

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5984540号
(P5984540)

(45) 発行日 平成28年9月6日(2016.9.6)

(24) 登録日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl. F1
C23C 4/11 (2016.01) C23C 4/11

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-156303 (P2012-156303)	(73) 特許権者	507221966 CITRUS株式会社 埼玉県大里郡寄居町大字用土5572-1
(22) 出願日	平成24年7月12日(2012.7.12)	(73) 特許権者	515147863 吉野 悦三 埼玉県熊谷市樋春2074-66
(65) 公開番号	特開2014-19876 (P2014-19876A)	(74) 代理人	100067736 弁理士 小池 晃
(43) 公開日	平成26年2月3日(2014.2.3)	(72) 発明者	巨 東英 埼玉県深谷市上野台2352ダイヤパレス 517
審査請求日	平成27年6月12日(2015.6.12)	(72) 発明者	吉野 悦三 埼玉県熊谷市樋春2074-66
		審査官	深草 祐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱材及びその製造方法、並びに遮熱皮膜及び遮熱皮膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基材又はセラミックス基材の表面に溶射法による遮熱皮膜の形成に用いられる遮熱材において、

金属酸化物の表面が酸化ホウ素で覆われた遮熱粉末と、酸化ホウ素とを含有することを特徴とする遮熱材。

【請求項2】

上記金属酸化物は、酸化マグネシウム粉末、又は酸化マグネシウム粉末と酸化アルミニウム粉末との焼成体であることを特徴とする請求項1記載の遮熱材。

【請求項3】

上記遮熱粉末は、平均粒子径が1～3μmであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の遮熱材。

【請求項4】

金属基材又はセラミックス基材の表面に溶射法による遮熱皮膜の形成に用いられる遮熱材の製造方法において、

金属酸化物に酸化ホウ素を添加して該酸化ホウ素の融点以上の温度で加熱し、該金属酸化物の表面を酸化ホウ素で覆った遮熱粉末に、更に酸化ホウ素を添加して遮熱材を製造することを特徴とする遮熱材の製造方法。

【請求項5】

上記金属酸化物は、酸化マグネシウム粉末、又は酸化マグネシウム粉末と酸化アルミニ

ウム粉末との焼成体であることを特徴とする請求項4記載の遮熱材の製造方法。

【請求項6】

金属酸化物の表面が酸化ホウ素で覆われた遮熱粉末と、酸化ホウ素とを含有する遮熱材を金属基材又はセラミックス基材の表面に溶射法により吹き付け、遮熱皮膜を形成することを特徴とする遮熱皮膜形成方法。

【請求項7】

上記金属酸化物は、酸化マグネシウム粉末、又は酸化マグネシウム粉末と酸化アルミニウム粉末との焼成体であることを特徴とする請求項6記載の遮熱皮膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、高い遮熱性を有する遮熱材及びその製造方法、並びに遮熱材からなる遮熱皮膜及び遮熱皮膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

配管用パイプ等の金属表面に耐熱性や遮熱性を付与する場合には、一般に、金属表面に耐熱性や遮熱性のコーティングを行う。耐熱性や遮熱性のコーティングには、イットリア安定化ジルコニア、Ni、Cr、YやZr等を含有する耐熱材が使用されている（特許文献1、2）。しかしながら、このような耐熱材は、製造コストが高くなってしまふ。中でもイットリウム（Y）に関しては、酸化しやすく爆発性があるため、使用することが困難である。

20

【0003】

また、遮熱材のコーティングには、溶射法が用いられるが、中でもフレーム溶射機は安定性があり、一番低コストで溶射を行うことができる。しかしながら、遮熱材の比重等の関係から使用できるフレーム溶射機が制限されてしまふ。

【0004】

そこで、プラズマ溶射、HVOF溶射、ローカイド溶射、フレーム溶射等の様々な溶射法に適用でき、耐熱性を有しつつ、遮熱性の高い遮熱材が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特表2011-510167号公報

【特許文献2】特開2011-127145号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、プラズマ溶射、HVOF溶射、ローカイド溶射、フレーム溶射に適用でき、金属基材やセラミックス基材の表面に対して遮熱効果を有する皮膜を形成することが可能な遮熱材及びその製造方法、並びに遮熱材からなる遮熱皮膜及び遮熱皮膜形成方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した目的を達成する本発明に係る遮熱材は、金属基材又はセラミックス基材の表面に溶射法による遮熱皮膜の形成に用いられる遮熱材であり、金属酸化物の表面が酸化ホウ素で覆われた遮熱粉末と、酸化ホウ素とを含有することを特徴とする。

