

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

ファイバーマックス1600SFの紹介

Introduction to AF Product, “FIBERMAX 1600SF”

岸 川 雄 祐
Yusuke KISHIGAWA

寺 田 浩 之
Hiroyuki TERADA

根 本 孝 司
Takashi NEMOTO



ファイバーマックス1600SFの紹介 (イソライト工業株式会社)

Introduction to AF Product, "FIBERMAX 1600SF" (Isolite Insulating Products Co., Ltd.)

岸 川 雄 祐^{*1}
Yusuke KISHIGAWA

根 本 孝 司^{*2}
Takashi NEMOTO

寺 田 浩 之^{*3}
Hiroyuki TERADA

要 旨

セラミックファイバーは、省エネルギー、CO₂排出削減など地球環境保護にとって欠くことのできない製品であり、今後益々需要が高まると予想する。一方、製造する過程において副次的に生成する非繊維状粒子は脱落によって鋼板疵の原因となるため、非繊維状粒子の低減技術が求められる。本報では、非繊維状粒子を低減したファイバーマックス1600SFについて紹介する。

Abstract

Since ceramic fiber products are essential for global environment protection application uses such as energy saving or reduction of CO₂ gas emission, it is prospected that demand will increase more and more. When nonfibrous particles (shots), which are subordinately generated in the fiberization process of ceramic fiber, drop off from fiber blanket products, they cause surface defects on steel plates processed in surface treatment facilities. In order to prevent such problems, minimization of shot content in fiber blanket products is required. In this article, a new AF product, "FIBERMAX 1600SF", with markedly reduced shot content is introduced.

1. はじめに

リフラクトリーセラミックファイバー(RCF)は人造鉱物繊維の中でも高温での安定性と高い断熱性能から、アスベストの代替品として耐火断熱用途で広く利用されている。

RCFの安全性については、早くから検討が行われ、1988年に国際がん研究機関(IARC)によって「人に対する発がんの可能性がある」として、グループ2Bに指定された。日本においても2015年に労働安全衛生法の改正によりRCFは特定化学物質障害予防規則の管理第2物質に指定され、使用時の管理の強化が必要となった。

このような中で、規制対象外のアルカリアースシリケート(AES)ウールやアルミナファイバー(AF)への切替が進

1. Introduction

Due to its stability at elevated temperatures, as well as superior thermal insulation efficiency among various kinds of artificial mineral fibers, refractory ceramic fiber (hereinafter referred to as RCF) is broadly applied in fire-resisting insulation application uses as a substitute material for asbestos.

The safety of RCF has been investigated from early, and RCF was categorized as Group 2B (possible carcinogenic agent) in the classification of International Agency for Research on Cancer (IARC) in 1988. In Japan, RCF was classified as

^{*1} イソライト工業株式会社 神崎技術研究所 主任研究員 Chief Researcher, Kozaki Research and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

^{*2} イソライト工業株式会社 神崎技術研究所 技術開発室長 General Manager, Kozaki Research and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

^{*3} イソライト工業株式会社 神崎技術研究所 神崎技術研究所長 General Manager, Kozaki Research and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

んできた。このうち、AESウールについて、従来はRCFと比べ耐熱性が低かったが、最近では温度グレードが1400℃のものが開発された。弊社でも「イソウールBSSR」シリーズとして販売されており、その特性について過去に報告した¹⁾。

一方で、アルミナやムライトの鉱物組成を持つAFはRCFではカバーできない高温域での断熱材や自動車関連のシール材、複合材料に使用されており、弊社では「ファイバーマックス1600」を製造、販売している。今回、新たに非繊維状粒子(ショット)を低減した「ファイバーマックス1600SF」を上市した。これらの繊維の特性について製造方法を比較しながら紹介する。

