

〈技術レポート〉

高耐熱低熱伝導断熱材の開発

研究開発本部 浜松研究所 福代 壮二郎

1. はじめに

最近の省エネ需要の高まりから、工業炉や焼却炉、工場、ビル、家屋などの断熱が非常に重要な課題となり、断熱材のさらなる性能向上が期待されている。断熱材の重要な性能指標の一つとして熱伝導率があり、これをいかに低減できるかがポイントとなる。

近年、粉体の微細化技術が進歩する中で、より活性度の高いナノレベルの超微粒子が得られるようになり、バインダを用いずに粒子レベルでの固体間結合による材料の一体化を行う考え方が生まれた。こうしたナノ粒子技術は、従来材料の高性能化、新素材の創出に大きな可能性をもたらしている¹⁾。このナノ粒子を断熱材に利用することで伝熱要素のうち固体と気体の熱伝導率を低減でき、従来には見られなかった低熱伝導率を実現することが可能となった。

当社では、2011年2月にシリカナノ粒子を主原料とする断熱材TOMBO No.4350「ロスリム®ボードH/GH」を製品化した。当製品は、従来の繊維質断熱材よりも極めて低い熱伝導率で、かつ優れた加工性とハンドリング性を有しているが、最高使用温度は1000℃である。そのため、より高い使用温度で「ロスリム®」と同等の低熱伝導率を持った断熱材が望まれていた。

本稿では、開発品の低熱伝導および高耐熱の原理について述べ、その性能を紹介する。

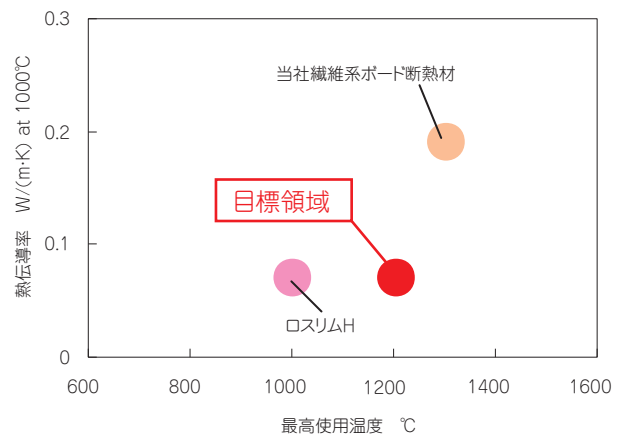


図1 各種断熱材の最高使用温度と1000℃における熱伝導率の関係

2. 開発品の目標領域

図1に各種断熱材の最高使用温度（概ね3%収縮を引き起こす温度）と測定可能な1000℃における熱伝導率の関係を示す。これまでに最高使用温度1200℃以上で、低い熱伝導率と十分なハンドリング強度を有する断熱材は開発されていない。そこで、当社は、最高使用温度1200℃で熱伝導率が「ロスリム®」と同程度の領域を目標領域とし、断熱材の開発に着手した。

3. ナノ粒子断熱材の低熱伝導化の原理

高空隙率な多孔質材料の物体中の熱の移動形態は、固体部分を介しての伝熱、空隙に存在する気体を介しての伝熱、空間内でのふく射伝熱の組み合わせになると考えられる²⁾。

$$\lambda = \lambda_{sol} + \lambda_{gas} + \lambda_r \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 λ は多孔質材料の熱伝導率、 λ_{sol} は固体の熱伝導率、 λ_{gas} は気体の熱伝導率、 λ_r はふく射の熱伝導率である。図2にナノ粒子集合体の模式図を示す。ナノ粒子を成形してできた断熱材が低熱伝導率を発現する要因は、ナノ粒子同士の微小接点（固体伝熱の低減）と空気平均自由行程（常温、常圧において約100nm）よりも小さな細孔の存在（気体伝熱の低減）にある。

