

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

アルカリアースシリケートウール
BSSRの特徴
(イソライト工業株式会社)

Characteristics of Alkaline Earth Silicate Wool
Products, ISOWOOL BSSR
(Isolite Insulating Products Co., Ltd.)

堀 場 弘 輝
Koki HORIBA
白 石 安 生
Yasuo SHIRAISHI

上 道 健太郎
Kentaro UEMICHI

品川技報

報文 REPORT

アルカリアースシリケートウール BSSRの特徴 (イソライト工業株式会社)

Characteristics of Alkaline Earth Silicate Wool Products, ISOWOOL BSSR (Isolite Insulating Products Co., Ltd.)

堀 場 弘 輝^{*1}
Koki HORIBA

上 道 健 太 郎^{*2}
Kentaro UEMICHI

白 石 安 生^{*3}
Yasuo SHIRAISHI

要 旨

労働安全衛生法の改正により、リフラクトリーセラミックファイバー(RCF)が改正特定化学物質障害予防規則(特化則)の管理第2類物質に指定されたことから、規制対象外であるアルカリアースシリケートウール(AES)へ切り替えが進んでいる。高温での需要も高まっており、当社でも従来よりも高温グレードの製品を開発した。本報告では、各温度グレードのAESブランケットの比較について述べる。

Abstract

With the amendment of the Industrial Safety and Health Act, in which refractory ceramic fiber (hereinafter abbreviated as “RCF”) is classified as one of the Group-2 substances specified in the Ordinance on Prevention of Hazards due to Specified Chemical Substances, substitution of alkaline earth silicate wool (hereinafter abbreviated as “AES”), which is exempted from the regulations for RCF, has been promoted. In order to satisfy the increasing requirements for AES products applicable at elevated temperatures, AES products with higher temperature grade are being developed. AES products with various temperature grades are compared in this report.

1. 緒言

耐火断熱繊維であるリフラクトリーセラミックファイバー(RCF)は1960年代に工業生産が開始されて以来、耐火断熱用途で広く利用されている。しかし、1988年に国際がん研究機関(IARC)の分類において「グループ2B(発がん性の可能性があ

1. Introduction

Since its industrial production in 1960s, refractory ceramic fiber (RCF), fireproof and thermal insulation fiber material, has been broadly utilized for heat insulation application uses at high temperature industry facilities. However, after categorization into “Group 2B (possibly carcinogenic to humans)” by the

*1 イソライト工業株式会社 技術研究所 主席研究員 Senior Researcher, Reserch and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

*2 イソライト工業株式会社 技術研究所 製品開発室長 General Manager, Reserch and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

*3 イソライト工業株式会社 技術研究所 技術研究所長 General Manager, Reserch and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

る)」とされたことを受け、欧州ではこの対策として1990年代から生体溶解性を示すアルカリアースシリケートウール(AES)の商用化が進み、弊社においても2012年にAES製品である「イソウールBSSR」を上市した。日本国内において、当初はAESの利用は限定的であったものの、2015年11月1日に施行された特化則においてRCFが管理第2類物質に指定されたことを受け、RCF代替品としてAESに対する市場の興味は急速に拡大しており、さらなる高機能化も望まれている。これにより、AESにはRCFと同等の機能が要求されているが、同じグレードの製品でも加熱特性が異なることが分かってきている^{1,2)}。今回、新たに開発した「イソウールBSSR1400」を含むBSSR製品の加熱特性について報告する。

2. 評価方法

Fig.1 に耐火断熱繊維の代表的製品であるブランケットの外観を示す。このようなブランケットを用いショット（繊維製造時に不可避免的に含まれる同成分の非繊維状物質）含有率、繊維径、引張強

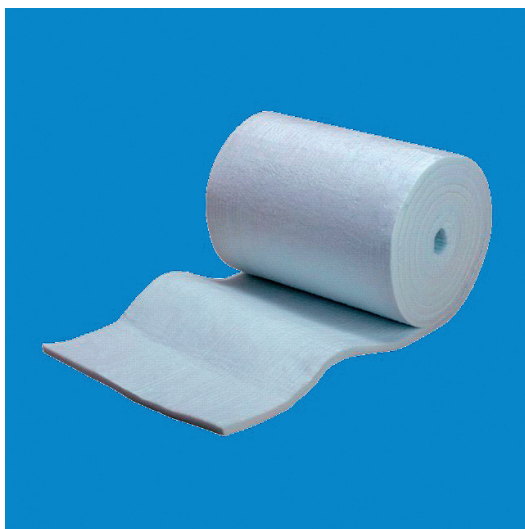


Fig. 1 Exterior appearance of blanket product.