2. 製造方法

RCFやAESの製法には高純度のカオリン、ワラストナイト等の天然原料やアルミナ、珪砂などの原料を電気炉にて、約2000℃まで昇温、溶融し、融液を一定の細流として連続的に流出させながら高速の空気流で引き伸ばして繊維化する方法、高速回転するローターに融液を落として遠心力によって繊維化する方法がある。前者を「ブローイング法」、後者を「スピニング法」と呼びそれらを総称して熔融繊維化法という。Fig.1とFig.2に2つの製法の概略を示す。繊維は熔融物が細粒化されていく過程で生成される。熔融物は適当な粘性を有していることが望ましいが、RCFやAESといった組成では粘度の温度係数が大きく、適当な粘度である温度範囲が狭く、細粒化された熔融物の一部は繊維にならずにショットとなる。ショットの形状は真球状から勾玉状のものまでもあり、大きさも数十μmから数百μmまで様々な大きさがある。これらのショットは繊維と比べ容積割合が極めて小さいことから、断熱性や強度にほとんど寄与しないため、断熱材としての特性悪化の要因となる²⁾。

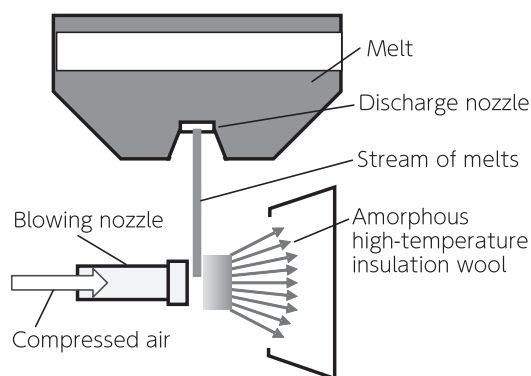


Fig. 1 Schematic diagram of fiberization process by blowing method.

second category of specified chemical substances in the Ordinance on “Prevention of Dangers Due to Specified Chemical Substances” in the amendment of Industrial Safety and Health Act in 2015, associated with obligatory requirements to take necessary measures for preventing dangers or health impairment of workers from RCF products.

Under such circumstances, RCF products have been gradually substituted for with alkaline earth silicate (hereinafter referred to as AES) wool or alumina fiber (hereinafter referred to as AF) products, both of which are exempt from the regulations. In the past, the heat resistance of AES was inferior to that of RCF. Recently, AES with 1400℃ heat resistance was developed and has been provided by our company under series brand name “ISOWOOL BSSR”. The characteristics were previously reported¹⁾.

AF products composed of mineral components of alumina and/or mullite are applied as thermal insulators, automotive sealing materials or composite materials, all of which are used at highly elevated temperatures where RCF is hardly adoptable. Our company is manufacturing and providing such AF products under the “FIBERMAX 1600” brand name. This time, a new AF product, “FIBERMAX 1600SF”, in which the content of nonfibrous particles (shots) has been minimized, is being placed on the market. The characteristics of the new AF product, “FIBERMAX 1600SF”, are introduced in this article while comparative reviewing the production process of ceramic fiber products.

2. Production Process

The blowing method and spinning method, which are collectively called the melt fiberization process, are applied for fiberization of RCF or AES products. In the blowing method, a mixture of high-purity natural raw materials such as kaolin or wollastonite are heated-up to roughly 2000℃ and melted in an electric furnace along with other raw materials such as alumina and/or silica sand, and a continuously outflowed slimline stream of melt is stretched-out into thin amorphous fiber by high-velocity air flow. In the spinning method, a similar kind of melt is discharged

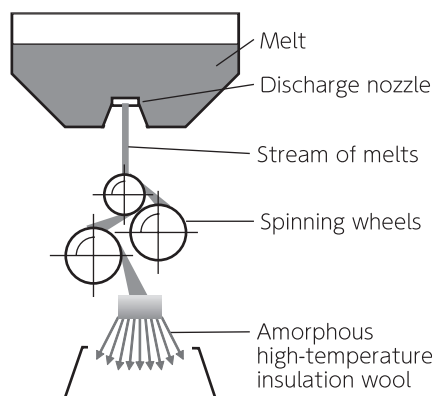


Fig. 2 Schematic diagram of fiberization process by spinning method.

