

高温用生体内低残存性ファイバーの耐 FeO 性

High Temperature Low Bio-persistence Fiber with FeO resistance

前田剛志*, 小松憲司*

Tsuyoshi MAEDA*, Kenji KOMATSU*

1 緒言

高温用断熱材、耐火物として使用されている MMVFs (Man-Made Vitreous Fibers: 人造鉍物繊維) は主にガラス、岩石、スラグや酸化物を原料とし、熔融繊維化法により製造される^{1,2)}。MMVFs の分類例を図 1 に示す。MMVFs に分類される RCFs (Refractory Ceramic Fibers: リフラクトリーセラミックファイバー) は健康と安全のために世界中で規制されている。例えば、RCFs は国際がん研究機関においてグループ 2B に分類されており、2015 年 11 月 1 日から厚生労働省も規制化が始まった。本状況下において、RCFs は同様の製造工程で製造され、規制対象外の AES(Alkaline Earth Silicate: アルカリアースシリケート) 繊維に代替された。しかしながら、従来の AES 繊維は、ロックウールおよびスラグウールより高温での連続使用に耐えるものの、RCFs で許容される温度よりは低い。このため、RCFs の用途全体を AES 繊維に置き換えることは困難である³⁾。置き換えることが困難な用途については、一部の用途については AFs (Alumina Fibers) が使用されているが、一般的に製造方法が異なる為製造コストが高くなる。AFs が使用されない用途では RCFs が特定化学物質障害予防規則の下で引き続き使用されている。従来の AES 繊維より高温で使用可能な新しい LBP (Low Bio-Persistence) 繊維が開発された。この LBP 繊維は RCFs 規制から除外され、同じ製造工程で製造される HTIW (High Temperature Insulation Wools) の一つである。本報告では開発された高温用 LBP 繊維の特性と評価について報告する。

1 Preface

MMVFs (Man-Made Vitreous Fibers) which are used as heat insulation, refractories, are made primarily from glass, rock, clay, slag, or oxide raw materials; by melt fiberization process^{1,2)}. Fig. 1 shows a classification example of MMVFs. RCFs (Refractory Ceramic Fibers) which are one category of MMVFs has been regulated world wide for health and safety concern. For example, International Agency for Research on Cancer categorized RCFs as group 2B, and the Japanese Ministry of Health, Labor and Welfare began to regulate RCFs since November 1st, 2015. Under this situation, RCFs have been replaced to AES (Alkaline Earth Silicate) wools which are not regulated and produce same production process. However, AES wools tolerate continuous using temperature above those of Rock Wools and Slag Wools, but they are below those tolerated by RCFs, therefore it is difficult to replace whole application with RCFs³⁾. Application which are difficult to replace to AES wools, some are using AFs (Alumina Fibers) but generally the production cost are higher than RCFs due to different production process. For these applications, RCFs are still used under Ordinance on Prevention of Hazards Due to Specified Chemical Substances. A new LBP (Low Bio-Persistence) fiber which can use at high temperature rather than AES wools was developed. This LBP fiber is one of the HTIW (High Temperature Insulation Wools) which is exonerated from RCF regulations and produced by same production process. In this report, properties and evaluation of the developed High temperature LBP fiber are reported.

1 Development of High temperature LBP fiber

1・1 Classification of carcinogens at Europe

Fig. 2 shows chemical composition of HTIW. MMVFs containing more than 18% by weight of alkaline and alkaline earth oxide can be classified category 2 by the European CLP (Classification, Labelling and Packaging) regulation and the class is different from RCFs (Category 1B). Developed high temperature LBP fiber was also classified category 2 and the chemical composition was studied which had the characteristic of high temperature resistance. Table 1 shows typical chemical composition of this study.

