

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

BSSRボード・成形品の紹介 (イソライト工業株式会社)

Introduction of Board and Vacuum Formed
Shapes of AES Wool
(Isolite Insulating Products Co., Ltd.)

富 田 恭 平
Kyohei TOMITA

上 道 健太郎
Kentaro UEMICHI

鈴 木 秀 尚
Hidenao SUZUKI



BSSRボード・成形品の紹介 (イソライト工業株式会社)

Introduction of Board and Vacuum Formed Shapes of AES Wool (Isolite Insulating Products Co., Ltd.)

富 田 恭 平^{*1}
Kyohei TOMITA

上 道 健 太 郎^{*2}
Kentaro UEMICHI

鈴 木 秀 尚^{*3}
Hidenao SUZUKI

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(以下RCFと略す)が改正特定化学物質障害予防規則(以下特化則と略す)の管理第2類物質に指定された、いわゆるRCF規制により、規制対象外であるアルカリアースシリケートウール(以下AESと略す)へ切り替えが進んでいる。

本報では、当社AES「イソウールBSSR」からなる製品群の中から、BSSRボード・成形品の品質及び用途について紹介する。一部製品では発売当初から原料構成を変更することで品質改良を実施しており、より一層健康安全性の高い製品の提供に努めている。

Abstract

Refractory ceramic fiber (RCF) has been classified as specified chemical substances (second category) in an amended ordinance in "Prevention of Hazards Due to Specified Chemical Substances", in the RCF regulations. For this reason, the substitution of alkaline earth silicate wool (AES), which is exempt from the regulations, for RCF has been proceeding.

From among the authors' company's BSSR products the brand names of AES, BSSR board and BSSR vacuum formed shapes are introduced in this article, touching on their characteristics and applications. By modifying raw material compositions, some BSSR products have been improved so as to secure better health safety.

1. 緒言

セラミックファイバーは人造鉱物繊維の中でも高温耐熱性に優れる高温断熱ウールの総称である。高温断熱ウールはRCF、アルミナファイバー(以下AFと略す)、AES等から構成されるが、その中でもRCFは非晶質繊維に分類され、

1. Introduction

Among artificial mineral fibrous materials, high temperature insulation wools with superior heat resistance are collectively called ceramic fiber. High temperature insulation wools are comprised of refractory ceramic fiber (RCF), alumina fiber (AF), alkaline earth silicate wool (AES) and so on. Among

^{*1} イソライト工業株式会社 技術研究所 技術開発室 研究員 Researcher, Technical Development Section, Research 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 技術開発室 室長 General Manager, Technical Development Section, Research 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 所長 Executive Officer, Research and Development Center, Isolite Insulating Products Co., Ltd.

1000℃を超える環境で利用できることから、アスベストの代替品として鉄鋼、金属、工業炉の耐火断熱材として用いられてきた。

RCFの安全性については早くから評価が進められ、1988年には国際がん研究機関(以下IARCと略す)によって、発がん性区分2B(発がん性がある可能性がある)に指定された。日本においても2015年に労働安全衛生法が改正されRCFは特化則の管理第2類物質に指定され、製造及び取り扱い作業に際して次のように管理の強化・対応が必要となった。1)RCF使用の通知義務、2)作業環境測定、3)特別管理物質としての措置、4)作業主任者の選任、5)特殊健康診断、等。

このような中で規制対象外のAFやAESへの切り替えが進んできた¹⁾。しかしながら、AFについては、より高温域で使用可能かつ従来から使用実績が豊富にあるものの非常に高価である、AESについてはRCFと比べて過昇温環境下で急激な結晶化が進行して大きく収縮してしまう²⁾、といった懸念点があり、RCFからの完全な切り替えには至っていない現状である。

以上の状況を受けて、RCFと同等の機能とするべく、AES製品の開発、改良が進められてきた。

本報では、当社AESからなる製品群の中から、BSSRボード・成形品について次項より紹介する。

2. BSSRボード・成形品

セラミックファイバーのボード及び成形品は、セラミックファイバークラックをバインダーと共に水に分散させ、金型上に脱水吸引成形して乾燥したもので、軽量でありながらも硬く自立性に優れている。また、成形金型によって板状のボードの他、円筒状やコーン状など、用途によって多様な形状に成形することが可能である(Fig.1)。本項では代表としてボードについて説明するが、各形状の成形品についても、材質は同一であることからボードと同様の特徴をもつと言える。

当社のイソワールBSSRのラインナップには、温度グレードごとにBSSR1200、BSSR1300、BSSR1400がある。

them, RCF which is classified an amorphous fibrous material and applicable at high temperature of over 1000℃, has been used as a substitute insulation material for asbestos in the steel, non-ferrous metallic and industrial furnaces industries.