【0008】

また、上述した目的を達成する本発明に係る遮熱材の製造方法は、金属基材又はセラミックス基材の表面に溶射法による遮熱皮膜の形成に用いられる遮熱材の製造方法であり、金属酸化物に酸化ホウ素を添加して酸化ホウ素の融点以上の温度で加熱し、金属酸化物の表面を酸化ホウ素で覆った遮熱粉末に、更に酸化ホウ素を添加して遮熱材を製造すること

50

を特徴とする。

【0010】

また、上述した目的を達成する本発明に係る遮熱皮膜形成方法は、金属酸化物の表面が酸化ホウ素で覆われた遮熱粉末と、酸化ホウ素とを含有する遮熱材を金属基材又はセラミックス基材の表面に溶射法により吹き付け、遮熱皮膜を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明では、金属酸化物の表面が酸化ホウ素で覆われた遮熱粉末と、酸化ホウ素とを含有する遮熱材がプラズマ溶射、HVOF溶射、ローカイド溶射、フレイム溶射に適用できるため、この遮熱材を溶射法により金属基材やセラミックス基材の表面に吹き付けることにより、酸化ホウ素が液相状態となり、遮熱粉末同士を繋げることで、遮熱性の高い皮膜を形成することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明を適用した遮熱材を用いて溶射法により遮熱皮膜を形成する方法を説明する断面図である。

【図2】実施例においてプラズマ溶射による遮熱皮膜の赤外線カメラによる未溶射面と溶射面の1点位置における表面温度の経時変化を測定した結果を示す図である。

【図3】実施例においてフレイム溶射による遮熱皮膜の赤外線カメラによる未溶射面と溶射面の1点位置における表面温度の経時変化を測定した結果を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を適用した遮熱材及びその製造方法、並びに遮熱材からなる遮熱皮膜及び遮熱皮膜形成方法について、図面を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、特に限定がない限り、以下の詳細な説明に限定されるものではない。

【0014】

遮熱材は、図1に示すような金属やセラミックスの基材1の表面に遮熱皮膜2を形成する際に用いられるものである。金属の基材1としては、例えばボイラ等の熱を通す配管用パイプに用いられるステンレス鋼等が挙げられる。セラミックスの基材1としては、例えばアルミナ等が挙げられる。例えば、高温の水蒸気や熱風を通す配管用パイプの外側表面に遮熱材で遮熱皮膜2を形成した場合、遮熱皮膜2が有する高い遮熱性によりパイプの外側表面が熱くならず、手で触れることができる。

30

【0015】

具体的に、遮熱皮膜2は、金属酸化物3と、この金属酸化物3同士の間介在する酸化ホウ素4とからなる。遮熱皮膜2を形成する遮熱材は、金属酸化物3の表面が酸化ホウ素4で覆われた遮熱粉末と、酸化ホウ素4とを含有する金属酸化物系粉末である。遮熱粉末は、金属酸化物3の酸化マグネシウム粉末、又は酸化マグネシウム粉末と酸化アルミニウム粉末との焼成体の表面を酸化ホウ素4で覆ったものである。なお、図1の遮熱皮膜2は、酸化マグネシウム粉末3同士の間介在する酸化ホウ素4が介在するものを示す。

【0016】

酸化マグネシウムは、酸化物の中でも融点が高く、熱を反射させることができ、遮熱材料に適している。酸化マグネシウム粉末3は、平均結晶粒径が0.1~3μmの範囲にあるものである。酸化マグネシウム粉末3としては、市販されているもの、又は後述する製造方法により得られたものを用いることができる。

40

【0017】

酸化アルミニウムは、酸化マグネシウムと同様に遮熱効果を有する。酸化アルミニウム粉末は、平均粒径が0.1~3μmのものであり、市販されているものを使用することができる。

【0018】

酸化マグネシウム粉末3としては、次のようなものを用いることが好ましい。

50

【0019】

具体的に、酸化マグネシウム粉末3は、複数個のペリクレーン結晶子が板状に凝集した板状一次凝集体を含んでいる。ペリクレーン結晶子の平均結晶子径は、1~20nmの範囲にあり、1~10nmの範囲にあるものが好ましい。ペリクレーン結晶子の平均結晶子径は、内部標準にシリコンを用いたX線粉末回折法により測定することができる。

【0020】

板状一次凝集体は、平均粒子径(板状一次凝集体表面の長軸方向の長さの平均)が、0.1~5 μ mの範囲にあり、0.1~3 μ mの範囲にあるものが好ましい。板状一次凝集体の平均アスペクト比(長軸方向の長さ/厚さ)は、5~20の範囲にあることが好ましく、5~12の範囲にあることがより好ましい。板状一次凝集体の粒子径及び厚さは、電子顕微鏡の拡大画像から測定することができる。

