカリガス性について解説する。

2サイクルまで全てのサンプルでクラック、侵食は見られなかった。3サイクルで全てのサンプルにクラックが発生したが、クラックの発生状況が密度により異なった。発生したクラックの全長を測定した結果を図5に示す。測定は画像解析装置で行った。密度が低いサンプルほど総クラック長が短く、密度が高いほど総クラック長が長く

表2 アルミナシリカ比率の影響 アルカリアタック後の外観写真

繊維の種類	アルミナシリカ	ムライト	アルミナ
アルミナ/シリカ比	50/50	80/20	97/3
1サイクル			
2サイクル	試験終了		
3サイクル	試験終了	試験終了	
断面写真			

*クラック発生部はペンにて記入

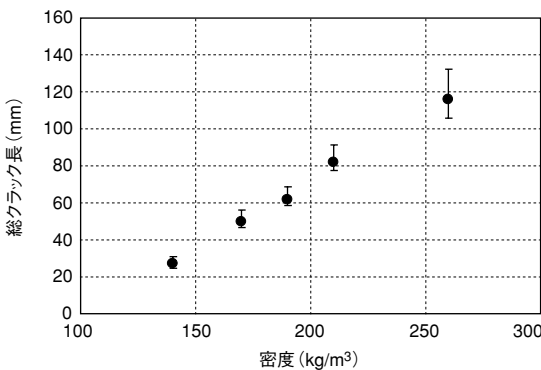


図5 密度と総クラック長の関係

なっている。総クラック長が短いほど成形体の耐食性が高く、長いほど耐食性が低いといえる。これらの結果より、成形体の密度は低いほど、耐アルカリガス性が向上することが確認された。

密度が低いサンプルは、アルカリガスが断熱材内部に拡散しやすいため、断熱材表層部にアルカリガスが滞留せず、反応が抑制されたと考えられる。これに対し、密度が高いサンプルは断熱材表層部でアルカリガスが滞留し、表層部での反応が促進され劣化が激しかったと考えられる。

5.2.3 無機バインダー定着状態の影響

無機繊維に対する無機バインダーの定着状態を変えた場合の耐アルカリガス性について解説する。写真1, 2に無機バインダーの定着状態を示す。無機繊維の表面に無機バインダーを定着させたサンプル（以下、表面定着サンプル）と無機繊維の交点に無機バインダーを定着させたサンプル（以下、交点定着サンプル）を作製した。なお、バインダー定着状態は4項に記載した定着凝集技術によりコントロールしており、無機バインダーとしてはコロイダルシリカを使用している。

1サイクルではどちらの定着状態でも異常はみられなかった。2サイクルで表面定着サンプルにクラックが発生した（写真3, 4）。3サイクルで交点定着サンプルにもクラックが発生したが、表面定着サンプルはさらにクラックの進行と侵食が見られた。これらの結果より、無機バインダーを無機繊維の交点に定着させることにより、耐アルカリガス性が向上することが確認された。表面定着サンプルは、アルカリ成分と反応しやすいシリカ成分が無機繊維に全体的に付着している。このため、耐食性が高い無機繊維を使用した場合でも

