

高温断熱材としてのアルミナ繊維

山下光雄*・若松 盈*²

Aluminium Oxide Fibers as Insulation Materials for High-temperature Furnaces

Mitsuo YAMASHITA and Mitsuru WAKAMATSU

1. はじめに

ここ数年来、工業炉用断熱材としてセラミックファイバーが急速に普及してきた。セラミックファイバーは特殊品を除いた通常品の組成が Al_2O_3 45~55%、残り SiO_2 の繊維質断熱材で、断熱性が良いこと、軽量で蓄熱量が小さいことおよび施工が容易であることによつて、熱処理炉等比較的低温の雰囲気炉に賞用され、省エネルギーに貢献している。さらに圧延用連続加熱炉や鍛造用加熱炉等 1300°C 内外の炉にセラミックファイバーを使用する試みが多数なされているが、セラミックファイバーの耐熱性、耐久性が不十分で、これら加熱炉にセラミックファイバーを用いることは問題が多い。アルミナ繊維は、セラミックファイバーでは使用困難な温度領域の工業炉の断熱材として開発されたもので、 Al_2O_3 80~95%、 SiO_2 20~5% の繊維質断熱材である。なおアルミナ繊維も材料の定義に従えばセラミックファイバーの1種とする見方もあるが、ここでは、製法および物性がセラミックファイバーと異なるものを市場で呼ばれている慣習に従つて呼ぶことにする。本稿ではセラミックファイバーと対比しつつアルミナ繊維の断熱材としての特性を報告するものである。

2. アルミナ繊維とセラミックファイバーの製造法

セラミックファイバーはアルミナ-シリカ質の原料を電気炉で熔融し、この熔融物を高圧空気や高圧スチームで吹き飛ばすか、遠心力で吹き飛ばして繊維化され、アルミナ-シリカ質の繊維とされる。この場合、通常の工業的生産設備でアルミナの含有量を高くすると熔融物の粘度が小さくなつて繊維化できなくなるので、セラミックファイバーのアルミナ含有量は55%程度が上限となつている。

アルミナ繊維はアルミナ含有量の高い熔融物の繊維化

ができないことから、まず、前駆体繊維(生繊維)が製造され、この前駆体繊維を熱処理してアルミナ繊維とする特許が発表されているが、実際の製造については明らかにされていない¹⁾²⁾。

このようにして製造されたアルミナ繊維はバルク繊維と呼ばれ、このバルク繊維はセラミックファイバーと同じように二次加工されて、フェルト、ボードおよびスリーブ、バーナータイル等各種異型品が製造され、断熱材として用いられる。

ここで述べたアルミナ繊維は断熱材用として用いられる短繊維であるが、アルミナ繊維には金属強化用(FRM)や耐熱クロス等に用いられる長繊維のアルミナ繊維がある。長繊維のアルミナ繊維も基本的には前駆体法で製造されるが、アルミナ長繊維はまだ市場開発段階にあり、詳しくは文献を参照されたい³⁾⁴⁾⁵⁾。

3. アルミナ繊維とセラミックファイバーの特性

表1に標準的なセラミックファイバーと代表的なアルミナ繊維2種についてそのバルク繊維の特性値を示した。表1からわかるようにセラミックファイバーとアルミナ繊維の大きな違いは Al_2O_3 含有量であるが、 Al_2O_3 含有量の点から、アルミナ繊維はセラミックファイバーの延長線上にあるとの考えは間違いである。セラミックファイバーは熔融物を急冷して製造されるため非晶質繊維となるが、アルミナ繊維は熱処理して製造されるため安定な結晶質繊維となる。アルミナ繊維とセラミックファイバーの耐熱性の差はこの結晶構造と Al_2O_3 含有量の差の両者に起因する。

3.1 耐熱性

セラミックファイバーのバルクを手で引き裂いて、この時生じる毛羽にライターの炎を近づけると、セラミックファイバーの1本1本があたかも毛髪に炎を近づけたようにカールしたり縮れたりすることがわかる。これは