10

【0021】

酸化マグネシウム粉末3の比表面積は、80m²/g以上であり、80~400m²/gの範囲が好ましく、100~400m²/gの範囲がより好ましい。

【0022】

また、酸化マグネシウム粉末3は、1400で灼熱後の酸化マグネシウム含有量が98.0質量%以上、好ましくは98.8~99.6質量%の範囲にある。1400で灼熱後の酸化マグネシウム粉末3は、酸化カルシウムが0.2~0.6質量%の範囲で、酸化ケイ素とアルミナとがその合計量として0.1~0.3質量%の範囲で含まれていてもよい。

20

【0023】

酸化マグネシウム粉末3には、板状一次凝集体が60質量%以上含まれていることが好ましく、80質量%以上含まれていることがより好ましい。板状一次凝集体が二次凝集体を形成していてもよい。二次凝集体は、レーザ回折法による粒子径が30 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以下であることがより好ましく、8 μ m以下であることが特に好ましい。

【0024】

このような酸化マグネシウム粉末3は、例えば、平均粒子径が0.1~5 μ mの範囲にある板状水酸化マグネシウム粒子を含み、1400で灼熱後の酸化マグネシウム含有量が98.0質量%以上にある水酸化マグネシウム粉末を、350~900(好ましくは、400~600)の温度で焼成することによって製造することができる。

30

【0025】

以上のような酸化マグネシウム粉末3を酸化ホウ素4で覆う方法は、まず、酸化マグネシウム粉末3に、酸化ホウ素4を酸化マグネシウム粉末3の全体の質量に対して1~10質量%添加する。次に、酸化ホウ素4の融点(450)以上の温度、例えば600で酸化マグネシウム粉末3と酸化ホウ素4とを混合したものを加熱することで、酸化ホウ素4の液相が生じ、この液相が酸化マグネシウム粉末3を覆い、冷却されると固相状態の酸化ホウ素4で覆われた酸化マグネシウム粉末3を得ることができる。

【0026】

また、酸化マグネシウム粉末3を酸化ホウ素4で覆う他の方法としては、酸化マグネシウム粉末3に、ホウ素を酸化マグネシウム粉末3の全体の質量に対して1~10質量%添加して、ホウ酸が300で結晶水を失うため、加熱温度を300とすることで、反応式： $2H_2BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$ で示すように、酸化ホウ素4となり、酸化マグネシウム粉末3と酸化ホウ素4との混合物となる。そして、上述したように、酸化マグネシウム粉末3と酸化ホウ素4とを酸化ホウ素4の融点以上の温度で加熱、混合することで、酸化ホウ素4を液相にし、酸化ホウ素4で覆われた酸化マグネシウム粉末3を得ることができる。

40

【0027】

酸化ホウ素4の添加量は、酸化マグネシウム粉末3の全体の質量に対して1~10質量%である。添加量を1~10%の範囲内とすることで、酸化ホウ素4で覆われていない部

50

分が生じることなく、十分に酸化マグネシウム粉末 3 を酸化ホウ素 4 が覆うことができる。

【 0 0 2 8 】

酸化マグネシウム粉末 3 を酸化ホウ素 4 で覆う際の温度は、酸化ホウ素 4 の融点 (4 5 0) 以上、6 0 0 以下とする。

【 0 0 2 9 】

また、酸化マグネシウム粉末 3 を酸化ホウ素 4 で覆うだけではなく、酸化マグネシウム粉末 3 と酸化アルミニウム粉末の焼成体を酸化ホウ素 4 で覆うようにしてもよい。

【 0 0 3 0 】

焼成体を酸化ホウ素 4 で覆う方法は、先ず、酸化マグネシウム粉末 3 に、酸化アルミニウム粉末を酸化マグネシウム粉末 3 の全体の質量に対して 5 ~ 1 0 質量% 添加し、混合した後、6 0 0 ~ 9 0 0 で焼成して焼成体を作製する。次に、得られた焼成体に、酸化ホウ素 4 を焼成体の全体の質量に対して 1 ~ 1 0 質量% 添加し、次に、酸化ホウ素 4 の融点以上の温度である 6 0 0 で加熱することで、酸化ホウ素 4 の液相が生じ、この液相が焼成体を覆うことで、酸化ホウ素 4 で覆われた焼成体を得ることができる。酸化ホウ素 4 が液相状態となることによって、生じた液相が結晶粒を覆うため、相当低い温度で酸化マグネシウム粉末 3 と酸化アルミニウム粉末との表面結合が促進される。

