

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-40226

(P2016-40226A)

(43) 公開日 平成28年3月24日(2016.3.24)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
C 0 4 B 3 5 / 1 0 1 (2 0 0 6 . 0 1) C O 4 B 3 5 / 1 0 F 4 G O 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-180531 (P2015-180531)	(71) 出願人	000110804 ニチアス株式会社 東京都中央区八丁堀一丁目6番1号
(22) 出願日	平成27年9月14日 (2015.9.14)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平
(62) 分割の表示	特願2014-16490 (P2014-16490) の分割	(74) 代理人	100112977 弁理士 田中 有子
原出願日	平成26年1月31日 (2014.1.31)	(72) 発明者	坂倉 正年 東京都中央区八丁堀一丁目6番1号 ニチアス株式会社内
特許法第30条第2項適用申請有り (1) 刊行物名 日刊工業新聞 平成25年12月18日付 発行所 株式会社 日刊工業新聞社 発行日 平成25年12月18日 (2) 刊行物名 ニチアス技術時報 2014年1号 No. 364 発行者 ニチアス株式会社 発行日 平成26年1月6日		(72) 発明者	大貫 寿文 東京都中央区八丁堀一丁目6番1号 ニチアス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 断熱材及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 1150 起える高温での耐熱性が向上した断熱材及びその製造方法の提供。

【解決手段】 平均粒径100nm以下のアルミナ粒子52~93重量%と、シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト及びシリカフェームから選択される1以上の結晶転移抑制材1~45重量%と、炭化珪素、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、酸化クロム、硫化亜鉛及びチタン酸バリウムから選択される1種以上である輻射散乱材0~40重量%と、補強繊維1~20重量%と、を含む原料を混合して混合物とし、該混合物を加圧成形して加圧成形体とし、該加圧成形体を焼結した断熱材。1200 で24時間加熱したとき加熱線収縮率が5%以下である断熱材。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 100 nm 以下のアルミナ粒子 52 ~ 93 重量%と、
シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト及びシリカフェームから選択される 1 以上の結晶
転移抑制材 1 ~ 45 重量%と、

炭化珪素、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、酸化クロム、硫化亜鉛及びチタン酸バリウム
からなる群より選択される 1 種以上である 輻射散乱材 0 ~ 40 重量%と、

補強繊維 1 ~ 20 重量%と、

を含む原料を焼結して得られた、1200 で 24 時間加熱したときの加熱線収縮率が
5% 以下である、1200 の耐熱性が要求される環境でも使用できる断熱材。

10

【請求項 2】

前記原料における前記アルミナ粒子、前記結晶転移抑制材、前記補強繊維、及び前記輻射散乱材の合計が 95 重量% 以上である請求項 1 記載の断熱材。

【請求項 3】

前記結晶転移抑制材が、平均粒径 100 nm 以下のシリカ粒子である請求項 1 又は 2 記載の断熱材。

【請求項 4】

前記アルミナ粒子 60 ~ 80 重量%と、

前記結晶転移抑制材 4 ~ 10 重量%と、

前記輻射散乱材 10 ~ 30 重量%と、

前記補強繊維 2 ~ 10 重量%と、

を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の断熱材。

20

【請求項 5】

前記補強繊維が、シリカ - アルミナ繊維、シリカ - アルミナ - マグネシア繊維、シリカ
繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維及び生体溶解性無機繊維からなる群より選択される
1 種以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の断熱材。

【請求項 6】

前記アルミナ粒子 52 ~ 70 重量%と、

前記結晶転移抑制材 2 ~ 10 重量%と、

ジルコニア 20 ~ 40 重量%と、

アルミナ繊維 2 ~ 10 重量%と、

を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の断熱材。

30

【請求項 7】

平均粒径 100 nm 以下のアルミナ粒子 60 ~ 80 重量%と、

シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト及びシリカフェームから選択される 1 以上の結晶
転移抑制材 2 ~ 10 重量%と、