The safety of RCF was evaluated earlier on. In 1988, RCF was categorized as "Group 2B" (possible carcinogenic agent) in the International Agency for Research on Cancer (IARC) classification. In Japan, RCF was classified as specified chemical substances (second category) in an amended Ordinance in "Prevention of Hazards Due to Specified Chemical Substances" in 2015, in association with the fortification of the following obligatory managements of the manufacturing and handling of RCF ;

(1) Duty of notification on manufacturing/handling of RCF, (2) Working environment measurement, (3) Required measures for Specified Chemical Substances, (4) Appointment of operation chief, (5) Special health examination, and so on.

Under such circumstances, AF or AES which are exempt from the regulations have been used as substitutes for RCF¹⁾. Because of the quite expensive price of AF products, which attain good practical application results with applicability at higher elevated temperatures, as well as because of concerns for thermal behavior of AES which, due to rapid crystallization by excessive temperature rise, can exhibit marked shrinkage²⁾, complete replacement from RCF to these fibrous materials is still unfinished.

Under such circumstances, further development and improvement of AES products have been carried out so as to achieve similar performance to that of RCF. Among various AES products manufactured by the authors' company, BSSR board and its vacuum formed products are introduced in this article.

2. BSSR Board and Vacuum Formed Shapes

Board and vacuum formed shapes made of ceramic fiber are fabricated by vacuum forming of a mixture in which ceramic fiber bulk is dispersed in water along with binder into a forming mold, during which dehydration by sucking is performed. Afterwards, demolded BSSR products are completely dried. Such vacuum formed products are characterized by a self-supporting property with light weight and sufficient hardness. As shown in Fig. 1, in accordance with application purposes, various shapes of BSSR

BSSRボードについてもそれぞれ原料ファイバーに対応してBSSR1200ボード, BSSR1200HDボード(高密度品), BSSR1300ASボード, BSSR1400ボードをラインナップしている。1300℃グレードについては, 以前販売していたBSSR1300ボードからの改良製品「BSSR1300ASボード」として, 2021年より販売を開始した。

2. 1 各ボードの品質

Table 1に当社BSSRボード, RCFボードの品質表の比較を, Fig.2に各保持温度における加熱線収縮率を示す。かさ

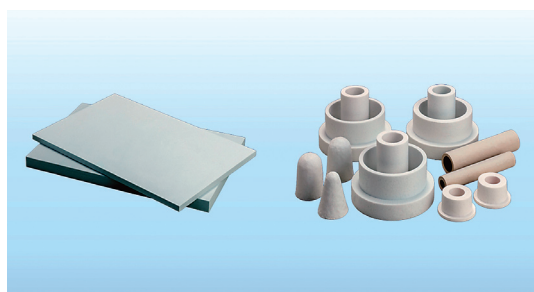


Fig. 1 General view of BSSR board and BSSR vacuum formed shapes.

products can be formed by selecting an appropriate forming mold, such as flat board, cylindrical or cone shaped products. The major characteristics of BSSR board are mainly described in this article. It is noted that because of utilization of similar raw materials and fabrication process, equivalent characteristics are provided to BSSR vacuum formed shapes.

In association with heatproof temperature, BSSR 1200, BSSR1300 and BSSR1400 are available as BSSR products. Corresponding to each heatproof temperature, BSSR1200 BOARD, BSSR1200HD BOARD (high-density product), BSSR1300AS BOARD and BSSR1400 BOARD are lined up as BSSR board. As for BSSR board with 1300 °C of heatproof temperature, BSSR1300AS BOARD, an improved product of conventionally supplied BSSR1300 BOARD, has been introduced into the market from 2021.

2. 1 Characteristics of BSSR board products

The major characteristics of each grade of BSSR board are compared with RCF board in Table 1. Similarly, the linear thermal shrinkage of each grade of BSSR board is compared with RCF board held at various temperature for 24 hours is shown in Fig. 2. The bulk density, modulus of rupture and thermal conductivity of BSSR board is almost equivalent to