【 0 0 3 1 】

また、焼成体において、上述した酸化マグネシウム粉末の場合と同様に、ホウ酸を添加して 3 0 0 で加熱して酸化ホウ素 4 とし、更に酸化ホウ素 4 の融点よりも高い温度で加熱することで、酸化ホウ素 4 で覆われた焼成体を得ることもできる。

【 0 0 3 2 】

酸化アルミニウム粉末の添加量は、酸化マグネシウム粉末 3 の全体の質量に対して 5 ~ 1 0 質量% である。酸化アルミニウム粉末の添加量を 5 ~ 1 0 質量% とすることによって、酸化アルミニウムによる遮熱効果が得られ、酸化マグネシウム粉末 3 のみよりも高い遮熱効果を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

焼成体を作製する際の焼成温度は、6 0 0 ~ 9 0 0 である。焼成炉には、特に制限はないが、例えば、ロータリーキルン、ヘレシヨフ炉、及び電気炉を用いることができる。

【 0 0 3 4 】

以上のようにして得られた酸化ホウ素 4 で覆われた酸化マグネシウム粉末 3 又は焼成体からなる遮熱粉末に、酸化ホウ素 4 を遮熱粉末の全体の質量に対して 1 ~ 1 0 質量% 添加し攪拌して酸化マグネシウム系粉末の遮熱材を得ることができる。遮熱粉末は、結晶性のものであり、平均粒子径は、1 ~ 3 μm である。平均粒子径は、電子顕微鏡により測定できる。また、遮熱材の比表面積は、8 0 ~ 4 0 0 m^2 / g の範囲である。

【 0 0 3 5 】

酸化マグネシウム系粉末の遮熱材は、図 1 に示すように、プラズマ溶射、H V O F 溶射、ローカイド溶射、フレイム溶射等の溶射法により金属やセラミックスの基材 1 上に吹き付けることで、基材 1 上に遮熱皮膜 2 を形成する。この遮熱皮膜 2 の形成方法は、遮熱材を溶射材料として用い、遮熱材が溶射される瞬間にノズル 5 から出てきたプラズマジェット等により加熱され、酸化マグネシウム粉末 3 や焼成体を覆っている酸化ホウ素 4 が液相になった状態、及び添加した酸化ホウ素 4 が液相になった状態で高速で基板 1 に噴射され、冷却されて遮熱皮膜 2 が形成される。遮熱皮膜 2 の形成の際には、酸化ホウ素 4 の液相が急凝固されて固相状態になるとき、酸化マグネシウム粉末 3 同士や焼成体同士の間が繋がる。これにより、遮熱皮膜 2 の内部には、ネットワーク構造のような微細組織が形成されるため、断熱性を有しつつ、遮熱皮膜 2 の遮熱効果を向上させることができる。

【 0 0 3 6 】

以上のように、遮熱材は、プラズマ溶射、H V O F 溶射、ローカイド溶射、フレイム溶射等の溶射法に適用できるため、金属やセラミックスの基材 1 の表面に対して遮熱皮膜 2

10

20

30

40

50

を形成することができる。また、この遮熱材は、低コストで簡単に製造することができる。

【0037】

更に、遮熱材は、プラズマ溶射、HVOF溶射、ローカイド溶射、フレイム溶射の完全溶融皮膜とプラズマ溶射、フレイム溶射の緻密な皮膜を混合するハイブリット溶射にも使用できる。したがって、この遮熱材は、溶射機器の使用制限がほとんどない。

【0038】

また、この遮熱材を用いた遮熱皮膜形成方法では、プラズマ溶射、HVOF溶射、ローカイド溶射、フレイム溶射の溶射法を使用することができるため、金属だけではなくセラミックスの基材1にも遮熱皮膜2を形成することができる。遮熱皮膜形成方法では、溶射法を用いることで、基材1への熱による影響を抑えることができ、また基材1と遮熱皮膜2との密着性も高いものにできる。

【実施例】

【0039】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果をもとに詳細に説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0040】

< 遮熱材の作製 >

本実施例では、まず、1~3 μ m程度の酸化マグネシウム粉末に、この粉末の全体の質量に対して5%の酸化ホウ素を添加して、焼成炉にて600で加熱し、酸化ホウ素を液相状態にし、1時間焼成することで、酸化マグネシウムの表面を酸化ホウ素で覆う。次に、冷却後、更に5%の酸化ホウ素を添加し、攪拌してプラズマ溶射の溶射材料として遮熱材を作製する。