* 新日本サーマルセラミックス株式会社 Shin-Nippon Thermal Ceramics Corporation

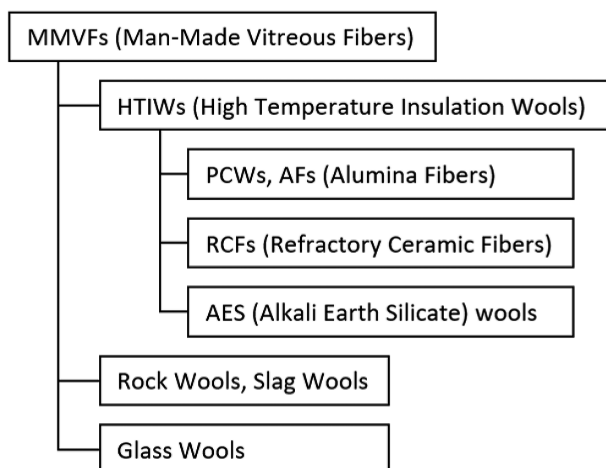


Fig. 1 Classification example of MMVFs.

1 高温用 LBP 繊維の開発

1・1 ヨーロッパにおける発がん性物質の分類

図 2 に HTIW の化学組成を示す。18mass% を超えるアルカリ及びアルカリ土類酸化物を含む MMVFs は、欧州の CLP (Classification, Labelling and Packaging) 規則によって category 2 に分類され、RCFs の category 1B とは異なる。開発された高温用 LBP 繊維の化学組成は RCFs と分類が異なり、高温での耐熱性に特徴のある組成が検討された。表 1 に本研究の化学組成の代表例を示す。

1・2 LBP 繊維

CLP 規則では、18mass% を超えるアルカリ及びアルカリ土類酸化物を含む MMVFs は Category 2 に分類される。また Category 2 に分類された MMVFs については発がん性分類からの適用除外条件として Nota R、Nota Q の委員会指令がある。この指令を満たした繊維については発がん性物質として分類してはならないことが義務付けられている。LBP 繊維は呼吸により体外に排出されやすいように設計されている。開発された高温用 LBP 繊維についても発がん性物質分類からの除外が承認されている。

1・3 高温用 LBP 繊維の化学組成

高温用 LBP 繊維は高温耐性を向上させる目的で最適化され、 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系を採用した。この系は AES 繊維の $SiO_2-CaO-MgO$ 系と異なる。図 3 に LBP fiber と AES wool の化学組成域を示す。高温用 LBP 繊維は熔融温度の高い $Al_2O_3-SiO_2$ 系に

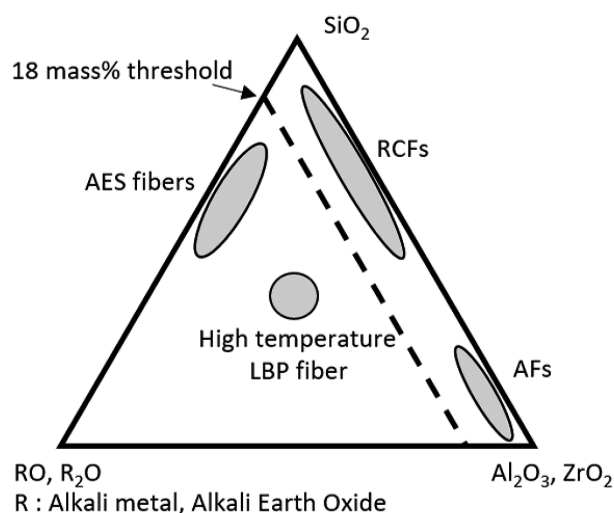


Fig. 2 Chemical composition of HTIW.

Table 1 Chemical composition which included high temperature LBP fiber / mass%.