珪酸ジルコニウムである輻射散乱材 10 ~ 30 重量%と、

補強繊維 2 ~ 10 重量%と、

を含む原料を焼結して得られた、1200 で 24 時間加熱したときの加熱線収縮率が
5% 以下である、1200 の耐熱性が要求される環境でも使用できる断熱材。

40

【請求項 8】

平均粒径 100 nm 以下のアルミナ粒子、

シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト及びシリカフェームから選択される 1 以上の結晶
転移抑制材及び

補強繊維と、任意に輻射散乱材とを混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を加圧成形して加圧成形体を得る工程と、

前記加圧成形体を焼結する工程とを

備える請求項 1 又は 7 記載の断熱材の製造方法。

【請求項 9】

前記焼結工程の加熱温度が 1000 を超える請求項 8 記載の断熱材の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱材及びその製造方法に関し、特に、断熱材の耐熱性の向上に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、シリカ粒子又はアルミナ粒子、輻射散乱材、補強繊維を含む加圧成形体からなる断熱材が知られている（例えば、特許文献1）。シリカ粒子からなる断熱材は、1100を超える環境で用いると収縮が大きく、1100を超える温度で耐熱性を有する断熱材が求められていた。さらに、シリカ粒子を含む断熱材と同等の強度、熱伝導率を備えることが望まれる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-149658号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであって、高温での耐熱性が向上した断熱材及びその製造方法を提供することをその目的の一つとする。

20

【0005】

上記課題を解決するために、本発明者らは、シリカ粒子ではなくアルミナ粒子を用いた。しかしながら、アルミナ粒子を主体とする断熱材であっても、シリカ粒子を主体とする断熱材よりは耐熱性に優れるが、1150を超えると収縮が大きく、耐熱性が不十分であった。本発明者らは、収縮の一因が、アルミナのコランダム化（結晶転移）であることを見出し、コランダム化率を抑制できる化合物を探求し、本発明を完成させた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、以下の断熱材及びその製造方法が提供される。

1. 平均粒径100nm以下のアルミナ粒子52～93重量%と、
シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト、窒化珪素、シリカフェーム、ウォラストナイト、ペントナイト、カオリン、セピオライト及びマイカ粒子から選択される1以上の結晶転移抑制材1～45重量%と、
輻射散乱材0～40重量%と、
繊維1～20重量%と、
を含む原料を焼結して得られた断熱材。
2. 前記アルミナ粒子、前記結晶転移抑制材、前記繊維、前記輻射散乱材の合計が95重量%以上である1記載の断熱材。
3. 前記結晶転移抑制材が、平均粒径100nm以下のシリカ粒子である1又は2記載の断熱材。
4. 前記アルミナ粒子60～80重量%と、
前記結晶転移抑制材4～10重量%と、
前記輻射散乱材10～30重量%と、
前記繊維2～10重量%と、
を含む1～3のいずれか記載の断熱材。
5. 前記輻射散乱材が、炭化珪素、ジルコニア、ジルコン、珪酸ジルコニウム、チタニア、酸化鉄、酸化クロム、硫化亜鉛及びチタン酸バリウムからなる群より選択される1種以上である1～4のいずれかに記載の断熱材。
6. 前記繊維が、ガラス繊維、シリカ-アルミナ繊維、シリカ-アルミナ-マグネシア繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、生体溶解性無機繊維、ロックウール及

30

40

50

びバサルト繊維からなる群より選択される１種以上である１～５のいずれかに記載の断熱材。

７．前記アルミナ粒子５２～７０重量％と、
前記結晶転移抑制材２～１０重量％と、
ジルコニア２０～４０重量％と、
アルミナ繊維２～１０重量％と、
を含む１～３のいずれか記載の断熱材。