昭和58年5月27日受付 (Received May 27, 1983) (依頼解説)

* 電気化学工業(株)青海工場 (Oomi Factories, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Oomi-cho Nishikubiki-gun 949-03)

*² 京都工芸繊維大学工芸学部 工博 (Faculty of Industrial Arts, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers)

表 1 セラミックファイバーとアルミナ繊維の特性

	セラミックファイバー		アルミナ繊維	
	1260 クラス	1400 クラス	サフィル (I.C.I 社)	デンカアルセン (電気化学工業)
最高使用温度 (°C)	1260	1400	1600	1600
平均繊維径 (μm)	2~3	2~3	2~3	2~3
繊維の密度 (g/cm ³)	2.6	2.6	3.4	3.3
化学成分 (%)	Al ₂ O ₃ 48 SiO ₂ 51	Al ₂ O ₃ 55 SiO ₂ 44	δ-Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ 95 ムライト 5	α-Al ₂ O ₃ 80 ムライト (δ-Al ₂ O ₃) 20
結晶構造	非晶質	非晶質	δ-Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ ムライト	α-Al ₂ O ₃ ムライト (δ-Al ₂ O ₃)

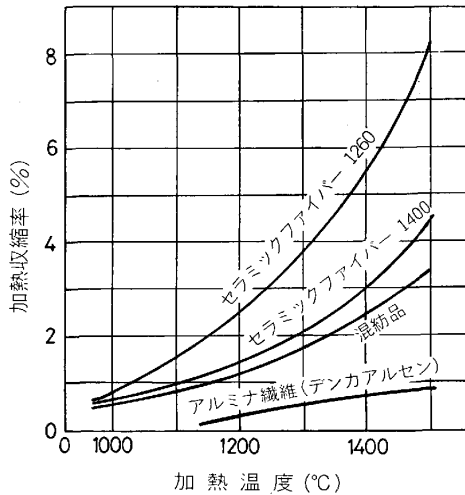


図 1 アルミナ繊維とセラミックファイバーの加熱収縮率 (24 h 保持)

セラミックファイバーが急冷して繊維化されるため、繊維自体に大きな内部歪みを持つており、ガラス質で熱的に不安定な状態にあるためである。これに対しアルミナ繊維は結晶質繊維であるためライターの炎でカールしたり縮れたりすることはない。

図 1 にアルミナ繊維 (デンカアルセン) とセラミックファイバーおよび混紡品の加熱収縮率を示した。図 1 の混紡品はセラミックファイバー 1400 にアルミナ繊維 (サフィル) を 30% 混紡したものである。図 1 から、アルミナ繊維は 1500°C、24 h 加熱しても加熱収縮率は 1% 以下であるのに対し、セラミックファイバーは 1400 クラスでも 1300°C 加熱で 2% 以上、1260 クラスでは 4% 近くの加熱収縮率を示す。アルミナ繊維とセラミックファイバーの混紡品はセラミックファイバーより加熱収縮率が小さくなるが、それでも 1300°C 加熱では 2% 近い加熱収縮率が生じる。実炉でセラミックファイバーを使用した場合、その施工法にもよるが、加熱収縮率 1% が使用限界と考えられ、1260 クラスで 1000°C、1400 クラスで 1100°C が長期間の安定した使用限界温度と考えるべきであろう。

セラミックファイバーを加熱すると、950~1000°C で非晶質からムライトの結晶が析出し、さらに 1200°C でクリストバライトの結晶が析出する。この結晶生成は体積収縮を伴い、セラミックファイバーの加熱収縮の原因