	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	MgO	CaO	K_2O
High temp. LBP fiber	35.5	30.5	7	1	-	26
1300 grade AES wool	-	74	-	0.5	25.5	-
1200 grade AES wool	-	65	-	6	29	-
1400 grade RCF	35	50	15	-	-	-

1・2 LBP fiber

In the CLP Regulation, MMVFs containing more than 18mass% by weight of alkaline and alkaline earth oxides are classified as Category 2. In addition, MMVFs classified in Category 2 have Nota R and Nota Q of Commission Directives as exoneration from the carcinogenicity classification. These Directives are obligatory that fibers that meet these Directives should not be classified as carcinogens. LBP fibers are designed for easily passes out of the body if breathe the fibers. The developed high temperature LBP fiber was also approved of exoneration from the carcinogen classification.

1・3 Chemical composition of high temperature LBP fiber

High temperature LBP fiber was optimized for the purpose of improving high temperature resistance, and adopted the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. This is different from the system $SiO_2-CaO-MgO$ of AES wool. Fig. 3 shows chemical compositions of LBP fiber and AES wool. The high temperature LBP fiber is a system that contains a large amount of K_2O_3 in the $Al_2O_3-SiO_2$ system with a high melting temperature range, and succeeded in achieving excellent fibrillization and high temperature resistance while complying with the CLP regulation. The liquid phase formation temperature is 1556 °C. The 1300 grade AES has a high melting temperature for MgO and CaO alone, but it was difficult to fiberize with good fiber

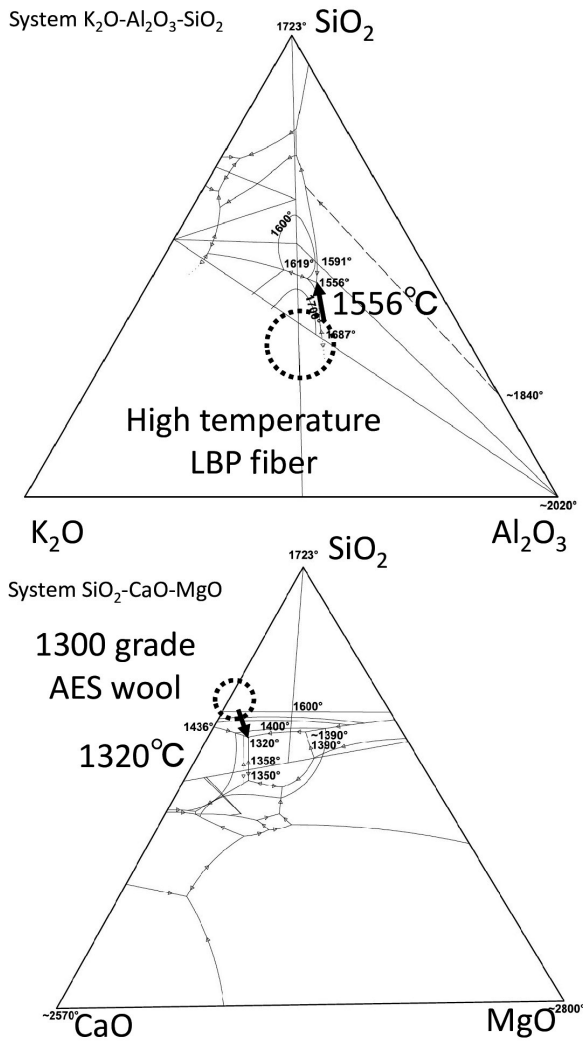


Fig. 3 Chemical compositions of high temperature LBP fiber and 1300 grade AES wool.

K₂O₃を多く含ませることで、CLP規則に準拠ながらも優れた繊維化特性と高融点を実現した。液相生成温度は1556°Cである。1300グレードのAES繊維はMgOとCaO単体での溶融温度は高いが、良好な繊維特性を維持しながらの繊維化が困難であるため、SiO₂の比率が増加し、結果として液相生成温度は1320°Cと低く、高温耐性に劣る。

2 高温用 LBP 繊維の特性

2・1 耐熱性の評価と結果

高温耐性の評価方法の一つはブランケットの加熱線収縮である。試験方法は、ブランケット製品を所定の温度で所定時間加熱したときの寸法変化率を加熱後線収縮率として定量的に評価することである。詳細はISO10635、JIS-R3311などに記載されている。

本報告では、所定の温度で24時間連続加熱後の

properties, so the ratio of SiO₂ is increased and liquid phase formation temperature is as low as 1320 °C and the high temperature resistance is poor.