Table 1 Comparison of characteristics between BSSR boards and RCF board

		BSSR BOARD					RCF BOARD	
		BSSR 1200 BOARD	BSSR 1200HD BOARD	BSSR 1300AS BOARD	BSSR 1400 BOARD	BSSR 1300 BOARD (Previous product)	1260 BOARD	1400 BOARD
Temperature grade / °C		1200	1200	1300	1400	1300	1260	1400
Bulk density / kg·m ⁻³		250	340	250	270	330	250	250
Loss on ignition / % at 1000 °C × 5h		4	4	4	3	4	6	4
Modulus of rupture / MPa		0.7	0.9	0.7	0.7	0.9	0.5	0.5
Thermal conductivity / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	at 400 °C	0.09	0.08	0.08	-	0.08	-	-
	at 600 °C	0.12	0.12	0.11	0.12	0.10	0.12	0.12
	at 800 °C*	0.18	0.16	0.17	0.17	0.12	0.16	0.16
	at 1000 °C*	-	-	-	0.22	-	0.23	0.23
Linear shrinkage / %	at 1100 °C × 24 h	1.5	1.5	-	-	-	-	-
	at 1200 °C × 24 h	-	-	2.5	-	2.7	2.4	-
	at 1300 °C × 24 h	-	-	-	2.1	-	-	-
	at 1400 °C × 24 h	-	-	-	-	-	-	2.4

※ Calculation value

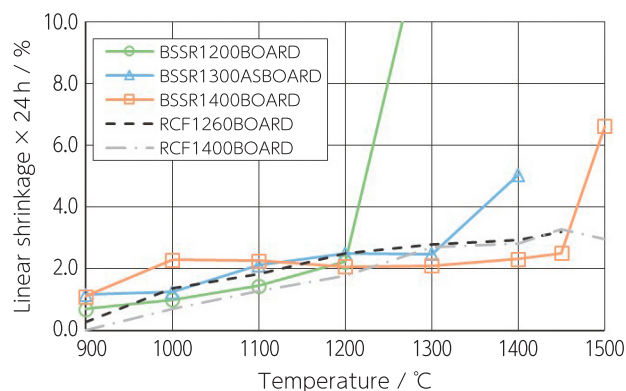


Fig. 2 Comparison of linear thermal shrinkage after holding at various temperatures for 24 h.

密度や曲げ強さ、熱伝導率についてはRCFボードと概ね同等の値を示している。温度グレードまでの加熱線収縮率についても、いずれも3%以内に収まっており、RCFボードと同等となっている。ただし、AESがRCFと大きく異なる点として、温度グレードを超える加熱温度では結晶化に伴い急激な収縮が起こる。このため、温度グレード付近での使用は注意が必要であり、温度グレードより200℃以上低い使用環境を推奨している。従って、現状では1200℃以上の使用環境では依然としてRCF、又はAFに頼ることとなっている。

Table 2に各ボードの特化則における分類、及びIARCによる使用原料についての発がん性分類を示す。

特化則における規制分類では、ボード形態に関してはバインダーで硬化されていることから、RCFボードは特化則対象外となるが、加工や解体等の粉じん発生を伴う作業を行う場合は特化則対象物となる。BSSRボードについてはいずれの場合も特化則対象外となる。

IARCによる発がん性分類では、現行のBSSRボードの使用原料はすべて発がん性分類されておらず、健康安全性の高い製品となっている。

2. 2 フィラー添加による耐熱性向上

AES系ボードでは、フィラーの添加による機能性の向上が報告されている^{3,4)}。当社BSSRボードでは、フィラーを添加しなかった場合にRCFボードと比べて加熱線収縮率が

those of RCF board. Similar to RCF board, all the BSSR boards exhibit less than 3 % linear thermal shrinkage up to heatproof temperature. A greatly different aspect of BSSR products from RCF products is marked shrinkage caused by rapid crystallization induced by heating at over heatproof temperature. Because of this aspect, adequate care is required for application of BSSR in the temperature range close to that corresponding heatproof temperature. Use of BSSR at temperatures at over 200 °C lower than the corresponding heatproof temperature is highly recommended. Consequently, RCF or AF still need to be adopted for application uses at over 1200 °C operation temperature.

Classification of BSSR and RCF board in the ordinance on "Prevention of Hazards Due to Specified Chemical Substances" is comparatively shown in Table 2, along with a contained carcinogenic agent classified by IARC. Since RCF board is hardened by binder addition, its simple handling is exempt from regulations. When RCF board is processed or demolished, however, it must be carried out according to regulations because of generation and divergence of dusts. Operation all applications of BSSR board are exempt from the regulations. As for category of carcinogenic agent classified by IARC, none of the raw materials currently used for BSSR board is classified as a carcinogenic agent. That is, BSSR board is quite safe for workers' health.