８．平均粒径１００nm以下のアルミナ粒子、
シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト、窒化珪素、シリカフューム、ウォラストナイト、
ベントナイト、カオリン、セピオライト及びマイカ粒子から選択される１以上の結晶転
移抑制材及び

繊維と、任意に輻射散乱材とを混合して混合物を得る工程と、
前記混合物を加圧成形して加圧成形体を得る工程と、
前記加圧成形体を焼結する工程とを
備える１に記載の断熱材の製造方法。

９．前記焼結工程の加熱温度が１０００ を超える８に記載の断熱材の製造方法。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、高温での耐熱性が向上した断熱材及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】実施例３，４で得られた断熱材の長さ方向の収縮率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本発明の断熱材は、アルミナ粒子と、アルミナのコランダム化の抑制材（結晶転移抑制材又は転移抑制材という）及び繊維とを含む。

【００１０】

アルミナ粒子は、
- アルミナ（コランダム）以外のアルミナ（ Al_2O_3 ）を主成分として含む粒子（例えば、当該アルミナを９５重量％以上含む粒子）であって、断熱材の原料として使用されるものであれば特に限られない。なお、このアルミナ粒子は、
- アルミナを含まない（例えば、XRD測定において、コランダムのピークが検出されない）こととしてもよい。

【００１１】

アルミナ粒子は、例えば、一次粒子の平均粒径が１００nm以下である。アルミナ粒子の一次粒子の平均粒径は、５０nm以下でよく、３０nm以下でもよい。アルミナ粒子の一次粒子の平均粒径の下限値は、特に限られないが、例えば、２nm以上である。

【００１２】

平均粒径は、ランダムに約１００個の粒子について、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope; TEM）又は電界放出形走査電子顕微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM）で粒子径を観察して求める。

【００１３】

アルミナ粒子は、例えば、気相法で製造されたもの及び／又は湿式法で製造されたものである。すなわち、アルミナ粒子は、例えば、気相法で製造された乾式アルミナ粒子でよく、湿式法で製造された湿式アルミナ粒子でもよい。より具体的に、アルミナ粒子は、例えば、気相法で製造されたフュームドアルミナ粒子である。

【００１４】

結晶転移抑制材は、シリカ粒子、珪石、タルク、ムライト、窒化珪素、シリカフューム、ウォラストナイト、ベントナイト、カオリン、セピオライト、マイカ粒子から選択される１以上を使用する。好ましくは、シリカ粒子であり、より好ましくは、平均粒径１００

10

20

30

40

50

nm以下のシリカ粒子である。

【0015】

シリカ粒子の一次粒子の平均粒径は、50nm以下でよく、30nm以下でもよい。シリカ粒子の一次粒子の平均粒径の下限値は、特に限られないが、例えば、2nm以上である。

【0016】

シリカ粒子は、例えば、気相法で製造されたもの及び/又は湿式法で製造されたものである。すなわち、シリカ粒子は、例えば、気相法で製造された乾式シリカ粒子でよく、湿式法で製造された湿式シリカ粒子でもよい。より具体的に、シリカ粒子は、例えば、気相法で製造されたフュームドシリカ粒子である。

10

【0017】

断熱材の原料に含まれるアルミナ粒子の量は、所望の特性を実現する範囲であれば特に限られない。断熱材は、例えば、52~93重量%、53~92重量%、56~90重量%、好ましくは60~80重量%、より好ましくは65~75重量%のアルミナ粒子を含む。

【0018】

断熱材の原料に含まれる結晶転移抑制材の量は、所望の特性を実現する範囲であれば特に限られない。断熱材に占める転移抑制材の量は、例えば、0.5~45重量%、好ましくは1~35重量%、より好ましくは2~25重量%、さらに好ましくは3~10重量%である。結晶転移抑制材の量が少なすぎると効果を十分に発揮できない恐れがある。結晶転移抑制材の量が多すぎると収縮が大きくなったり断熱性が低下する恐れがある。シリカ粒子を用いるとき、最も好ましい量は5~8重量%である。