2 Property of high temperature LBP fiber

2・1 Evaluation of high temperature resistance and results

One of the high temperature resistance evaluation methods is the heat linear shrinkage by a blanket. The test method is to quantitatively evaluate the dimensional change rate when the blanket product is heated at a predetermined temperature for a predetermined time as a shrinkage rate. The details are described in ISO10635 and JIS-R3311 etc.

In this report, measurement was assumed on the assumption that the shrinkage rate after continuous heating for 24 hours at a given temperature was 4% or less, and each fiber was named by a durable temperature grade. As shown in Table 2, it was confirmed that the high temperature LBP fiber can achieve a shrinkage of 4% or less even at 1450 °C, and has heat resistance equivalent to that of the 1400 grade RCF.

Table 2 Test results of linear shrinkage ratio after heated 24 hours.

	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
High temp. LBP fiber	3.0	3.1	3.1	3.5
1300 grade AES wool	0.6	0.8	2.3	>4
1200 grade AES wool	0.3	3.1	>4	-
1400 grade RCF	1.0	1.7	2.5	2.8

2・2 Evaluation of Physical performances and results

Table 3 shows the results of the physical performances survey of measured fibers. The shot contents of 45µm or more in high temperature LBP fiber and AES wools are lower than that of RCF, and the average fiber diameter is as coarse as 4µm or more. The physical performances of the high temperature LBP fiber are comparable to the AES fiber and no difference was seen.

Table 3 Test results of physical performance.

	Shot content over 45µm / weight%	Fiber diameter / µm	Tensile Strength* / kPa	Fiber strength / N·mm ²
High temp. LBP fiber	37	4.6	65	548
1300 grade AES wool	42	4.5	65	536
1200 grade AES wool	34	4.1	72	638
1400 grade RCF	45	2.8	>100	>1000

*evaluated by 128kg·m⁻³ blanket product

2・3 Evaluation of FeO resistance

The FeO resistance was evaluated by placing an iron piece of a predetermined weight on a 128 kg·m⁻³ 50

線収縮率が4%以下であった温度を各繊維のグレードとして明記した。表2に示す通り、高温用LBP繊維は1400℃においても加熱後線収縮率は4%以下であり、1450℃においても4%以下であった。この結果から1400 grade RCFsと同等以上の耐熱性を備えていることが確認された。

2・2 物理的特性の評価と結果

表3に測定された繊維の物理的特性の評価と結果を示す。高温用LBP繊維とAES繊維のショット含有量は45μm以上がRCFsより低く、平均繊維径は4μm以上と太い。高温用LBP繊維の物理的特性はAES繊維に匹敵し、違いは見られなかった。

2・3 耐FeO性評価

耐FeO性は128kg・m⁻³ 50mm厚みのブランケット上に所定の重量の鉄片を配置し、所定の温度で所定の時間熱処理後、侵食深さを測定し、侵食速度として評価した。図4に耐FeO性の評価方法を示す。

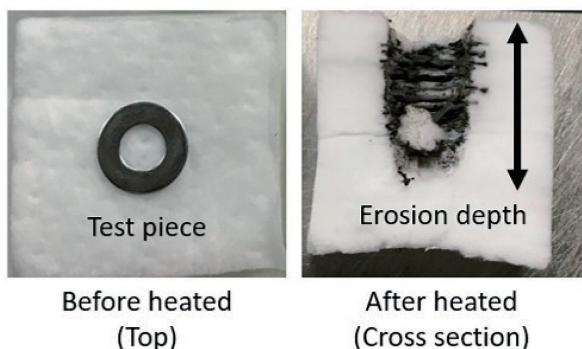


Fig. 4 The example of the FeO resistance evaluation method.