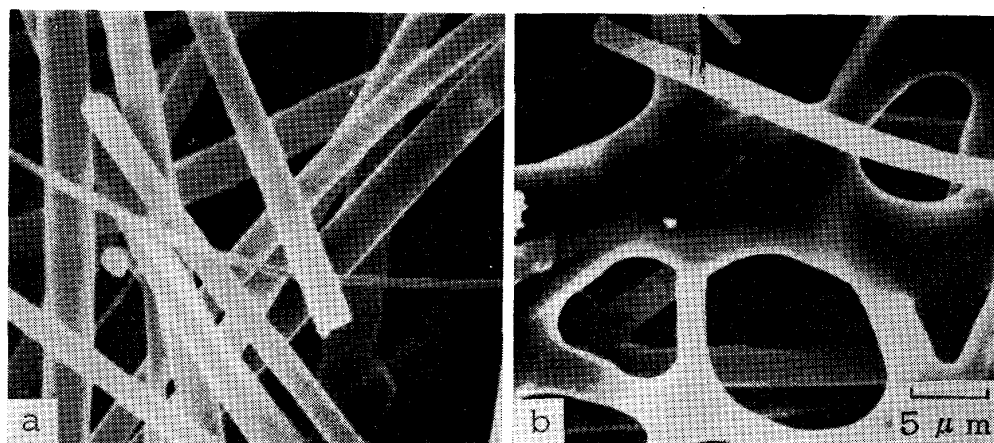
となる。アルミナ繊維はあらかじめ熱処理されて結晶質繊維となっているため、結晶析出による加熱収縮は生じないが、熱処理が不十分で δ -Al₂O₃ が残っていると δ -Al₂O₃ より α -Al₂O₃ への転移により体積収縮が生じて加熱収縮率が大きくなる。アルミナ繊維は Al₂O₃ 含有量 70% から 95% 程度まで任意の Al₂O₃ 含有量のもので製造できるが、Al₂O₃ 含有量が高くなると δ -Al₂O₃ が多くなり、 α -Al₂O₃ への転移による加熱収縮率が大きくなる場合がある。Al₂O₃ 95% のアルミナ繊維を 1500°C に加熱すると 2% 以上の加熱収縮率を示すものがあり、このアルミナ繊維を X 線回折すると、 α -Al₂O₃ のピークはわずかで δ -Al₂O₃ の多いアルミナ繊維である。

図 1 のアルミナ繊維は Al₂O₃ 80% のもので、1500°C での加熱収縮率のうち 0.2~0.3% はこの δ -Al₂O₃ より α -Al₂O₃ への転移によるものと推定される。

セラミックファイバーは結晶析出による収縮が 1000°C 近辺より生じるが 1300°C 以上になると繊維自体の焼結が生じ大きな収縮を伴うようになる。写真 1 はセラミックファイバー 1400 とアルミナ繊維を 1500°C 1 h 加熱した時の SEM 写真でセラミックファイバーは繊維と繊維の焼結が生じていることがわかる。アルミナ繊維は 1500°C 加熱では繊維間の焼結は生じていない。繊維の焼結は加熱時間とともに進行するので、セラミックファイバーを長時間加熱するとますます加熱収縮が大きくなるのに対し、アルミナ繊維は焼結が生じないので加熱収縮は平衡に達し進行しない。セラミックファイバーとアルミナ繊維を 1350°C で長時間加熱した時の加熱収縮率を図 2 に示す。アルミナ繊維も温度を高くすると焼結が生じ、Al₂O₃ 80% アルミナ繊維では 1700°C ぐらいから焼結が始まり収縮が大きくなる。

3.2 耐久性

セラミックファイバーは加熱収縮率が限界温度以下で使用される場合、繊維自体の劣化による損耗は少なく、むしろ施工上の問題、例えば金属スタッドの劣化によってセラミックファイバーの剝離や脱落が生じる。セラミックファイバーで耐久性が問題になるのは、セラミックファイバーを 1200~1300°C で使用しようとした場合に加熱収縮によるき裂生成、脱落の発生である。施工法の改善によつてセラミックファイバーの加熱収縮の影響