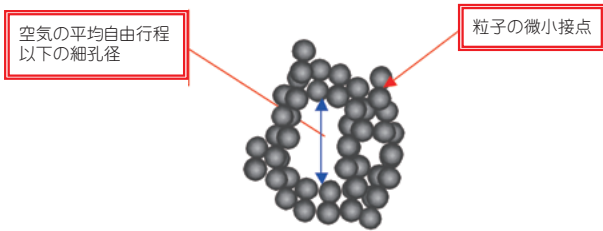


図2 ナノ粒子集合体の模式図

4. 高温におけるナノ粒子集合体の形態変化

粒子を加熱すると表面エネルギーを小さくするために、粒子はお互いに表面積を小さくし、径の大きな粒子に成長（粒成長）しようとする。1200℃の高温域において、低い熱伝導率を実現するためには、この高温域においてもできるだけ粒成長を抑制し、ナノ粒子集合体の形態を保っていることが必要である。しかし、極めて粒子径の小さなナノサイズの粒子では、原子間の結合力の弱い表面原子の割合が大きくなり、粗大粒子よりも低温で表面原子の拡散が起こりやすい。つまり、粒子径の小さいナノ粒子は、高温において粒成長しやすい。加熱によるナノ粒子集合体の粒成長の模式図を図3に示す。粒成長により空気平均自由行程以下の細孔が潰れて収縮が引き起こされ、固体と気体の熱伝導率が

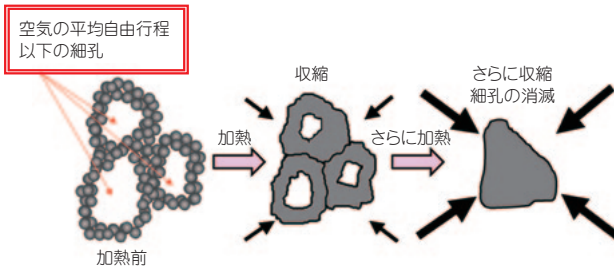


図3 ナノ粒子集合体の粒成長の模式図

大きくなってしまいうため、ナノ粒子を使った断熱材は、低い熱伝導率を維持することが難しいといえる。

アルミナナノ粒子粉末の耐熱性を評価した結果を図4に示す。アルミナナノ粒子は、1100℃においては、未加熱の場合と比較し収縮と比表面積の低下は小さくナノ粒子集合体の形態を保っていたが、1200℃になると収縮と比表面積の低下は大きくなり、粒子は粗大化した。アルミナナノ粒子単体では、1100℃程度の耐熱性であることがわかった。また、粉末X線回折法でそれぞれの結晶構造を解析した結果、加熱前は遷移アルミナ（ γ アルミナ、 θ アルミナ）であるが、1200℃で加熱するとコランダム（ α アルミナ）に結晶転移することがわかった。

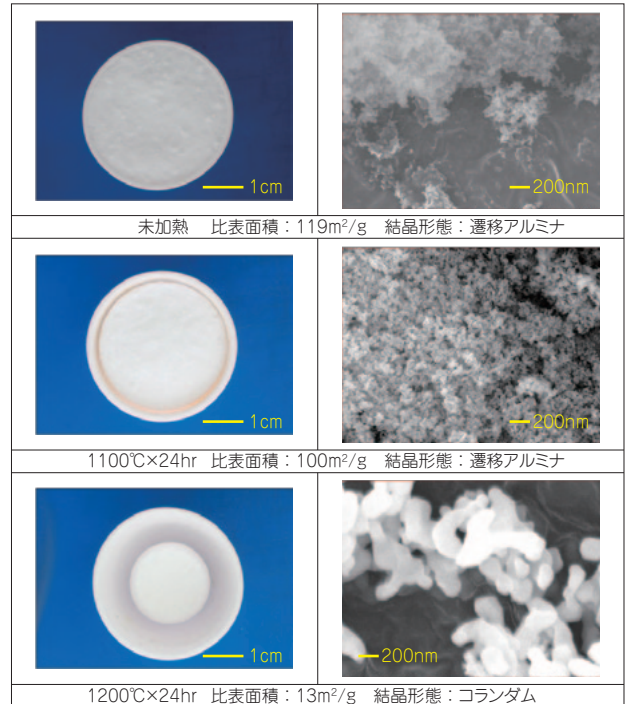


図4 アルミナナノ粒子の加熱試験結果 (左：外観写真 右：SEM写真)