また、ブランケット表面のショットが落下することで異物混入の原因となる。

一方でAFにおいては、その組成から熔融温度が高く、さらに SiO_2 のようなガラス形成酸化物成分が少なく、熔融繊維化法による繊維化が困難であるため、「前駆体法」と呼ばれる方法で繊維化される³⁾。Fig.3に前駆体法の概略を示す。

前駆体法では、アルミナ源としては塩化アルミニウム、オキシ酢酸アルミニウム等のアルミニウム塩が用いられる。シリカ源としてはコロイダルシリカやシロキサン化合物等が用いられる。さらに粘度調整剤として有機重合体を加えた混合溶液を減圧化で濃縮することにより紡糸液を作製する。続いて、この液を繊維化に適した粘度に調整後、一定の温度及び湿度に制御された室内で前駆体（無機ポリマー）として紡糸し、前駆体繊維とする。このように、前駆体法では粘度調整剤によって粘度を適当な範囲に調整できることから、繊維化時に発生するショットの量は熔融繊維化法と比べ少なくなる。これらの前駆体繊維を積層した後に、ニードリングを施すことでブランケットとする。その後、加熱炉にて $900\sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成し、水分、有機物を取り除き、結晶化させて繊維を得る。この結晶化工程で前駆体

onto high-speed spinning wheels as slimline stream, which is stretched-out into thin amorphous fiber by centrifugal force. Schematic diagrams of fiberization in the blowing and spinning methods are illustrated in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. In both fiberization methods, fiber products are manufactured by stretching out slimline stream of melt of which, the viscosity is secured within an appropriated range for smooth fiberization. However, since, the viscosity of the melt with RCF or AES compositions is sensitive and dependent on temperature, the temperature range for appropriate viscosity is quite narrow, part of the melt stream is not properly stretched out to fiber product but fragmented to nonfibrous particles (shots). The shape of the shots is various from perfect spherical particle to crescent or comma-shaped beads associated with their size ranging from several tens to several hundreds μm (micrometers). Since, in comparison with fibrous shape, the volumetric fraction of these shots is too small to contribute to thermal insulation efficiency or mechanical strength of the fiber product, their existence causes deterioration of thermal insulation properties²⁾. In addition, when shots in fiber blanket product drop off in the production line of certain manufactured goods, they contaminate the goods as alien objects.

Since melt with AF compositions is characterized by a much higher melting point as well as small amount of glass forming oxide components such as SiO_2 , fiberization is not usually carried out by the melt fiberization process. Instead, fiberization of AF fiber products is performed by the precursor method³⁾. The schematic diagram is shown in Fig. 3.

In the precursor fiberization method, aluminum

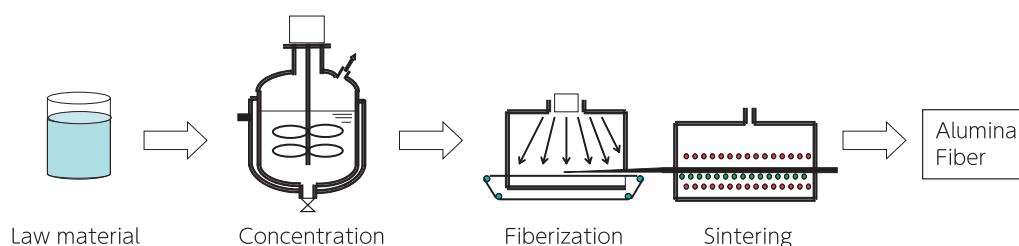


Fig. 3 Schematic diagram of fiberization process by precursor method.