(a) アルミナ繊維 (b) セラミックファイバー
写真 1 1500°C 焼成繊維の SEM 写真

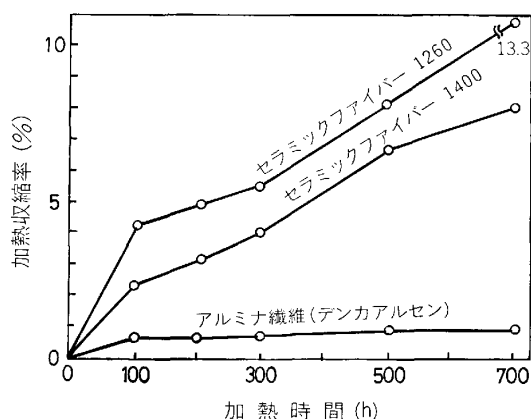


図 2 アルミナ繊維とセラミックファイバーの加熱収縮率 (1350°C 保持)

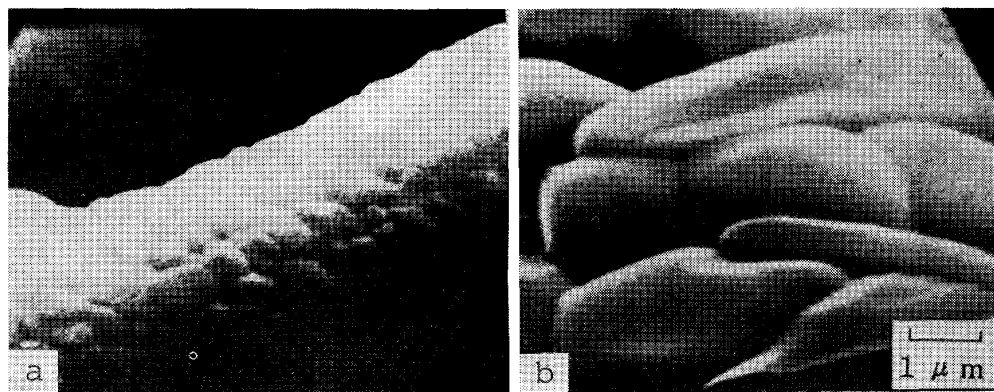
を少なくしようとする試みがなされており、ある程度効果をあげているが、基本的にはセラミックファイバーの加熱収縮率が大きい温度 (1200°C 以上) で使用される限り、セラミックファイバーの耐久性には限界があるであろう。

アルミナ繊維は加熱収縮率が小さいので、1300°C 以上の炉でも使用可能であるが、使用温度が高いためにセ

ラミックファイバーは異なつた問題が生じる。この問題の一つは炉内雰囲気の影響であり、二番目の問題は繊維自体の結晶成長による劣化である。

アルミナ繊維はフェルト (嵩比重 0.1) またはボード (嵩比重 0.18~0.20) の形状で断熱材に用いられ、フェルト、ボードとも従来の耐火物とくらべると非常に多孔質で表面積が大きいものである。また機械的強度も小さいので、アルミナ繊維断熱材に直接熔湯が触れたり、熔融スケールが接触すると、アルミナ繊維は反応および機械的に損傷され全く耐久性がない。鍛造加熱炉や圧延用連続加熱炉でスケールがアルミナ繊維断熱材の表面に付着し、このスケールが熔融する温度まで加熱されると、スケールとアルミナ繊維が反応して収縮を起こし、耐久性がなくなる。この点を改善する目的でアルミナ繊維断熱材の表面に $Al_2O_3-SiO_2$ 系のコーティング材が塗布されているが、熔融スケールに対して耐性があるには至っていない。非熔融スケールに対してはコーティング材を塗布することによつて、表面の機械的強度の改善およびスケールとの反応性を抑え、アルミナ繊維の耐久性を大きくすることが可能である。