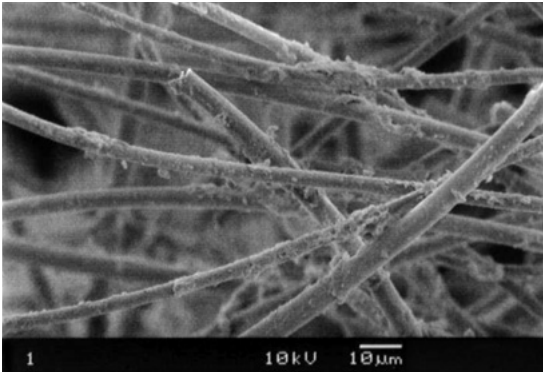


写真1 表面定着サンプル

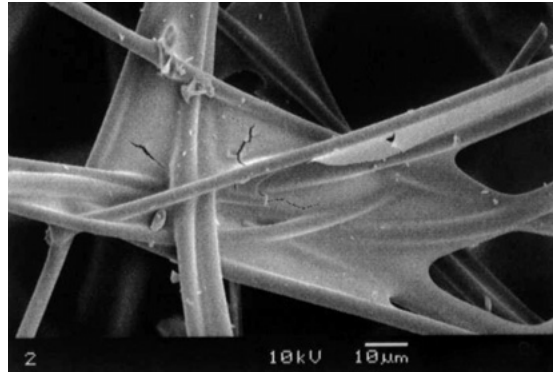


写真2 交点定着サンプル

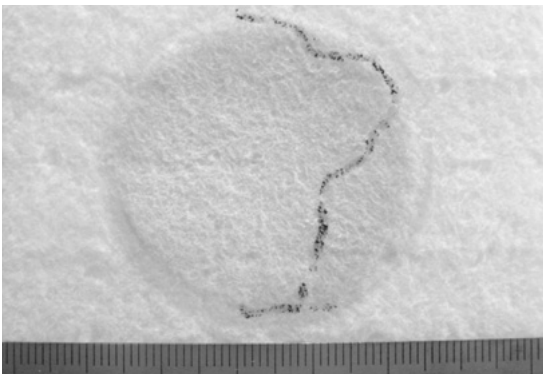


写真3 表面定着サンプル

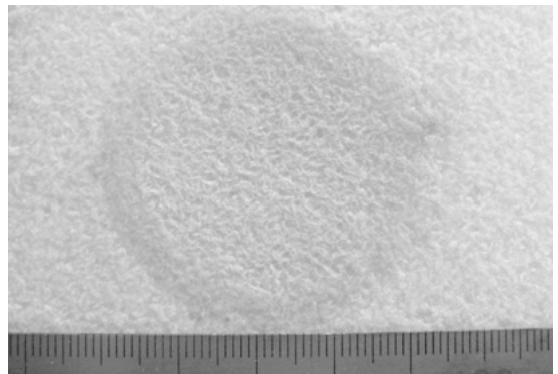


写真4 交点定着サンプル

シリカを通じて劣化しやすくなり、成形体の耐アルカリガス性を低下させている。これに対し、交点定着サンプルは、無機繊維の交点のみにシリカ成分が集合しており、交点以外の部分にはシリカ成分の付着はない。このため、耐食性が高い無機繊維の特性を活かすことができ、成形体の耐アルカリガス性を向上させていると推測される。

以上、主としてバインダー定着に関する解説をしたが、本製品は無機繊維の配向性や無機粒子の分散状態などさまざまな構造因子をコントロールし、耐アルカリガス性を向上させている。

5.2.4 既存製品との比較

耐アルカリ断熱材 (T/#5461-15LDA) と耐熱温度が1700℃のボードである T/#5461-17MD (弊社品、以下17MD) の比較を表3に示す。

17MDは、1サイクルで表面に軽くしわ状の凹凸が確認され、2サイクルでアタック面がガラス化し、微小クラックが発生した。3サイクルで、ガラス化の進行とクラックの拡大が見られた。こ

表3 15LDAと既存製品1700℃ボードとの比較
アルカリアタック後の外観写真

	T/#5461-15LDA	T/#5461-17MD
1サイクル		
3サイクル		
5サイクル		試験終了

*クラック発生部はペンにて記入 注：1サイクルは1100℃×8HR

れに対し、15LDAは5サイクルまでは異常は確認されなかった。6サイクルで微小クラックがみら

表4 耐アルカリガス性の試験結果

サイクル数	T/#5461-15LDA			T/#5461-17MD		
	1100℃	1100℃	1300℃	1100℃	1100℃	1300℃
	LiCoO ₂	NaOH	NaOH	LiCoO ₂	NaOH	NaOH
1	○	○	○	△	○	△
2	○	○	○	△	△	×
3	○	○	○	×	×	—
4	○	○	○	—	—	—
5	○	△	△	—	—	—
6	△	×	×	—	—	—
7	×	—	—	—	—	—