5. 高温におけるアルミナナノ粒子集合体の形態維持

アルミナナノ粒子が1200℃においてもナノ粒子集合体の形態を保つためには、粒成長を抑制する必要がある。次に粒成長抑制方法について説明する。

5.1 粒成長のメカニズム

粒子の粒成長は粒境界近傍の原子の拡散移動

によって引き起こされる。Gleiter³⁾によると、粒成長はいくつかの素過程に分けられる。図5に示すように粒境界は平面から成り立っているのではなくテラスとステップから成っている。①各ステップの終点はキンクとなっていてそこから原子の離脱が始まる。②キンクから原子が離脱するときは直接、テラスへ離脱するのではなくステップに沿って移動してから③テラスへと離脱する。④そしてテラス内で彷徨したのち⑤テラスから粒境界空間へと離脱する。よって、粒成長に関わる原子は表面に存在する全ての原子ではなくキンク原子に限定される。このキンク原子の離脱を抑えることができれば粒成長が抑制されると考えられる。

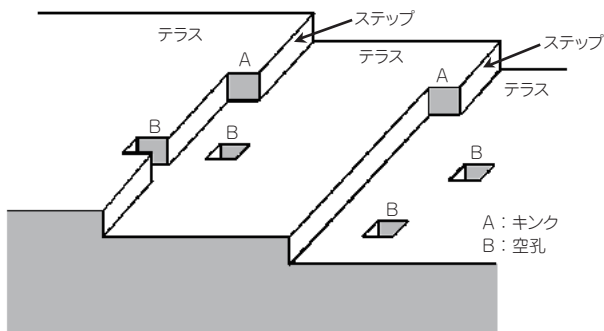


図5 粒境界の模式図

5.2 アルミナナノ粒子の粒成長抑制

一般的に触媒や触媒担体で使われるマイクロオーダーのアルミナの粒成長を抑制する方法として微量のシリカ成分を添加することが知られている。伊賀によると⁴⁾、その抑制メカニズムは次の通りである。まず固溶した Si^{4+} が Al^{3+} を置換し、電荷の補償のためAlサイトに空孔を生じる。また、 Si^{4+} は結晶中よりも粒境界近辺へ偏析しやすくキンク部分に空孔を生じやすい。この空孔は Si^{4+} と強固にひきつけられ不動化しており、キンク原子をピン止めすることでキンク原子の離脱が著しく妨害されて粒成長が抑制される。

そこで、アルミナナノ粒子に粒成長抑制材としてシリカ成分を6wt%添加した成形体と添加していない成形体を、それぞれ $1200^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ 加熱した後の収縮率と粒子の形状および結晶構造を調べた。成形体とは、最終製品を模した断熱

材であり、密度は $0.37\text{g}/\text{cm}^3$ で寸法は $150\text{mm} \times 100\text{mm} \times 25\text{mm}$ である。

シリカ成分無添加成形体の収縮率は4%を超えたが、シリカ成分添加成形体の収縮率は1%程度であった。シリカ成分添加成形体の加熱後のSEM写真を図6に示す。シリカ成分添加成形体は、ナノ粒子集合体の形態を保っていた。遷移アルミナは欠陥を多く持った結晶構造をしており、シリカ成分を添加することによってこの欠陥部分にSi原子がドーピングされ、粒成長が抑制されたと考えられる。



図6 シリカ成分添加成形体のSEM写真
($1200^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ 加熱後)

また、粒成長による原子の拡散が起こると移動後の原子の配列はエネルギー的に安定なコランダム結晶の配列に構造が変化すると考えられる。そこで、 $1200^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ 加熱後の結晶構造を粉末X線回折法で調べた。粉末X線回折チャートを図7に示す。粒成長したシリカ成分無添加成形体は、完全にコランダムに結晶転移しているのに対し、粒成長していないシリカ成分添加成形体は、ブロードなピーク形状をしており、遷移アルミナの形態を保っていた。