20

【0019】

また、本発明で用いる転移抑制材は、シリカ元素を含むが、Alに対するSiの比、Si/Alは、本発明の効果を奏する範囲で調整できる。例えば、0.008~1.0、0.01~0.9又は0.02~0.8とすることができる。

【0020】

断熱材は、繊維として好ましくは無機繊維を含む。繊維は、成形体を補強できるものであれば特に限られない。尚、本発明では、有機繊維は含まない。本発明の断熱材は、高温で製造又は使用されるため、有機繊維は焼失してしまうためである。

30

【0021】

無機繊維は、例えば、シリカ-アルミナ繊維、シリカ-アルミナ-マグネシア繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維及び生体溶解性無機繊維からなる群より選択される1種以上である。好ましくはシリカ-アルミナ-マグネシア繊維、アルミナ繊維である。

生体溶解性繊維として、 SiO_2 、 Al_2O_3 と ZrO_2 との合計が50~82重量%、CaOとMgOとの合計が18~50重量%の組成の無機繊維を例示できる。また、 SiO_2 が50~82重量%、CaOとMgOとの合計が10~43重量%の組成の無機繊維も例示できる。

【0022】

繊維の平均繊維長は、例えば、0.5mm以上、20mm以下でよく、1mm以上、10mm以下である。繊維の平均繊維径は、例えば、1 μ m以上、20 μ m以下でよく、2 μ m以上、15 μ m以下である。

40

【0023】

繊維の量は、例えば、1~20重量%、好ましくは1.5~10重量%、より好ましくは2~9重量%である。

【0024】

また、断熱材は、輻射散乱材を含むことができる。輻射散乱材は、輻射による伝熱を低減するものであれば特に限られない。輻射散乱材は、例えば、炭化珪素、ジルコニア、珪酸ジルコニウム(ジルコン)、チタニア、酸化鉄、酸化クロム、硫化亜鉛、チタン酸バリ

50

ウムからなる群より選択される１種以上である。

【 0 0 2 5 】

輻射散乱材の平均粒径は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $50\ \mu\text{m}$ 以下でよく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。輻射散乱材は、遠赤外線反射性のものが好ましく、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の波長の光に対する比屈折率が 1.25 以上であるものが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の断熱材の好適な一態様として、アルミナ粒子、結晶転移抑制材（フュームドシリカ等）、ジルコニア、アルミナ繊維の組み合わせが挙げられる。ジルコニアとアルミナ繊維の組み合わせ、特にアルミナ繊維を用いることにより、収縮率が低くなる。また熱伝導率も改善される。配合量として、例えば、アルミナ粒子 $52\sim 70$ 重量%、結晶転移抑制材 $2\sim 10$ 重量%、ジルコニア $20\sim 40$ 重量%、アルミナ繊維 $2\sim 10$ 重量%が挙げられる。また、アルミナ粒子 $52\sim 65$ 重量%、結晶転移抑制材 $3\sim 8$ 重量%、ジルコニア $25\sim 35$ 重量%、アルミナ繊維 $3\sim 8$ 重量%が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

輻射散乱材の量は、例えば、 $1\sim 40$ 重量%、好ましくは $5\sim 35$ 重量%、より好ましくは $10\sim 30$ 重量%である。

【 0 0 2 8 】

また、断熱材は、他の金属酸化物粒子をさらに含んでもよいし、含まなくてもよい。

【 0 0 2 9 】

また、断熱材は、結合剤（例えば、水ガラス接着剤等の無機結合剤や、樹脂等の有機結合剤）を含まないとしてもよい。

【 0 0 3 0 】

断熱材の原料は、アルミナ粒子、結晶転移抑制材、繊維、輻射散乱材の合計を 95 重量%以上、 98 重量%以上、又は 99 重量%以上とすることができる。また、不可避不純物を含んでもよく、 100 重量%としてもよい。