表4に1300℃、1325℃、1350℃で5分又は10分間熱処理した場合のFeOによる侵食速度を示す。また、図5に1325℃で10分間熱処理後の試験片断面を示す。

Table 4 FeO erosion rates after heated/mm・min⁻¹.

	1300℃	1325℃	1350℃
High temp. LBP fiber	1.2	1.1	1.8
1300 grade AES wool	>10	>10	>10
1400 grade RCF	4	>10	>10

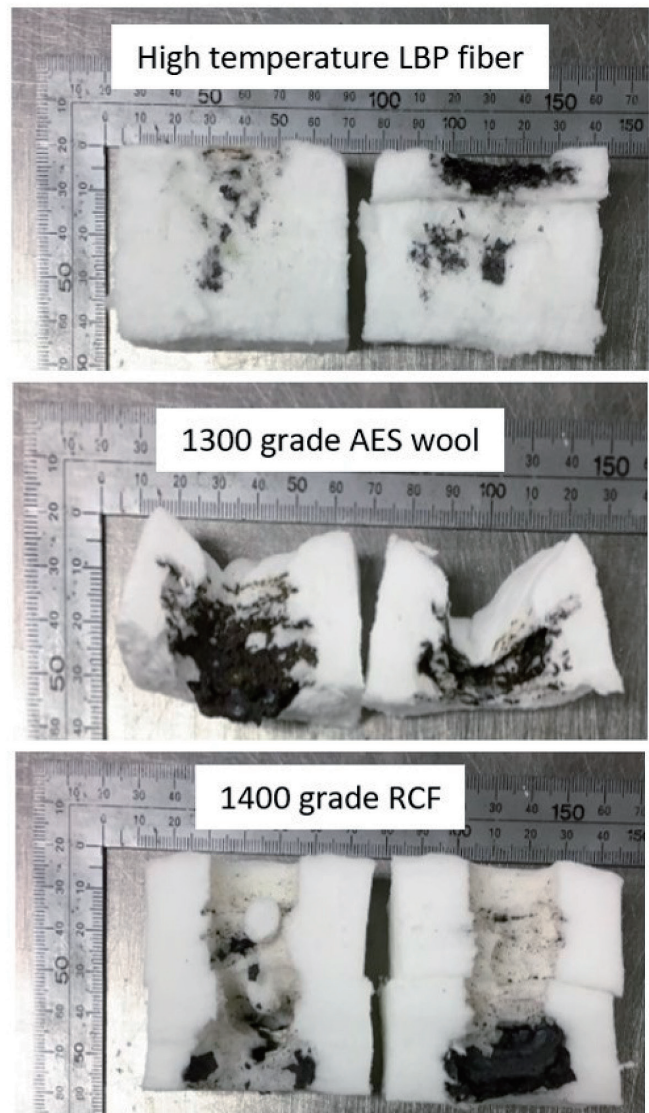


Fig. 5 Test pieces cross section after the end of the FeO resistance test

mm thick blanket, measuring the erosion depth after heat treatment at a predetermined temperature for a predetermined time, and evaluating the erosion depth as the FeO erosion rates. Fig. 4 shows the example of the evaluation method.

Table 4 shows the erosion rates by FeO when heat treated at 1300℃, 1325℃, 1350℃ for 5 minutes or 10 minutes. Further, Fig. 5 shows test pieces cross section after the end of the FeO resistance test after heating at 1325℃ for 10 minutes.

The X-ray diffraction patterns of the samples heated at each temperature for 10 minutes without iron pieces were measured for reference. Table 5 shows the main crystal phase obtained from the X-ray diffraction pattern.

Table 5 Observed main crystal phase from X-ray diffraction patterns.