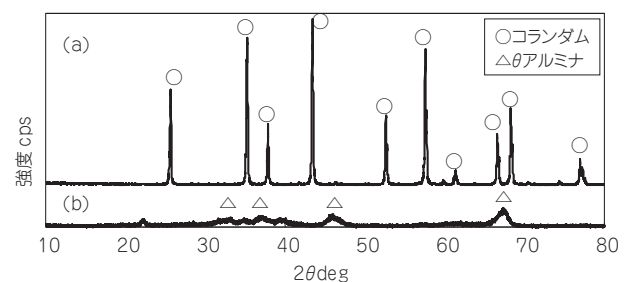


図7 粉末X線回折チャート
($1200^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ 加熱後)
(a) シリカ成分無添加成形体
(b) シリカ成分添加成形体

6. シリカ成分添加量の収縮に及ぼす影響

シリカ成分添加量が成形体の収縮に及ぼす影響について調査した。なお、使用した成形体は最終開発品と補強繊維の種類が異なっているため、開発品と比較し収縮率が大きくなっている。シリカ成分の添加量を変えた成形体を1200℃で加熱した後の収縮率を図8に示す。シリカ成分無添加成形体は24hr加熱後の収縮率が約18%であるのに対し、シリカ成分添加成形体はそれよりも小さくなった。シリカ成分の添加量で比較すると、添加量6wt%の収縮率が最も小さく、添加量3wt%においては、遷移アルミナの欠陥に入るSi原子の量が足りずに粒成長抑制が不十分となり大きくなった。すなわち、Si原子の量が少なく不動化した空孔の量が足りないため、キンク原子の離脱を十分に抑えられなかったと考える。また、反対に添加量の多い10wt%においても収縮率は大きくなった。この理由は、遷移アルミナの欠陥に入りきらなかった耐熱性の低いシリカ成分が余ってしまい、焼結助材として働き、シリカ成分の収縮によって緻密な構造になったためと考えられる。

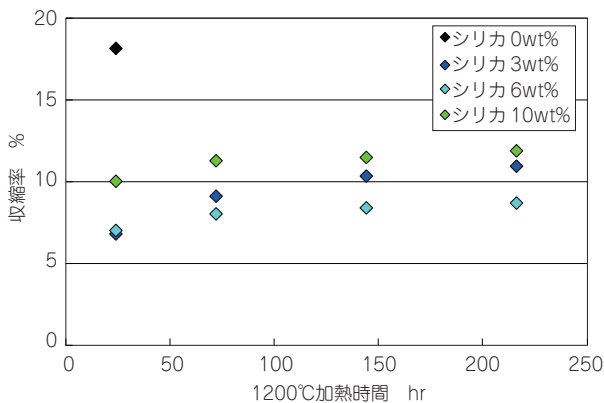


図8 シリカ添加量の加熱収縮率に及ぼす影響

加熱時間とコランダム転移率の関係を図9に示す。コランダム転移率とは、粉末X線回折法におけるシリカ成分無添加成形体のコランダムピーク強度に対するシリカ成分添加成形体のコランダムピーク強度の割合である。コランダム転移率が大きいほど、粒成長が進んでいること

を意味する。シリカ添加量が多いほどコランダム転移率は小さく粒成長が抑制された。

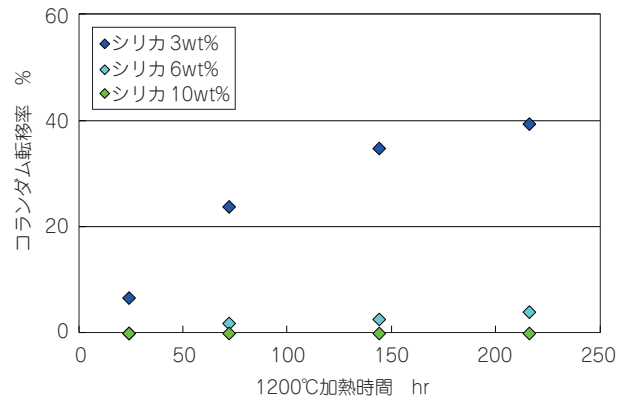


図9 シリカ添加量の結晶転移に及ぼす影響

7. 開発品の性能評価

アルミナナノ粒子を主原料とした開発品の性能を以下に述べる。

7.1 熱伝導率

各種断熱材の熱伝導率を図10に示す。開発品の1000℃の熱伝導率は、繊維質断熱材のFFハードボードの1/2以下であり、静止空気よりも低い値となっている^{注5)}。