アルミナ繊維が長時間加熱されると、ムライトおよび



(a) 1600°C×24h 加熱 (b) 1700°C×4h 加熱
写真 2 アルミナ繊維の結晶成長

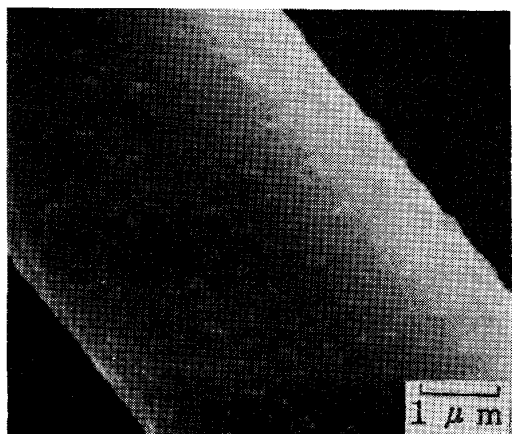


写真 3 連続加熱炉で使用されたアルミナ繊維の結晶成長

α - Al_2O_3 の結晶成長が生じ繊維が脆くなる。この結晶成長は 1500°C 以上になると急速に早くなり、 Al_2O_3 80% のアルミナ繊維を加熱した時の結晶成長の状況は写真2のとおりで、 1600°C 24 h 加熱で 1μ 近い結晶粒径になり、 1700°C では4 h 加熱で数 μ の結晶粒径となる。 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ での結晶成長は比較的小さく、連続加熱炉 (max 1350°C) で約2年間使用された。 Al_2O_3 80% のアルミナ繊維 (アルセン) SEM 写真を写真3に示した。この結晶成長は Al_2O_3 含有量によっても異なり、 Al_2O_3 含有量が多くなると結晶成長速度は早くなる⁸⁾⁹⁾。

アルミナ繊維の結晶粒径が成長するにつれて繊維強度は弱くなり、手で触れても粉化するようになる。アルミナ繊維がクリーンな雰囲気で使用された場合の耐熱性および耐久性は繊維の結晶成長によつて支配され、短時間では最高 1600°C 、長時間では 1500°C が限界使用温度であろう。結晶成長の点からは Al_2O_3 含有量の多いアルミナ繊維の耐熱性、耐久性が大きいともいえない。

3.3 熱伝導率

セラミックファイバー製品もアルミナ繊維製品も空げき率が90%以上もあり、使用温度における熱伝導率は繊維自体の特性値の差は無視してよく、嵩比重による影響が大きい。嵩比重が同じであれば、セラミックファイバーもアルミナ繊維も同等の熱伝導率となるが、セラミックファイバーの場合非繊維質 (ショット) が多いものがあり、ショットが多くなると熱伝導率は大きくなるようである¹⁰⁾。

図3にアルミナ繊維のフェルトとボードの熱伝導率を示した。図3からわかるように嵩比重の小さいフェルトの方が嵩比重の大きいボードよりも熱伝導率は大きい。これは通常の断熱煉瓦と逆であるが、ファイバー製品のように空げき率の大きいものはふく射伝熱による影響が大きくなるため、高温になればなるほど熱伝導率は大きくなり、嵩比重の小さなものほどこの傾向は大きい¹⁰⁾。

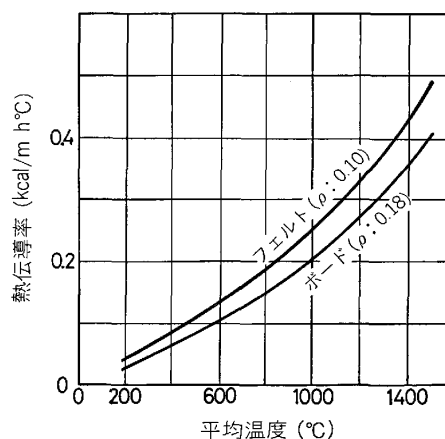


図 3 アルミナ繊維 (デンカアルセン) の熱伝導率

4. 施工方法

ファイバー製品による断熱施工は、鉄皮よりすべてファイバー製品で断熱施工するオールファイバー施工と、既設炉壁の炉内側にさらにファイバー製品を取り付けるベニヤリング施工がある。両者とも施工方法によつて、その性能を発揮し得ないことが多いので、施工方法には十分留意する必要がある。