2. 2 Heat resistance improvement by filler addition

It has been reported that functionality of AES board is improved by addition of filler^{3, 4)}. Since BSSR board to which filler is not added exhibits bigger linear thermal shrinkage than RCF board; that is, inferior heat resistance, filler is usually added to BSSR board to secure low linear thermal shrinkage.

In order to achieve equivalent linear thermal shrinkage, a large amount of filler A was added to conventional BSSR1300 BOARD. For to this reason, several difficulties accompanied the addition, such as worsened handling ability caused by high density or frequent breakage during transportation because of fragility. In addition, despite inexpensive procurement cost, filler A, which is composed mainly of crystalline silica, is categorized into "Group 1" (carcinogenic agent) in the classification of IARC; that is, higher carcinogenic risk than RCF which is classified in IARC as "Group 2B" (possible carcinogenic agent).

Table 2 Classification of BSSR and RCF boards in ordinance on “Prevention of Hazards Due to Specified Chemical Substances” and carcinogenic containing agent classified by IARC

		BSSR BOARD				RCF BOARD	
		BSSR 1200 BOARD	BSSR 1300AS BOARD	BSSR 1400 BOARD	BSSR1300 BOARD (Previous product)	1260 BOARD	1400 BOARD
Regulation in Japan※		Not classified				Not classified (Only when not processed)	
Agents classified of Raw materials (IARC)	Fiber	BSSR	BSSR	BSSR	BSSR	RCF	RCF
		Not classified				Group 2B Possibly carcinogenic to humans	
	Filler	Filler B	Filler B	Filler C	Filler A	None	None
		Not classified			Group 1 Carcinogenic to humans	-	

※Ordinance on Prevention of Hazards Due to Specified Chemical Substances

きくなり、耐熱性の劣る傾向があることから、加熱線収縮率の低減を狙いとしたフィラーを添加している。

以前のBSSR1300ボードでは、RCFボードと同等の加熱線収縮率を達成するために多量のフィラーAを添加していた。そのため、高密度化によるハンドリング性の悪化や、脆く輸送破損が発生し易いといった難点があった。また、フィラーAは安価であるが主成分は結晶質シリカであり、発がん性区分1(発がん性あり)に属し、RCFの発がん性区分2B(発がん性がある可能性がある)よりも発がん性リスクの高い原料であった。

そこで、BSSR1200ボード、BSSR1300ASボードでは、微量の添加で加熱線収縮率を大幅に低減でき、かつ発がん性リスクの低いフィラーBを採用した。これによって、軽量かつ健康安全性を確保した上で、十分な耐熱性を得ることができた。

フィラーBによる加熱線収縮率の低減効果のメカニズムは解明できていないが、微量の添加で効果を得られることから、フィラーAのように粒子が繊維間に充填される立体的な作用ではなく、繊維とフィラーの化学的な作用から収縮が抑制されたと考えている。

BSSR1400ボードについては、フィラーBで1400℃の高温耐熱性を得ることができなかったことから、高耐熱性

Thereupon, filler B which can improve linear thermal shrinkage of BSSR board with a small addition and is categorized into the no carcinogenic risk category is added to BSSR1200 BOARD and BSSR1300AS BOARD. With the adoption of filler B, sufficient heat resistance of BSSR board is secured in association with lighter weight as well as safety for workers' health.

The mechanism for the linear thermal shrinkage improvement attained by the addition of filler B has not yet been clarified. Since the linear thermal shrinkage of BSSR board is remarkably improved by a small amount of filler B addition, it is inferred that the improvement is achieved by a chemical reaction between filler B particles and BSSR fibers rather than physical effect where, like filler A addition, filler particles are three-dimensionally packed into space between BSSR fibers.

Since the 1400 °C heatproof temperature required of BSSR1400 BOARD is not satisfied by filler B addition, filler C which enables improvement of heat resistance as well as securement of safety for workers' health was adopted. Filler C is costly in comparison with filler A and filler B. In addition, unlike filler B, a small amount of filler C addition does not create sufficient improvement in reduction of linear thermal shrinkage. By reducing added of filler C added to less than that of conventionally added filler A, low bulk density of BSSR1400 BOARD is ensured with minimized cost increase.