【 0 0 3 1 】

本発明の断熱材は、アルミナ粒子、転移抑制材等を含む混合粉体を成形することにより得られる。より具体的には、上記の成分を含んで調製された混合粉体を所定の成型型に充填し、乾式プレス成形することにより、当該成型型に対応する形状の乾式加圧成形体を製造する。

【 0 0 3 2 】

成形体の形状は、特に限られないが、例えば、ボード状、板状又は円筒状である。乾式プレス成形を行う温度は、特に限られないが、例えば、 0 以上、 100 以下の温度で行うこととしてもよく、 0 以上、 50 以下の温度で行うこととしてもよい。

【 0 0 3 3 】

こうして得られる成形体は、そのまま断熱材として、又は断熱材の一部として（他の断熱材と組み合わせて）使用してもよい。成形体が断熱材の一部として使用される場合、当該断熱材は、例えば、当該成形体と、耐熱性が当該成形体とは異なる１つ以上の他の断熱部材とを有することとしてもよい。すなわち、この場合、断熱材は、例えば、成形体と、当該成形体の高温側に積層された、より耐熱性の高い断熱部材、及び/又は当該成形体の低温側に積層された、より安価でより耐熱性の低い断熱部材と、を有することとしてもよい。

【 0 0 3 4 】

また、本発明の方法は、混合粉体を例えば 700 以上の温度で加熱する。混合粉体の加熱は、成形体の成形前に行ってもよく、成形体の成形後に行ってもよい。

加熱温度は、好ましくは 900 超 1300 以下、より好ましくは $1000\sim 1200$ 、さらに好ましくは $1050\sim 1150$ である。

【 0 0 3 5 】

ここで、本発明の発明者らは、アルミナ粒子を含む成形体の耐熱性を向上させる技術的手段について鋭意検討を重ねた結果、転移抑制材を含まない当該成形体は、 1100 超

10

20

30

40

50

の温度で加熱されると、その耐熱性や断熱性等の特性が損なわれるのに対し、転移抑制材を含む当該成形体は、1100 超の温度で加熱されても、その特性を効果的に維持することを独自に見出した。

【0036】

より具体的に、本発明の発明者らは、まず、アルミナ粒子を含み転移抑制材を含まない成形体を1100 超の温度で加熱すると、コランダム (corundum) の生成 (結晶の転移) が起こり、且つ当該成形体を1100 以下の温度で加熱する場合に比べて、細孔容積の減少及び比表面積の減少が顕著に起こることを見出した。

【0037】

そこで、本発明の発明者らは、このような高温下での成形体の劣化を抑制する技術的手段について鋭意検討を重ねた結果、アルミナ粒子と転移抑制材とを混合して調製された混合粉体を使用することにより、当該混合粉体の乾式プレス成形により得られた成形体は、1100 超の温度で加熱されても、コランダムの生成や、細孔容積及び比表面積の減少が効果的に抑制され、高温 (例えば、1200) においても小さい加熱線収縮率を示すことを見出した。

【0038】

アルミナ粒子に転移抑制材を添加することによって1100 超の温度での加熱による成形体の劣化が防止されるメカニズムは、明らかではないが、その一つとしては、例えば、アルミナと転移抑制材が反応して複合化合物が生成し、これがアルミナの結晶転移 (コランダムの生成) を抑制することが考えられる。

【0039】

また、本発明の方法においては、アルミナ粒子と転移抑制材とを含む混合粉体を上述した加熱温度で加熱することにより、上記アルミニウム及び転移抑制材の反応物又は転移抑制材を、当該アルミナ粒子の表面に形成するようにしてもよい。この場合、アルミナ粒子の表面において、アルミニウム及び転移抑制材の反応物又は転移抑制材が被膜のように機能し得る。

【0040】

本発明の断熱材は、優れた断熱性を有する。例えば、断熱材の1000 における熱伝導率は、 $0.20 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、 $0.15 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、 $0.13 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、 $0.10 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、又は $0.04 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である。また、例えば、断熱材の25 における熱伝導率は、 $0.045 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、又は $0.040 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である。