繊維は γ アルミナ、 δ アルミナ、 θ アルミナ等の中間アルミナの結晶構造を経て、最終的にコランダムやムライトの多結晶質繊維に転移する。1400~1600℃の高温で使用するAFは焼成工程で最終結晶相の結晶化率が50~80%となるように加熱条件が調整される。一方、耐熱性がそこまで必要とされていない繊維強化複合材用や繊維強度が要求される場合には、中間アルミナを主結晶相として持つように調整される。

繊維化工程には細いノズルから紡糸液を押し出す「メルトブロー法」や、遠心力により紡糸液を吐出する「延伸法」などがある。今回紹介する「ファイバーマックス1600SF」はこれらの製造法を最適化することによりショットの低減を図っている。

3. 評価方法

Fig.4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。ファイバーマックス1600SFブランケットとファイバーマックス1600ブランケットについてショット含有率、引張強さ、加熱線収縮率、熱伝導率を評価した。測定はJIS R3311, ISO 10635, JIS R2616に規定される試験方法に準拠して行った。

4. 結果

4.1 品質特性

Table 1にファイバーマックス1600SFブランケットとファイバーマックス1600ブランケットの品質特性を示す。

ファイバーマックス1600SFブランケットは45 μ m ONのショット含有率が0.7%と従来のファイバーマック

chloride and/or aluminum salts such as oxyacetate aluminum are used as the alumina source. As the silica source, colloidal silica and/or siloxane compounds are used. Mixed solution of these raw materials, into which organic polymer is admixed as viscosity modifier, is condensed under reduced pressure atmosphere in order to prepare the spinning solution. After fine adjustment of the spinning solution viscosity making it suitable for fiberization, a precursor (inorganic polymer) is fabricated as a fiber form precursor in a room with the interior temperature and moisture properly controlled. Since spinning solution viscosity can be appropriately adjusted by admixing viscosity modifier, the amount of shots generated in the fiberization process is markedly lowered in comparison with the melt fiberization process. By applying a needling arrangement on the laminated fiber form precursors, a blanket product is prepared. The needled blanket product is fired at 900-1300℃ in a reheating furnace to remove moisture and organic components as well as to crystallize the fiber body. In the firing treatment, the fiber form precursor is transformed, via crystal structure of intermediate alumina such as γ -alumina, δ -alumina or θ -alumina, finally to polycrystalline fiber composed of corundum or mullite. The firing conditions for AF products which are applied at high temperatures of 1400-1600℃ are adjusted so that the crystallization ratio of the final crystal phases is secured to be 50-80%. As for fiber products which are applied for fiber-reinforced composite materials for which extremely high heat resistance is not required or for other application uses which require strong mechanical strength, the firing conditions are adjusted so that majority of the fiber crystal phases are occupied with intermediate alumina's.

For the fiberization process in the precursor method, the "melt blowing method", in which fiber form precursor is extruded from fine diameter nozzles and the "spinning method", in which discharged fiber form precursor is stretched out by centrifugal force are applied. Shot content in "FIBERMAX 1600SF" is minimized by optimizing the manufacturing procedures in the precursor fiberization method.



Fig. 4 Exterior appearance of blanket product.

Table 1 Comparison of properties of FIBERMAX1600 blanket products

Properties		1600SF	1600
Bulk density / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		130	130
Shot content / mass%	212 μmON	0.0	0.0
	45 μmON	0.7	5.7
Linear shrinkage / %	at 1300 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$	0.3	0.4
	at 1400 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$	0.9	0.7
	at 1500 $^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$	1.2	1.0
Thermal conductivity / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	600 $^{\circ}\text{C}$	0.15	0.15
	800 $^{\circ}\text{C}$	0.21	0.22
	1000 $^{\circ}\text{C}$	0.30	0.31
Chemical composition / mass%	Al_2O_3	72	72
	SiO_2	28	28
Tensile strength / kPa		103	76

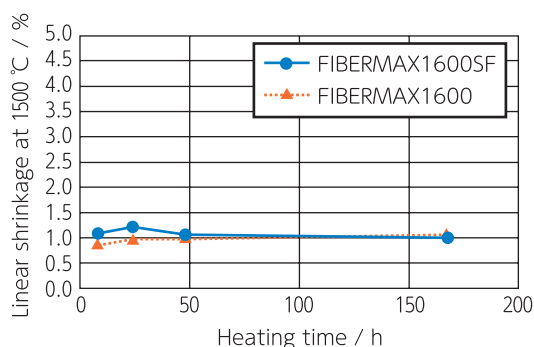


Fig. 5 Comparison of linear shrinkage after holding at various time at 1500 $^{\circ}\text{C}$.