International Agency for Research on Cancer (IARC) in 1988, commercialization of alkaline earth silicate wool (AES) with biological solubility was promoted mainly in Europe in 1990s. Commercial supply of AES products was commenced with brand name “ISOWOOL BSSR” (hereinafter simply referred to as BSSR) in 2012 by the authors' company. At the beginning of its commercial supply in the domestic market in Japan, application of AES products was quite limited. Because of the specification of RCF as one of the Group-2 substances of Specified Chemical Substances under the Ordinance on Prevention of Hazards due to Specified Chemical Substances as of 1st November in 2015, the market for AES products has been rapidly expanding as a substitute material for RCF in association with increasing requirements for higher functionality or performance. Even though, under such a situation, AES products with similar characteristics or performance to those of RCF products are requested, it has been clarified that, when heated up, AES and RCF with similar temperature grades behave differently^{1,2)}. Behavior associated with heat treatment of AES products in which newly developed BSSR1400 is included are compared with RCF products and summarized in this report.

2. Evaluation Methods

The exterior appearance of a typical blanket fireproof and thermal insulation fiber product is shown in Fig. 1. AES or RCF specimens which are cut off from a blanket product are used for evaluating shot content (weight percentage of nonfibrous matter unavoidably contained in fiber product during its production process), average fiber diameter, tensile strength, linear thermal shrinkage associated with heating up and thermal conductivity. Evaluating analyses were conducted in conformity to test method specified in JIS R3311, JIS A1412-1, ISO 10635. In addition, surface conditions of blanket product specimens experiencing heat treatment for thermal shrinkage measurement were observed by SEM.

さ、加熱線収縮率、熱伝導率について評価した。測定はJIS R3311, JIS A1412-1, ISO 10635に規定される試験方法に準拠して行った。また、加熱線収縮率試験後の各種ブランケットから一部を切り出し、SEMにて繊維の表面状態を観察した。

3. 結果

3. 1 品質

Table 1 にBSSR1200, BSSR1300, BSSR1400ブランケットの品質を示す。BSSR1400は、耐熱性を高めるためBSSR1200やBSSR1300よりも繊維径を太くしている。そのため、+212 μm のショット含有率が若干多くなり、熱伝導率がわずかに高い傾向となっている。また、引張強さが若干小さい値となっている。

3. 2 耐熱性

耐熱性の評価方法としては、加熱線収縮率が挙

3. Results of Evaluation

3. 1 Qualities

The physical and chemical properties of AES blanket products, BSSR1200, BSSR1300 and BSSR1400, are summarized in Table 1. Because of its higher temperature grade, the average fiber diameter of BSSR1400 is intentionally thickened than that of BSSR1200 or BSSR1300. For to this reason, BSSR1400 exhibits a little bigger +212 μm shot content as well as slightly higher thermal conductivity than the other two products. In addition, the tensile strength of BSSR1400 is lowered a little.

3. 2 Thermal durability

Thermal shrinkage is listed as one of the properties for evaluating thermal durability of a fiber product. For instance, the temperature grade of a fiber product is specified in accordance with its linear thermal shrinkage in EN1094 standard, in which, in the case of blanket products, the heating temperature at which thermal shrinkage of fiber products do

Table 1 Comparison of properties of BSSR blanket products

Properties		BSSR1200	BSSR1300	BSSR1400
Temperature grade / °C		1200	1300	1400
Bulk density / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		128	128	128
Shot content (+212 μm) / mass%		8	6	16
Average fiber diameter / μm		2.8	3.3	4.3
Fiber true density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		2.6	2.4	2.4
Tensile strength / kPa		120	110	90
Linear shrinkage / %	at 1100 °C×24 h	0.6	1.8	2.1
	at 1200 °C×24 h	2.6	2.7	1.9
	at 1300 °C×24 h	20.9	3.3	1.9
	at 1400 °C×24 h	-	9.5	2.8
Thermal conductivity / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ *calculated value	200 °C	0.05	-	-
	400 °C	0.10	0.06	0.11
	600 °C	0.18	0.14	0.19
	800 °C*	0.28	0.24	0.30
	1000 °C*	-	0.35	0.44
Chemical composition / mass%	SiO_2	73	77	77
	$\text{CaO}+\text{MgO}$	22	20	19
	Others	5	3	4