【0041】

断熱材を1200 で24時間加熱した場合における加熱線収縮率は、好ましくは15 % 以下である。より好ましくは、10 % 以下、8 % 以下、6 % 以下、又は5 % 以下である。加熱線収縮率は、加熱前の成形体の長さ (X) 及び1200 で24時間加熱後の当該成形体の長さ (Y) に基づき次の式により算出される：加熱線収縮率 (%) = $\{(X - Y) / X\} \times 100$ 。

【0042】

断熱材のBET法による比表面積は、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、又は $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。断熱材のBJH法により測定される細孔容積は、 $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、又は $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。断熱材の嵩密度は、特に限られないが、例えば、 $100 \sim 800 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、又は $200 \sim 500 \text{ kg} / \text{m}^3$ としてもよい。

【0043】

本発明の断熱材は、その優れた耐熱性を利用して、高温での耐熱性が要求される環境で使用できる。すなわち、本発明の断熱材は、例えば、1100 超 (例えば、1200 以上) の耐熱性が要求される環境で使用される断熱材 (例えば、最高使用温度が1100 超 (例えば、1200 以上) の断熱材) として使用できる。

【実施例】

【0044】

10

20

30

40

50

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明は、これら実施例に限られるものではない。

【0045】

実施例 1

[断熱材の製造]

アルミナ粒子、表 1 ~ 4 に示す転移抑制材及び S 2 繊維（シリカ - アルミナ - マグネシア繊維、AGY社製）を含む混合粉末を、成形して成形体を製造した。アルミナ粒子としては、一次粒子の平均粒径が約 13 nm のアルミナ粒子（フュームドアルミナ粒子、日本アエロジル株式会社製）を使用した。配合量は、アルミナ粒子と転移抑制材を合わせて 95 重量%として、S 2 繊維は 5 重量%とした。転移抑制材の配合量を表 1 ~ 4 に示す。

10

【0046】

具体的には、アルミナ粒子、転移抑制材、繊維を混合装置に投入し、乾式混合することにより、混合粉末を調製した。

【0047】

次いで、この混合粉末を所定の脱気機構が付属した成型型に充填した。そして、製造される乾式加圧成形体の嵩密度が 270 kg/m^3 となるようにプレス圧を調節して、乾式プレス成形を行った。その後、成形された板状の乾式加圧成形体を型から取り出した。

【0048】

さらに、乾式加圧成形体を焼成した。すなわち、乾式加圧成形体を 1200 で 24 時間加熱した。

20

【0049】

[断熱材の評価]

加熱の前後で測定した乾式加圧成形体の長さの変化に基づき、1200 で 24 時間加熱した場合における当該乾式加圧成形体の加熱線収縮率を算出した。すなわち、各乾式加圧成形体から、長さ 100 mm、幅 30 mm、厚さ 15 mm の板状の試験体を作製した。次いで、この試験体を電気炉中 1200 で所定時間加熱した。なお、1200 までの昇温速度は 200 / 時間であった。さらに、加熱後の試験体の長さを測定した。そして、次式により加熱線収縮率を算出した。

$$\text{加熱線収縮率 (\%)} = \{ (X - Y) / X \} \times 100$$

(式中、X は加熱前の試験体の長さ (mm) であり、Y は加熱後の当該試験体の長さ (mm) である。)

30

【0050】

また、加熱後の乾式加圧成形体について、XRD 測定を行い、コランダム化強度を測定した。

【0051】

測定結果を表 1 ~ 4 に示す。

【0052】

比較例 1

転移抑制材を含まず、アルミナ粒子 95 重量%と繊維 5 重量%とを含む混合粉末を使用した以外は実施例 1 と同様にして、断熱材を製造し、評価した。結果を表 5 に示す。