ス1600ブランケットと比べて低く、優れた低ショット含有率を示した。また、引張強さについても繊維量が増えたことにより、従来品比で約30%の向上効果が得られた。熱伝導率は従来品と同等であった。

4. 2 耐熱性

ファイバーマックス1600SFブランケットとファイバーマックス1600ブランケットを1500 $^{\circ}\text{C}$ で長時間加熱した際の収縮率の変化をFig.5に示す。加熱時間が168時間まではファイバーマックス1600SFブランケットとファイバーマックス1600ブランケットに差はなく同等の耐熱性を有していることを確認した。

3. Evaluation Methods

The exterior appearance of fiber blanket, the core product of fire-resistant thermal insulation fiber, is shown in Fig. 4. The shot content, tensile strength, linear shrinkage during heating treatment and thermal conductivity of “FIBERMAX 1600SF” and “FIBERMAX 1600” blanket products, were evaluated in accordance with JIS R3311 (Ceramic fiber blanket), ISO 10635 (Methods of test for ceramic fiber products) and JIS R2616 (Testing method for thermal conductivity of insulating fire bricks).

4. Evaluation Results

4. 1 Physical and chemical properties

The physical and chemical properties of “FIBERMAX 1600SF” and “FIBERMAX 1600” are comparatively shown in Table 1. In comparison with “FIBERMAX 1600” blanket, the shot content in “FIBERMAX 1600SF” is markedly lowered to 0.7 % in 45 μmON shot content. Due to the increase of fiber component in the blanket, the tensile strength of “FIBERMAX 1600SF” was increased by roughly 30 % that of conventional “FIBERMAX 1600”. “FIBERMAX 1600SF” and “FIBERMAX 1600” blanket products exhibit almost equal thermal conductivity.

4. 2 Fire resistance

The thermal shrinkage behaviors of “FIBERMAX 1600SF” and “FIBERMAX 1600” blanket were evaluated by heating at 1500 $^{\circ}\text{C}$ for a long period. As shown in Fig.5, no significant differences in thermal shrinkage behavior are observed between “FIBERMAX 1600SF” and “FIBERMAX 1600” blanket up to 168 hours' heating, which means that both blanket products exhibit equivalent fire resistance.

5. Conclusion

The characteristics of new AF product, “FIBERMAX 1600SF”, which has been placed on the market recently are reviewed in this article.

In comparison with a conventional AF product, “FIBERMAX 1600” and “FIBERMAX 1600SF” are characterized by lessened shot content as well

5. まとめ

今回新たに上市したファイバーマックス1600SFブランケットについて紹介した。

ファイバーマックス1600SFブランケットは従来のファイバーマックス1600ブランケットと比較して、同等の加熱線収縮率、熱伝導率を有しつつ、ショット含有率、引張強さに優れた特性が得られた。これらの特性から、鋼板の表面処理工程などの異物混入を嫌う分野への適用が可能と考える。

現在は、ファイバーマックス1600SFを利用したブロックや成形体の開発、より安全性を考慮し、吸入繊維 (WHO ファイバー) を含まない繊維の開発を進行中である。

as higher tensile strength along with equivalent levels of linear shrinkage in heat treatment and thermal conductivity. It is expected that new AF product, "FIBERMAX 1600SF", will be applicable for surface treatment facilities of steel plates where contamination with alien matters should be avoided.

At present, block products and shaped bodies in which "FIBERMAX 1600SF" has been applied are under development. At the same time, new fiber products which do not contain inhalant fiber (WHO fiber) are also under development in view of health issues.

References

- 1) K. Horiba, K. Uemichi and Y. Shiraishi: Shinagawa Technical Report, **64**, 63-69 (2021).
- 2) Edited by "Ceramic fiber and thermal insulation" committee: "Ceramic fibers and their thermal insulation applications" (2008) pp.9-62.
- 3) M. Fujii: Journal of Fiber Science and Technology, **64** 6-11 (2008).