げられる。例えば、EN1094規格では加熱線収縮率により、温度グレードの分類がなされており、ブランケットの場合、24時間保持したときの加熱線収縮率が4%を超えない温度と定義されている。

Fig.2にBSSR1200, BSSR1300, BSSR1400ブランケットおよび比較としてRCFであるイソウール1400ブランケットの各保持温度における加熱線収縮率を示す。

BSSRのようなAESブランケットでは、それぞれの温度グレードを超えると急激な収縮が確認される。RCFブランケットでも急激な収縮が確認できるが、同グレードのAESよりも高い温度で発生していることが分かる。RCFを同グレードのAESに変更する際は、両者の特性の違いに注意を払う必要がある。

また、ブランケットを加熱した際の収縮は、非晶質繊維の結晶化による体積収縮、繊維の軟化によるたわみや繊維同士の焼結が影響していることが報告されている³⁾。AESブランケットにおいても同様に、1100℃以下での収縮は結晶化による繊維の体積変化、1100℃を超えると繊維の軟化によるたわみや繊維同士の焼結の影響が大きくなると考えられる。

not exceed 4 % after holding at a certain temperature for 24 hours is defined as its durable temperature.

The thermal shrinkage of three AES blanket products, BSSR1200, BSSR1300 and BSSR1400 were compared with RCF blanket product, Isowool1400 after holding at various temperatures for 24 hours and are shown in Fig.2. It is obvious that, when the heating temperature exceeds their temperature grade, the thermal shrinkage of AES products (BSSR) is rapidly increased. Even though the RCF product similarly exhibits rapid increase in thermal shrinkage, such increase takes place at higher temperature than its temperature grade. When substitution of AES for RCF is intended, it is necessary to take into account the difference in thermal shrinkage behavior between these two fiber products.

It has been reported that blanket product thermal shrinkage associated with heating up is influenced by volumetric shrinkage induced by crystallization of amorphous fiber, flexure caused by softening of fibers, or sintering between element fibers³⁾. It is inferred that, under 1100 °C, thermal shrinkage of AES products is influenced by volumetric shrinkage induced by crystallization of amorphous fiber but, over 1100 °C, it is influenced by flexure caused by softening of fibers or sintering between element fibers.

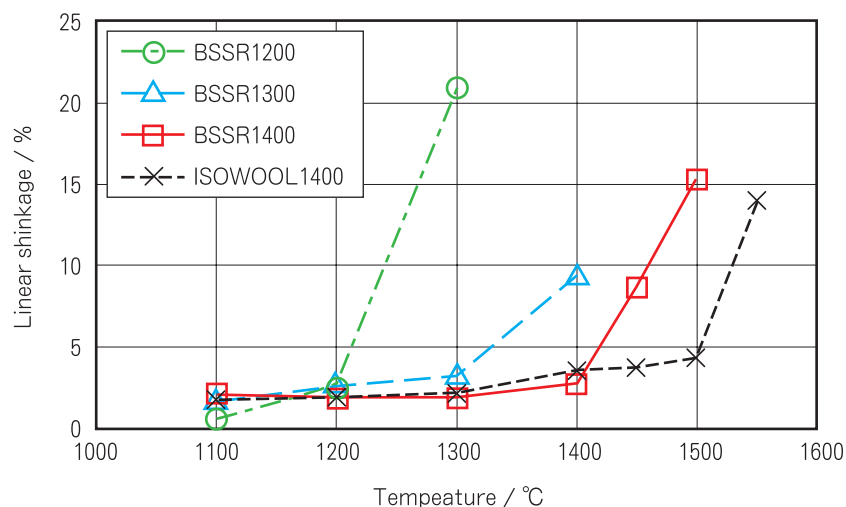


Fig. 2 Comparison of linear thermal shrinkage after holding at various temperatures for 24 h.