40

【0053】

【表 1】

珪石	SiO ₂				
wt%	5.29	10.02	15.59	20.00	41.67
収縮率(%)	12.1	8.8	7.8	7.8	3.3
Corundum 強度	4497	3838	3467	2902	500

【0054】

【表 2】

タルク	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$				
wt%	4.85	9.22	12.65	20.00	41.67
収縮率(%)	13.7	8.2	6.7	8.3	5.8
Corundum 強度	4462	4207	3657	3152	1415

【 0 0 5 5 】

【表 3】

ムライト	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$				
wt%	11.61	16.42	20.00	28.00	41.67
収縮率(%)	5.5	4.5	4.3	4.3	3.4
Corundum 強度	3915	3670	3462	2938	2313

10

【 0 0 5 6 】

【表 4】

フュームドシリカ	SiO_2
wt%	3.0
収縮率	1.8

20

Corundum のピークは見られなかった

【 0 0 5 7 】

【表 5】

抑制材なし	
wt%	0
収縮率(%)	18.21
Corundum 強度	5090

30

【 0 0 5 8 】

実施例 2

[断熱材の製造]

表 6 に示す配合量（重量％）で、アルミナ粒子、シリカ粒子（転移抑制材）、ジルコン（輻射散乱材）及び S 2 繊維を含む混合粉末を、実施例 1 と同様に成形して成形体を製造した。シリカ粒子としては、一次粒子の平均粒径が約 12 nm のシリカ粒子（フュームドシリカ粒子、株式会社トクヤマ製）を使用した。

さらに、得られた成形体を、1100 で 24 時間加熱した。

【 0 0 5 9 】

40

[断熱材の評価]

実施例 1 と同様に、1200 で 48 時間、120 時間及び 192 時間加熱した場合における加熱線収縮率（％）を算出した。結果を表 7 に示す。

【 0 0 6 0 】

【 表 6 】

	フュームドシリカ 2wt%	フュームドシリカ 3wt%	フュームドシリカ 4wt%	フュームドシリカ 5wt%	フュームドシリカ 6wt%	フュームドシリカ 7wt%	フュームドシリカ 8wt%	フュームドシリカ 10wt%
フュームドアルミナ	73.0	72.0	71.0	70.0	69.0	68.0	67.0	65.0
フュームドシリカ	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0
ジルコン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
S2 繊維	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

10

20

30

40

【表 7】

	1200°C-48h	1200°C-120h	1200°C-192h
フュームドシカ 2%	5.7	12.9	13.1
フュームドシカ 3%	4.1	10.1	10.8
フュームドシカ 4%	2.5	6.1	6.8
フュームドシカ 5%	1.7	3.5	3.9
フュームドシカ 6%	1.5	2.7	2.9
フュームドシカ 7%	1.9	2.7	2.9
フュームドシカ 8%	2.5	3.7	4.1
フュームドシカ 10%	3.8	5.6	6.0

10

【 0 0 6 2 】

実施例 3

[断熱材の製造]

アルミナ粒子 60 重量%、シリカ粒子（転移抑制材）5 重量%、ジルコニア（輻射散乱材）30 重量%及びアルミナ繊維 5 重量%重量%を含む混合粉末を、実施例 2 と同様に成形、加熱して断熱材を製造した。尚、実施例 3 では高密度が 370 kg/m^3 となるようにプレス圧を調節して成形した。

20

【 0 0 6 3 】

[断熱材の評価]

実施例 1 と同様に、1200 で 24 時間加熱した場合における加熱線収縮率（%）を算出した結果、0.1%であった。

さらに、1200 で 48 時間、120 時間、192 時間及び 264 時間加熱した場合における加熱線収縮率（%）を算出し、結果を図 1 に示す。図中、正方形が実施例 4 の断熱材のデータである。

【 0 0 6 4 】

また、以下の方法で、熱伝導率を測定した結果、600 で $0.047 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、800 で $0.058 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、1000 で $0.071 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。