【0041】

作製した遮熱材について、酸化マグネシウム粉末の結晶粒子の平均粒子径、遮熱材の平均粒子径、アスペクト比及び比表面積を測定した。酸化マグネシウム粉末の結晶粒子の平均粒子径は、粉末X線回折法により測定した。平均粒子径及びアスペクト比は、電子顕微鏡を用いた画像解析法により測定した。比表面積は、BET法により測定した。

【0042】

測定した結果、酸化マグネシウム粉末の結晶粒子の平均粒子径は、2.8 μ mであり、アスペクト比1.1であり、比表面積35~50m²/gであった。

【0043】

< プラズマ溶射、フレイム溶射による皮膜形成 >

次に、作製した遮熱材を用いて、板状のSU304材の基材(板厚3mm)の表面にプラズマ溶射、フレイム溶射をそれぞれ行う。溶射時間は15分間~30分間であり、溶射皮膜(遮熱皮膜)の厚さは300 μ mとした。

【0044】

< 遮熱効果の評価 >

評価方法は、プラズマ溶射後、フレイム溶射後のそれぞれの基材の未溶射の裏面に輻射加熱して、赤外線カメラで基材の表面と裏面の表面温度についてそれぞれ1点を測定して、伝熱評価を行った。その1点の経時変化は、プラズマ溶射は図2に示すようになり、フレイム溶射は図3に示すようになった。図2及び図3に示す結果から、プラズマ溶射の場合でも、フレイム溶射の場合でも溶射面となる表面の表面温度が未溶射の裏面より最大100程度低く、遮熱皮膜が形成された表面は遮熱効果があると明らかにわかる。

【0045】

したがって、酸化ホウ素で覆われた酸化マグネシウム粉末と酸化ホウ素とからなる遮熱材を用い、プラズマ溶射やフレイム溶射にて基材上に遮熱皮膜を形成することによって、高い遮熱効果が得られることがわかる。

【符号の説明】

【0046】

10

20

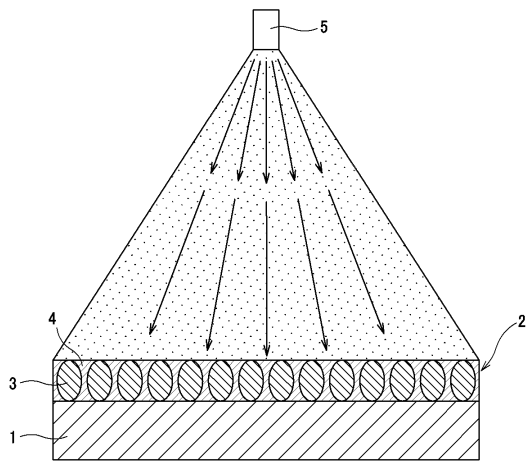
30

40

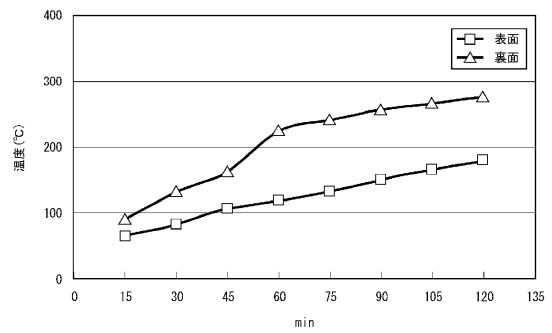
50

- 1 基材、2 遮熱皮膜、3 酸化マグネシウム粉末、4 酸化ホウ素、5 ノズル

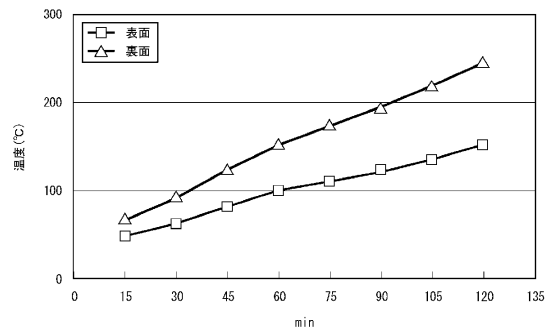
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 10 - 2 5 9 4 6 9 (J P , A)
特開昭 5 6 - 1 0 9 8 2 2 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 2 1 5 3 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 6 4 0 8 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 5 1 8 2 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 6 5 7 5 5 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 6 4 8 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 2 3 C 4 / 0 0 - 4 / 1 8