	Before heated	1000°C	1325°C
High temp. LBP fiber	Amorphous	Amorphous	Kalsilite
1300 grade AES wool	Amorphous	Wollastonite	Cristobalite Wollastonite
1400 grade RCF	Amorphous	Amorphous	Aluminum Silicon Oxide Zirconium Oxide

参考として鉄片を除いて各温度で10分間加熱したブランケットのXRDパターンを測定した。表5にXRDパターンから得られた結晶相を示す。

3 結果と考察

表4と図5に示す通り、高温用LBP繊維は各温度で10分間熱処理後にFeOによる侵食は見られなかったが、1300 grade AES繊維と1400 grade RCFは5分でも侵食が観察された。これらの結果から、高温用LBP繊維は他の繊維よりもFeOの侵食が大幅に遅いことが分かった。また、1300 grade AES繊維は高温下での収縮により寸法変化も生じることがわかる。1300 grade AES繊維の収縮は、表5に示す通り、短時間の熱処理にもかかわらず1000°Cから結晶化が観察されたため、結晶化によるものと考えられる。また、高温用LBP繊維では1325°Cでの熱処理後においてもクリストバライトの生成は観察されなかった。

4 結論

高温用LBP繊維に関し以下の結果が得られた。

- (1) 生体内低残存性を持つ高温耐熱繊維
- (2) 1450°Cにおける加熱後線収縮率が4%以下
- (3) AES繊維と大差のない物理的特性
- (4) FeOとの反応性が低い、耐スケールに優れる
- (5) AES繊維と異なり、高温熱処理後もクリストバライトを生成しない

本高温用LBP繊維は、鉄鋼業界の連続鑄造設備に使用されており、ノズルの保温材やタンディッシュ周りの消耗品として、1300 grade AES繊維よりも長寿命であることが確認されている。

文献

- 1) World Health Organization, Environmental Health Criteria 77 (1988).

3 Results and discussion

As Table 4 and Fig. 5 show, the high temperature LBP fiber did not show penetration of the blanket due to FeO erosion after 10 minutes of heat treatment at each temperature, but 1300 grade AES wool and 1400 grade RCF showed penetration even at 5 minutes of heat treatment in the high temperature range. From these results, it was found that the high temperature LBP fiber has a significantly lower FeO erosion rate than the other fibers. In addition, it can be seen that the 1300 grade AES wool causes also dimensional change due to the shrinkage reaction under high temperature. As shown in Table 5, the shrinkage of 1300 grade AES wool is considered to be due to crystallization ratio because crystallization was observed from 1000°C despite the short heat treatment. In addition, after heat treatment at 1325°C, cristobalite was not observed in the high temperature LBP fiber.

4 Conclusions

The following findings were obtained for high temperature LBP fibers.

- (1) A high temperature resistant fiber with low residual in vivo
- (2) Fiber with a shrinkage of 4% or less after heating at 1450 °C
- (3) Physical property value is not much different from AES wool.
- (4) It is a fiber excellent in scale resistance because of low reactivity with FeO.
- (5) Unlike AES wool, cristobalite is not generated even after high temperature heat treatment.

This high temperature LBP fiber is used in continuous casting equipment of the steel industry, and has been confirmed to have a longer life than 1300 grade AES wool as a nozzle wrapping material and a consumable material around a tundish.

References

- 1) World Health Organization, Environmental Health Criteria 77 (1988).
- 2) T. W. Hesterberg et al, FUNDAMENTAL AND APPLIED TOXICOLOGY, 29 267-279 (1996).
- 3) International Agency for Research on Cancer, MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS, VOL. 81 (2002).

This paper is translated and reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:
Tsuyoshi Maeda et al.: Proceedings of UNITECR2019 (2019) pp.49-52.

- 2) T. W. Hesterberg et al., FUNDAMENTAL AND APPLIED TOXICOLOGY, 29 267-279 (1996).
- 3) International Agency for Research on Cancer, MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS, VOL. 81 (2002).

本論文は以下の報文を翻訳・加筆・再構成して転載したものである。

Tsuyoshi Maeda et al.: Proceedings of UNITECR2019 (2019) pp.49-52.