Table 2 Detected mineral components in heat treated AES and RCF

	BSSR1200	BSSR1300	BSSR1400	ISOWOOL1400
Unheated	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Amorphous
1100 °C	Cristobalite Wollastonite Diopside	Cristobalite Clinoenstatite	Cristobalite Protoenstatite Enstatite	Mullite Zirconium Oxide
1200 °C	Cristobalite Wollastonite Diopside	Cristobalite Clinoenstatite	Cristobalite Protoenstatite	Mullite Zirconium Oxide
1300 °C		Cristobalite Clinoenstatite	Cristobalite Protoenstatite Clinoenstatite	Mullite Cristobalite Zirconium Oxide
1400 °C			Cristobalite Protoenstatite Clinoenstatite	Mullite Cristobalite Zirconium Oxide

Table 2 に各加熱温度で24時間保持したときの鉱物組成を示す。BSSR1200では主結晶がクリストバライト ($\rho = 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) とワラストナイト ($\rho = 2.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) であるのに対し、BSSR1300, BSSR1400では主結晶がクリストバライトとクリノエンスタタイトやプロトエンスタタイト ($\rho = 3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) である。このため、1100℃以下ではBSSR1200の体積収縮が小さくなり、BSSR1300やBSSR1400よりも加熱線収縮率が小さくなる。

次に、加熱前後における繊維の表面状態を確認した。Fig.3 に1100～1500℃で24時間保持した後の各BSSRとイソウール1400の繊維表面SEM画像を示す。各BSSRでは、加熱温度1100～1200℃で繊維表面に凹凸が観察され、これらの凹凸は温度が高くなるにつれて大きくなった。加熱温度1200～1400℃になると繊維同士の焼結が確認された。これは温度グレードが低いものほど低温から確認された。一方、イソウール1400は加熱温度を1500℃まで上げることで繊維表面の凹凸を確認したが、繊維同士の焼結は確認できなかった。以上より、繊維同士の焼結が生じる温度を高くすることは、耐熱性向上の要因の一つとなっていると考えられる。

Table 2 shows the mineral components detected in AES and RCF specimens which were kept at various temperatures for 24 hours. Cristobalite ($\rho = 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) and wollastonite ($\rho = 2.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) were crystallized as primary crystal in BSSR1200. While, in addition to cristobalite, clinoenstatite and protoenstatite ($\rho = 3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) were crystallized as primary crystal in BSSR1300 and BSSR1400. Because of the difference in crystallized primary crystals, the volumetric shrinkage of BSSR1200 was smaller in association with smaller linear thermal shrinkage than that of BSSR1300 and BSSR1400 under 1100 °C.

The surface conditions of fiber products were observed with SEM before and after heat treatment. The microstructures of AES and RCF after heating at various temperatures ranging from 1100 °C to 1500 °C for 24 hours are compared with those of unheated fiber products in Fig. 3. Irregularities on the element fiber surface of each BSSR product were observed after heating and, in accordance with the increase in heating temperature, such irregularities became more pronounced. At 1200 °C–1400 °C, sintering between element fibers was observed with the tendency for the sintering reaction in the fiber products with lower temperature grade to take place more easily at low temperature. Even though irregularities were observed on element fibers of Isowool1400 (RCF) by raising