かつ健康安全性も確保できるフィラーCを適用した。フィラーCはフィラーA、フィラーBと比較して高価であり、フィラーBのように微量の添加では加熱線収縮率の低減効果が少ないものの、添加量をフィラーAよりも削減し低密度化することでコストを抑えることができた。

2. 3 用途

高温断熱ウールの主な用途は、焼成炉等の炉壁のライニング材、バックアップ材として使用される。その中でも、ボード・成形品はブランケット形態等と比較して耐摩耗性や耐風速性、耐スケール性に優れることから、炉内面や溶湯と接する可能性のある部材、シール材等に使われることも多い。

AESの用途はRCFから大きく変わっていない。RCF規制を受け、作業員や施工者の安全面を考慮してRCFフリーを方針としたユーザーから、AESへ切り替える事例が多くなっている。特に当社の事例では、アルミ溶融炉、ガラス溶融炉、脱臭炉等の比較的低温の用途ではハードルが低いこともあり、切り替えが盛んである。

各グレードの使い分けについて、1000℃以下の低温域ではBSSR1200ボード、1000～1200℃の範囲ではBSSR1300ASボード、BSSR1400ボードが選択される。また、強度が必要な場面では高密度・高強度品であるBSSR1200HDボードが選択される。

ただし、AESの組成の都合上、耐熱性の他にも耐食性や耐水性といった面でもRCFと異なる特徴をもつことから、使用環境によっては切り替えを行う前に耐用性を確認する必要がある。

3. まとめ

RCF規制に伴い、安全性の観点から規制対象外製品であるAES製品への切り替え需要が高まっている。当社でもAES製品のラインナップ拡充及び品質改良を進めており、BSSR1200ボード、BSSR1200HDボード、BSSR1300ASボード、BSSR1400ボードをラインナップしている。また、それぞれ用途に応じた様々な形状の成形品についても対応可能である。

2. 3 Application uses

High temperature insulation wools are mainly applied as lining or back-up materials for combustion furnaces used for baking, burning or calcinating. Since, in comparison with blanket products, board and vacuum formed shapes are characterized by better abrasion resistance, wind-velocity resistance and corrosion resistance to mill scale, they are frequently applied as working relining material, framework member, or sealing material which contact with molten material.

Application of AES are not much different from those of RCF. Many examples of customers replacing RCF with AES exist, putting consideration on workers' health safety as well as the onerous RCF regulations, "free from RCF" policies have been reported. Because of little technical difficulties, replacement with AES is vigorously conducted at furnaces with relatively low operation temperature, such as aluminum melting furnaces, glass melting furnaces or deodorizing furnaces.

At under 1000 °C operation temperature, BSSR1200 BOARD is applied. For operation temperatures ranging from 1000 °C to 1200 °C, BSSR1300AS BOARD or BSSR1400 BOARD are adopted. When strength of relined board is required, BSSR1200HD BOARD with high mechanical strength and higher density is selected.

Since, due to chemical compositions, the corrosion resistance or water resistance of AES can be different from those of RCF, durability of AES under any given operational conditions needs to be evaluated in advance.

3. Conclusion

Because of the regulations on RCF, demands for substitution with AES, which is exempt from the regulations are increasing from a safety viewpoint. Ampliation of the AES products line-up has been carried on at the authors' company along with their improvement, resulting in an abounding line-up of BSSR boards consisting of BSSR1200 BOARD, BSSR1200HD BOARD, BSSR1300AS BOARD and BSSR1400 BOARD. In addition, various shaped BSSR products are suppliable in order to satisfy application purposes.

As for the characteristics of BSSR products, almost equivalent characteristics of RCF products have been realized. Since, unlike RCF, marked linear thermal shrinkage by excessive heating is a concerned for

BSSRボード・成形品の品質に関しては、概ねRCFボード・成形品と同等の特性が得られている。ただし、RCFと異なり過昇温環境下で急激な収縮が発生する恐れがあることから、温度グレードよりも200℃以上低い温度環境での使用を推奨している。

用途に関しては、焼成炉等の炉壁のライニング材、バックアップ材といった形で、従来のRCFと同様の場面で使用されており、作業・施工者の安全面を考慮してAESへ切り替えられる事例が多くなっている。

AES products, use of BSSR at temperatures over 200 °C lower than the corresponding heatproof temperature is recommended.

Similar to RCF, BSSR is applied as lining or back-up materials for industrial furnaces. Replacement of RCF with BSSR is proceeding because of concern for the health of refractories workers.

References

- 1) T. Hashimoto: Taikabutsu, **69** [1] 2-9 (2017).
- 2) K. Uemichi, K. Horiba, N. Sumimura: Taikabutsu, **68** [5] 192-197 (2016).
- 3) F. Yachi, H. Matsui, T. Hashimoto: Taikabutsu, **71** [5] 211-214 (2019).
- 4) Y. Kishigawa, Y. Shiraishi, T. Hashimoto: Taikabutsu, **73** [6] 222-225 (2021).