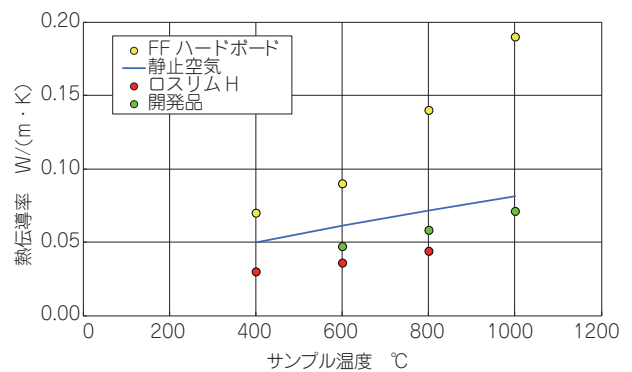


図10 各種断熱材の熱伝導率

7.2 開発品の強度と耐熱性

各種断熱材の圧縮強度と加熱収縮率を表1に示す。開発品の圧縮強度はロスリム® Hと同等であり、十分なハンドリング強度を有している。加熱収縮率においてもロスリム® Hや繊維質断熱材である当社製品「ファイフレックス® ハードボード 1300」と比較し小さく、1200℃におけ

る耐熱性は十分である。1200℃×24hr加熱後の開発品の外観を図11に示す。開発品の外観はほとんど変化していない。

表1 各種断熱材の圧縮強度と加熱収縮率

	開発品	ロスリムH	繊維質断熱材
密度 (kg/m ³)	370	250	250
圧縮強度 (MPa) (10%圧縮歪)	0.5	0.5	—
加熱収縮率 (%) at 1000℃×24hr at 1200℃×24hr	0.0 1.0	2.5 —	2.2 2.8*
最高使用温度 (℃)	1200	1000	1300

※ 1200℃×8hrの値



開発品 加熱前



開発品 1200℃×24hr 加熱後

図11 1200℃×24hr加熱後の開発品の外観

8. おわりに

本稿で紹介したアルミナナノ粒子を使った開発品は、常温から高温まで幅広い温度において低熱伝導率と十分なハンドリング性を示す。本製品に関する特許は3件出願済みであり、幅350mm×長さ350mm×厚さ25mmのサンプルを提供可能であるので、ぜひ各社で評価していただきたい。

今後もより耐熱性が高い低熱伝導断熱材の研究に励み、社会に貢献する製品を開発していく所存である。

また、本研究を進めるにあたり、適切、丁寧な助言を賜り、ご教授いただいた名古屋大学（当時、名古屋工業大学）の小澤正邦教授に感謝の意を表す。

なお、本開発品に係る問い合わせ先は、研究開発本部企画開発部（TEL：03-4413-1181）までお願いいたします。

参考文献

- 1) 細川, 野城: ナノパーティクル・テクノロジー, 日刊工業新聞社 (2003).
- 2) ニチアス株式会社: ナノ複合構造制御による省エネルギー対応型高機能・超低熱伝導断熱材料の開発, NEDO, 平成15年~平成16年度エネルギー使用合理化技術戦略開発, エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発 (2005).
- 3) H. Gleiter: THEORY OF GRAIN BOUNDARY MIGRATION RATE, ACTA METALLURGICA, 17, pp.853-862 (1969).
- 4) 伊賀: 高純度アルミナの焼結と粒成長に及ぼす微量Siの影響, 名古屋工業技術研究所報告, pp.69-78 (1994).
- 5) 日本熱物性学会: 新編熱物性ハンドブック (2008).

*「ロスリム」, 「ファインフレックス」はニチアス(株)の登録商標です。

*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。

*本稿の数値は参考値であり保証値ではありません。

筆者紹介



福代壮二郎

研究開発本部 浜松研究所
無機粉体断熱材の開発に従事