30

周期加熱法により測定した熱拡散率と、投下法により測定した比熱、および試験体の密度の 3 者を掛け合わせて、熱伝導率を求めた。ここで、周期加熱法とは、試験体に温度の波（周期約 1 時間、振幅約 4 K）を伝播させ、試験体内部における波の時間的遅れ、すなわち位相差から熱拡散率を測定する方法である。具体的には、矩形上の試験体の片面に温度波をかけ、その波が試験体内部を伝播し、試験体の厚さ方向（温度波進行方向）に於ける中央付近で測定された温度波との位相差から、熱拡散率を求めた。また、投下法とは、高温に過熱した試料を銅（比熱が既知）の容器に落とし、銅容器の温度上昇から比熱を求めた方法である。

【 0 0 6 5 】

実施例 4

[断熱材の製造]

アルミナ繊維の代わりに S 2 繊維を用いた他は実施例 3 と同様に断熱材を製造した。

40

【 0 0 6 6 】

[断熱材の評価]

実施例 1 と同様に、得られた断熱材について、1200 で 48 時間、120 時間、192 時間及び 264 時間加熱した場合における加熱線収縮率（%）を算出した。結果を図 1 に示す。図中、菱形が実施例 4 の断熱材のデータである。

【 0 0 6 7 】

50

実験例

転移抑制材を含まず、アルミナ粒子100重量%を含む粉末材料（アルミナ粒子からなる粉末材料）を使用した。すなわち、この粉末材料を、800～1200の範囲内の5種類の温度（800、1000、1100、1150又は1200）で24時間加熱した。

【0068】

異なる温度で加熱した5種類の粉末材料、及び加熱していない粉末材料の各々について、細孔容積及び比表面積の測定と、XRD測定とを行った。

【0069】

尚、比表面積はBET法により測定した。細孔容積はBJH法により測定した。すなわち、加熱後の乾式加圧成形体を試験体として使用するガス吸着法により、相対圧と吸着量との相関関係を示す脱着等温線を取得し、当該脱着等温線から乾式加圧成形体の細孔径を求め、当該細孔径から当該乾式加圧成形体の細孔容積を算出した。

10

【0070】

その結果、未加熱の粉末材料及び800～1100で加熱された粉末材料については、比表面積が100～119 (m^2/g)、細孔容積が0.51～0.70 (cm^3/g)であり、XRDチャートにおいてコランダムのはピークは検出されなかった。

【0071】

これに対し、1150で加熱された粉末材料については、比表面積が69 (m^2/g)であり、細孔容積が0.49 (cm^3/g)であり、XRDチャートではコランダムのはピークが僅かに検出された。

20

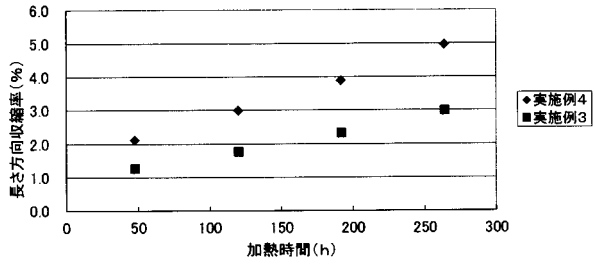
【0072】

さらに、1200で加熱された粉末材料については、比表面積が13 (m^2/g)であり、細孔容積が0.05 (cm^3/g)であり、XRDチャートではコランダムのみが検出された。

【0073】

すなわち、アルミナ粒子からなる粉末材料は、1100超の温度で加熱されることにより、その特性が損なわれることが確認されるとともに、このような特性の劣化にはコランダムの生成（結晶転移）が関与している可能性が示された。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 福代 壮二郎

東京都中央区八丁堀一丁目6番1号 ニチアス株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 AA17 AA22 AA27 AA36 AA37 AA47 AA56 AA66
BA21 BA22 BA25 GA09 GA11 GA27 HA01 HA08