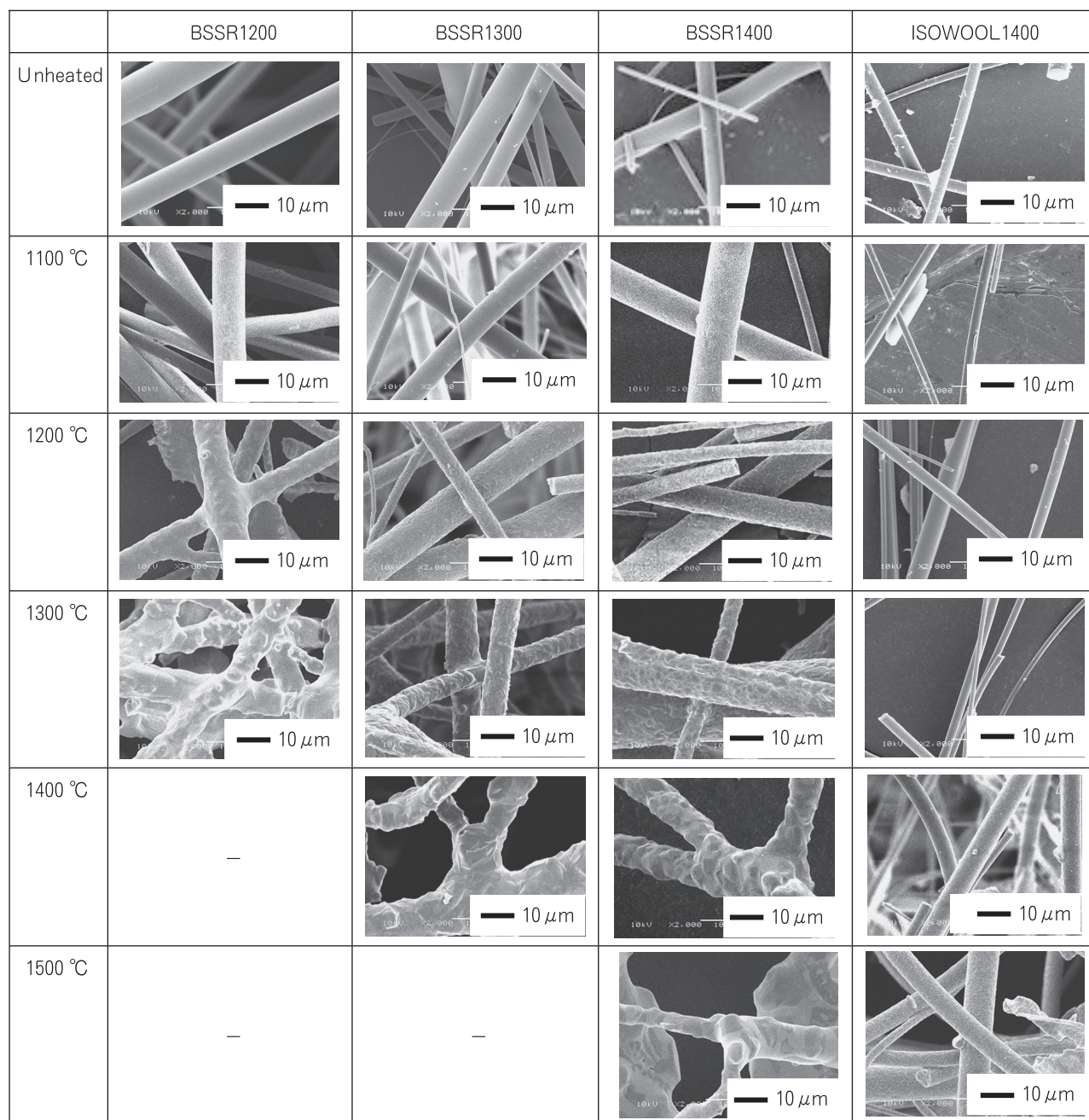


Fig. 3 Microstructures of AES and RCF.

4. まとめ

- ・ 1100℃ 以下での加熱線収縮率は、BSSR1200がBSSR1300, BSSR1400より小さい
- ・ 1200～1300℃での加熱線収縮率は、BSSR1400がBSSR1300より小さいが、熱伝導率はBSSR1400の方が大きい

the heating temperature to 1500 °C, no sintering between element fibers was recognized. It is inferred with such microstructure observation results that elevation of temperature to the point at which a sintering reaction takes place between element fibers is one of the factors for improving thermal durability of fiber products.

4. Conclusion

- ・ When comparing linear thermal shrinkage

- ・ BSSRはRCFと比較すると温度グレードを超えた加熱に対しては弱いため、使用上注意する必要がある

under 1100 °C, BSSR1200 exhibits a lower value than BSSR1300 or BSSR1400.

- ・ At 1200 °C – 1300 °C, BSSR1400 exhibits less linear thermal shrinkage than BSSR1300. In addition, the thermal conductivity of BSSR1400 is higher than that of BSSR1300.
- ・ Since, in comparison with RCF, BSSR (AES) tends to be easily deteriorated by heat treatment at higher temperatures than its temperature grade, such weakness needs to be taken into account for its application.

References

- 1) K. Uemichi, K. Horiba and H. Sumimura : Taikabutsu, **68** [5] 192–197 (2016).
- 2) Y. Kishigawa, Y. Shiraishi and T. Hashimoto : Taikabutsu, **72** [5] 212–216 (2020).
- 3) T. Ootsuka, K. Hamano, M. Kurano and K. Sonobe : Taikabutsu, **48** [9] 456–466 (1996).