4.1 既設炉へのベニヤリング

既存の工業炉の炉内壁に、さらにファイバー製品を取り付けて断熱性の向上を図るのが既設炉へのベニヤリングである。既設炉へのベニヤリングは鍛造加熱炉や連続加熱炉にセラミックファイバー製のブロック ($300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 50\text{ mm t}$) を、モルタルで接着する方法が以前から行われているが接着のみでは脱落が多く信頼性に乏しい欠点がある¹¹⁾。脱落が多い原因は、(イ)既設炉の炉壁の表面にはスケールの付着やアンカーれんがの脱落等かなり凹凸があつて接着が十分に行われないうこと。(ロ)セラミックファイバー自体の収縮と劣化によつて脱落に進むことの二点が主要な原因である。

アルミナ繊維を使用すればファイバー自体の収縮、劣化の問題は解決されるが、(イ)項の接着性の問題は解決されない。アルミナ繊維のブロックを接着のみで取り付けることは、側壁の場合は表面状態が良ければ可能であるが、天井の場合は表面状態が相当良くてもやはり脱落しやすい。(イ)、(ロ)の問題を解決したのが窒化珪素製スタッドとアルミナ繊維のステック (フェルトを角柱状に切断したもの) を用いた施工法である (図4)。この方法は炉壁に穴をあけてスタッドをたて、このスタッド間にステックをはさみ込むようにして取り付けるので、スタッドでアルミナ繊維が保持され、天井施工においても信頼性の高い方法である。写真4は連続加熱炉へこの方法で施工した例である。

4.2 オールファイバーライニング

オールファイバーライニングには繊維方向が炉壁と平

行になるレイヤーライニングと、繊維方向が炉壁に垂直になるスタックライニングがある。図5に代表的なオールファイバーライニングの例を示した。図5 (a)は、セラミックファイバーで最も多く用いられるレイヤーライニングで、熱処理炉や焼鈍炉に使用されているが、耐熱金属熱のスタッドが炉内に露出しておりスタッドの耐久性が無いこと、およびセラミックファイバーの収縮や耐風速性の問題から1000°C以下が限界である。図5 (b)は (a)を改善したスタックライニングで、セラミックファイバーのブランケットやフェルトを串刺しにして、スタッドが炉内に露出する欠点を無くし、またセラミックファイバーの収縮によるき裂発生や脱落を防止しようとしたものである。この方法は施工を容易にするた

めセラミックファイバーのブランケットを300mm×300mmのブロックに積層し、このブロックを鉄皮に取り付ける方法も行われている。(b)の方法は繊維が炉壁と垂直になつているため、表面のコーティング材を塗布することも可能で、(a)よりも耐熱性や耐風速性が改善されるが、セラミックファイバー自体の収縮を抑えることができないので層間にすき間が生じて、熱のリークやライニングの脱落を生じる。この方法においても短期間では1200°C、長期間(1年以上)では1100~1150°Cが使用限界温度であろう。

図5 (c)の方法はアルミナ繊維の施工に用いられる方法である。この方法はファイバー自体の耐熱性と合わせて窒化珪素のスタッドを用いることによつて耐熱性が大幅に向上する。ファイバーの構成は低温側よりロックウール、セラミックファイバー、アルミナ繊維が用いられ、炉内温度からその構成厚さが決められる。スタッドは、200×200mm(天井)または200×300mm(側壁)の千鳥に配置され、アルミナ繊維は角柱状のフェルト(ステイック)がスタッド間に圧縮して取り付けられる。炉内表面にはアルミナ繊維の耐風速性や機械的強度改善のため、コーティング材が吹き付け塗布される。この方法によれば雰囲気からの侵食がない場合には1500°Cで使用可能であり、鍛造加熱炉や連続加熱炉では溶融スケ