*○：外観上に異常なし △：微小なクラック、ガラス化が見られる
 ×：大クラック発生または剥離が見られる
 注：アタック面の観察については、目視での確認である

れ、7サイクルでクラックが進展した。

今回の試験方法では、15LDAは既存製品である17MDより大幅に耐アルカリガス性が向上していることが確認された。

また、本稿では詳細な説明を割愛するが、アルカリ源としてNaOHでの試験も実施している。表4にNaOHで試験をした一覧表を記載した。その結果、NaOHに対しても、15LDAは17MDより耐アルカリガス性が優れていることが確認された。ただし、今回はアルカリガスでの評価であり、アルカリ溶融物には密度が高い17MDの方が有利になる場合もあり、使用状況に応じて選定する必要がある。

6. 品質特性

耐アルカリ断熱材の基本性能表を表5に示す。

T/#5461-15LDAは、密度が170kg/m³と軽量であるが、ハンドリング、加工などに十分に耐えうる曲げ強度を有している。しかし、17MDと比較すると、強度が低いので使用においては注意が必要である。加熱寸法変化率は、0.5%以下と小さい値である。熱伝導率は、17MDと比較すると、軽量であるため高温で高くなる。その半面、耐熱衝撃性、急速昇降温には優れる。このため、耐アルカリガス性だけでなく、超軽量特性を活かした用途も考えられる。

7. おわりに

今回は、従来の無機繊維断熱材の耐アルカリガス性を大幅に向上させた材料である『耐アルカリ

表5 耐アルカリ断熱材の基本性能

項目	T/#5461-15LDA	T/#5461-17MD
最高使用温度(℃)	1500℃	1700℃
密度(kg/m ³)	170	400
曲げ強度(MPa)	未加熱	0.40
	1100℃×24hr	0.35
	1300℃×24hr	0.35
	1500℃×24hr	0.31
加熱寸法変化率(%)	1100℃×24hr(*1)	0.06
	1300℃×24hr(*1)	0.45
	1500℃×24hr(*1)	0.16
	1100℃×24hr(*2)	0.06
	1300℃×24hr(*2)	0.45
熱伝導率(*3)(W/(m·K))	400℃	0.13
	600℃	0.16
	800℃	0.21
	1000℃	0.28
組成(wt%)	Al ₂ O ₃	89
	SiO ₂	10
	その他	1以下
強熱減量(%)	4.5	2.0

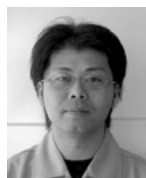
*記載値は代表値であり規格値ではありません。*1：大気雰囲気で加熱 *2：アルカリ雰囲気加熱(アルカリ源：NaOH) *3：15LDAは周期加熱法で測定、17MDはカタログ値

断熱材 T/#5461-15LDA』について紹介した。今後ともユーザー各位のご要望に添えるよう、高性能、高品質の製品開発に努める所存である。ユーザー各位には、忌憚のないご意見、ご要望をお願いする次第である。

参考文献

- 1) ゼータ電位、微粒子界面の物理化学、北原文雄、古澤邦夫、サイエンティスト社
- 2) 分散凝集の解明と応用技術、北原文雄、テクノシステム
- 3) 高分子凝集材、大森英三、高分子刊行会
- 4) ニチアス技術時報、2001年、6号、No.328
- 5) セラミックスの耐食性ハンドブック、L.A.レイ著、井関考善訳、共立出版

筆者紹介



米内山 賢

工業製品事業部
 省エネ・環境部品技術開発部
 断熱材開発チーム
 (浜松テクニカルセンター)