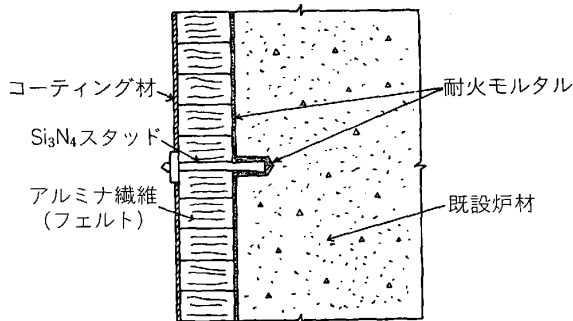


図4 アルミナ繊維によるベニヤリング法

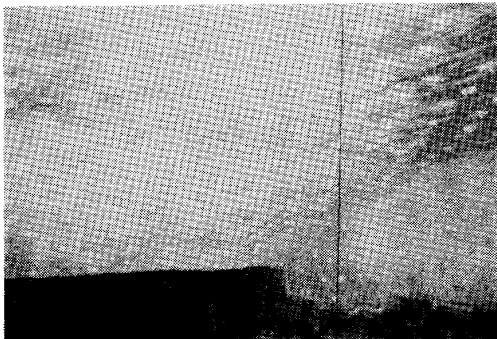


写真4 連続加熱炉へのアルミナ繊維のベニヤリング施工

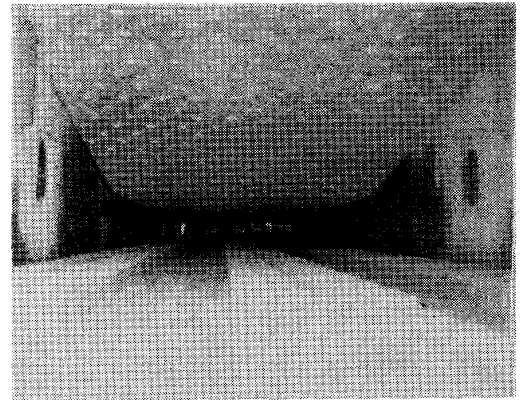
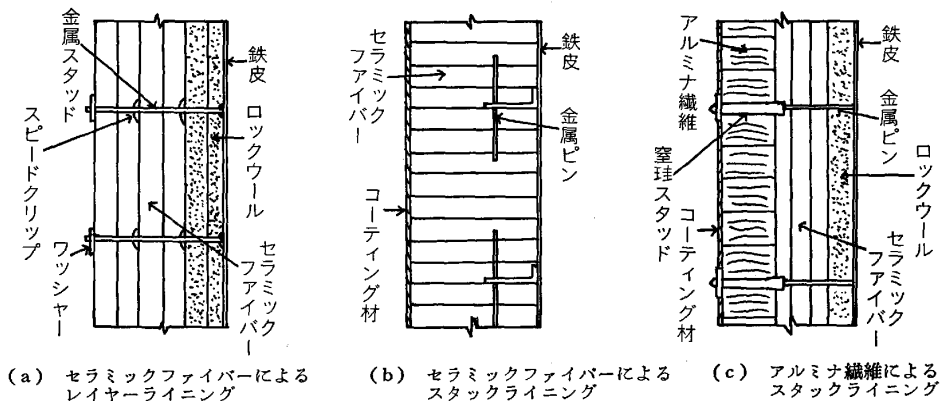


写真5 伸鉄加熱炉天井へのアルミナ繊維によるオールファイバーライニング



(a) セラミックファイバーによるレイヤーライニング (b) セラミックファイバーによるスタックライニング (c) アルミナ繊維によるスタックライニング

図5 セラミックファイバーとアルミナ繊維によるオールファイバーライニング

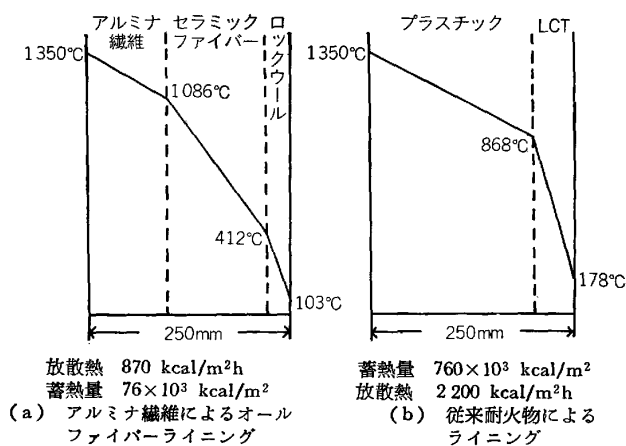


図 6 放散熱と蓄熱量の比較

ールの無い部分において十分使用可能である。写真 5 に伸鉄加熱炉の天井にこの方法でアルミナ繊維を施工した例を示す。

5. アルミナ繊維施工の効果

セラミックファイバーを用いたオールファイバーライニングにおいても、ベニヤリングにおいても断熱性の向上によつて、省エネルギーになることはよく知られている。アルミナ繊維を炉に施工した場合も省エネルギーになることは同じであるが、アルミナ繊維はセラミックファイバーよりも高温の炉に使用されるので、その省エネルギー効果はより大きい。

図 6 は炉内温度 1350°C の炉のライニングをアルミナ繊維を用いたオールファイバーライニングとプラスチックおよび軽量キャストブルで同一厚さに実施した時の例で、オールファイバーライニングでは放散熱が 40% に減少し、蓄熱量は 1/9 に減少する。この例は比較のため同一施工厚さとしており、実際の炉ではプラスチック耐火物の場合施工厚さは 300~400 mm となり、放散熱は減少するが蓄熱量はさらに増加する。

既設の炉にアルミナ繊維をベニヤリング施工した場合も、オールファイバーライニングと同じように放散熱と蓄熱量が減少する。この減少量は炉内温度と既設炉材の

断熱性により異なるが、一般的には放散熱、蓄熱量の 10~20% が減少する。放散熱と蓄熱量の減少に伴つて、排ガス量が減少するので、燃料の低減量は放散熱と蓄熱量の減少分の 2~5 倍となる。

実際にアルミナ繊維をベニヤリング施工した時の燃料の低減量は、その炉の熱効率や操業条件によつて異なるが、非連続の鍛造加熱炉で 20~30%、大型の連続加熱炉では 5% 程度の燃料節減が可能となるようである。

既設炉へのベニヤリングは省エネルギー効果の他、昇温時間短縮による生産性の向上や、既設耐火物の保護による炉材の寿命延長の効果も大きい。

6. 結 び

セラミックファイバーは実用化されて既に 10 年以上の歴史があるが、アルミナ繊維そのものを断熱材として使用することはまだ始まつたばかりである。実炉にアルミナ繊維が施工されて、ようやくその可能性が確認された段階といえよう。アルミナ繊維はセラミックファイバーが使用困難な温度領域の断熱材として、今後さらにメーカーとユーザーの協力により、その発展を期待したい。

文 献

- 1) 特許公報 昭 55-36726
- 2) 公開特許公報 昭 55-76111
- 3) DONALD D. JOHNSON: J. Coated Fabrics, 11 (1981), p. 282
- 4) A.K. DHINGRA: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A294 (1980), p. 411
- 5) 安部康明, 藤村和稔, 堀切尚三: 日本複合材料学会誌, 6 (1980), p. 7
- 6) セラミックファイバーのメーカーカタログおよび I. C. I 社, 電気化学工業カタログより
- 7) 和波達夫: 化学装置, 1983 年 3 月号, p. 39
- 8) A. ESCHNER: Gaswärme international. Heft 7/8 (1981), p. 357
- 9) W.R. SYMES: 同上, p. 371
- 10) 林 国郎, 福井雅男, 西川友三: 窯業協会誌, 89 (1981), p. 403
- 11) 堀尾竹弘, 萩原 武, 松元義文: 工業加熱, 19 (1982) 4, p. 36