

〈技術レポート〉

アルカリアースシリケートウールの開発

工業製品事業本部 省エネ製品技術開発部 米内山 賢
研究開発本部 浜松研究所 北原 英樹

1. はじめに

人造鉱物繊維（MMMMF）は、鉄鋼、石油、化学、電気、自動車、建材、航空宇宙など各産業界においてさまざまな用途（耐火材、断熱材、防火材、シール材、補強繊維など）で広く使用されている。人造鉱物繊維は用途に応じて各種あるが、そのうちのひとつリフラクトリーセラミックファイバー（以下、RCF）は、表1のようにIARC（国際がん研究機関）の発がん性分類において2B（ヒトに対する発がん性が疑われる）に分類されている。

表1 IARCの発がん性分類

グループ	内容	該当物質（例）
1	ヒトに対する発がん性が認められる	石綿（アスベスト）、タバコなど
2A	ヒトに対する発がん性がおそらくある	紫外線など
2B	ヒトに対する発がん性が疑われる	RCF、排気ガスなど
3	ヒトに対する発がん性が分類できない	ロックウール、ガラス繊維、茶など
4	ヒトに対する発がん性がおそらくない	カプロラクタム（ナイロン原料、1物質のみ）

このため各国でRCFに対する規制が進んできており、我が国においてもRCFは2015年11月に特定化学物質障害予防規則（以下、特化則）の特別管理物質となった。

そこで、RCFの代替繊維として特化則の適用除外となるアルカリアースシリケートウール（以下、AESウール）が各社から上市されている。

当社でもRCFの代替製品として2015年秋にこれまでのAESウールの弱点を改良したAESウール「ファインフレックスBIO®」を上市した。

本稿ではAESウールの各種特性に与える繊維組成設計の考え方の一例について解説する。

2. AES ウールについて

AESウールは、RCFの代替繊維として注目されている新しいカテゴリーの耐熱繊維である。SiO₂、MgO、CaOを主体とした人造鉱物繊維であり、表2に示すような組成¹⁾を指す場合が多くRCFとは組成が大きく異なっている。

表2 AESウールとRCFの組成（mass%）

成分	AESウール	RCF
MgO + CaO	18 - 43	-
SiO ₂	50 - 82	40 - 60
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + ZrO ₂	< 6	-
Al ₂ O ₃	-	30 - 60
RnOm	-	0 - 20
その他酸化物	< 1	-

* RはZr, Crを指す

2016年現在、我が国においてAESウールに関する定義は特にないが、RCFとは全く組成が異なるため、特化則の対象外となる。

またEU域内では「化学品の分類、表示、包装に関する規則（CLP規則）」が制定されており、AESウールに関しては、繊維組成の必要要件に加えて、一定の適用除外要件をクリアした場合、同規制の適用を受けない。

このようにAESウールはRCFの代替を目的として各社より上市されているが、従来品は耐熱性や耐アルミナ反応性（AESウールと炉材や保護管などの耐火断熱部材が高温で反応し融着などを起こす）に関してRCFに及ばないものが多く、課題となっていた。

3. AES ウールの繊維組成の設計

AESウールは、RCFと同様に熔融法で製造されることが一般的で²⁾ 各種原料を熔融した後、融液をブローイング法やスピニング法により繊維状に製造される。ここでAESウールは、RCFとは組成が大きく異なるため、繊維組成の設計、熔融工程、繊維化工程などに新たな技術が必要である。特に繊維組成の設計は製品の耐熱性など各種特性に影響を与えるため非常に重要である。AESウールの一般的な組成は前述のとおり、MgO + CaOの合計で18～43mass %、SiO₂が50～82mass %であり、各種の規制・規則による組成の限定がある中で、耐熱性、耐火性、生体溶解性、製造性、コストなど全てに満足する繊維組成を設計する必要がある。

本稿ではAESウールの主成分であるCaOとMgOに着目し、CaO/MgO質量比が各種特性に与える影響について述べる。

3.1 耐熱性

耐熱性はAESウールに限らず断熱材として使用する際に最も重要な特性で、加熱による収縮率で評価することが多い。そこで図1に示すような方法でCaO/MgO質量比の異なるAESブランケット(130kg/m³)の加熱による線収縮率を測定した。図2にAESウールのCaO/MgO質量比と加熱収縮率との関係を示す。図は横軸にCaO/MgO質量比、

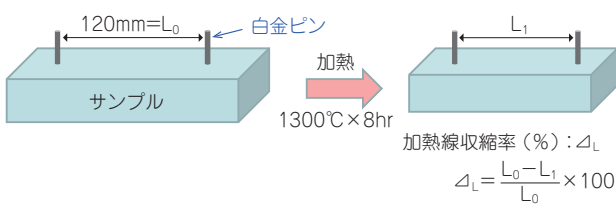


図1 線収縮率の測定方法
 サンプル：ブランケット 130kg/m³
 サイズ：150×50×25mm
 L₀：熱処理前における白金ピン間距離
 L₁：熱処理後における白金ピン間距離

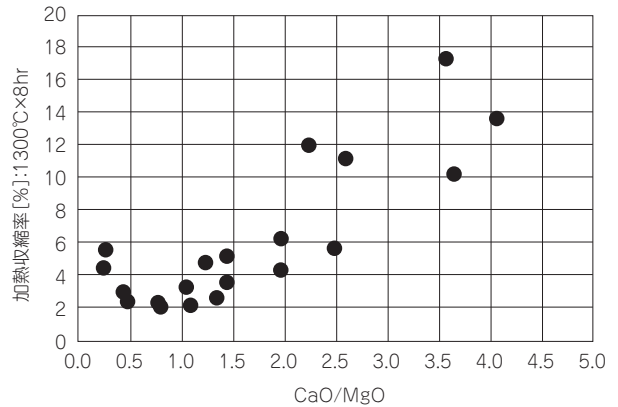


図2 CaO/MgO質量比と加熱収縮率の関係

縦軸に1300℃にて8時間加熱後のブランケットの収縮率を示している。

CaO/MgO質量比で約0.5～1.0の間に極小値があり加熱収縮率が最も小さくなっていることがわかる。この範囲から外れると加熱収縮率が増加し、とくにCaO/MgO質量比が大きくなると顕著になる傾向がみられる。

3.2 耐アルミナ反応性

耐アルミナ反応性とは、AESウールと各種耐火断熱部材（炉材や保護管など）が反応しないかを確認するための評価である。評価方法の模式図を図3に示す。各CaO/MgO質量比のAESウールを粉碎したものと、所定量のアルミナ粉末を添加して作製したペレットを1300℃にて8時間加熱し、ペレットの収縮率を測定した。その際アルミナ粉末を加えた試料と、加えない試料（ブランク）の収縮率を測定し、それぞれの収縮率の差を求めた。収縮率差が小さいほどアルミナと反応していないことを意味する。

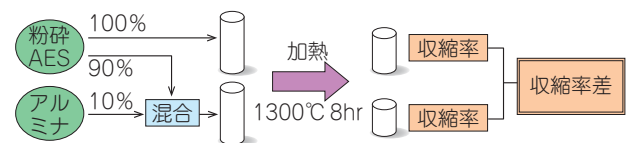


図3 耐アルミナ反応性の評価方法

図4にCaO/MgO質量比と耐アルミナ反応性の関係を示す。

結果はCaO/MgO質量比が小さくなるほど加熱収縮率差が小さくなっており、総じてMgOが多いほど耐アルミナ反応性に優れる傾向がみられる。

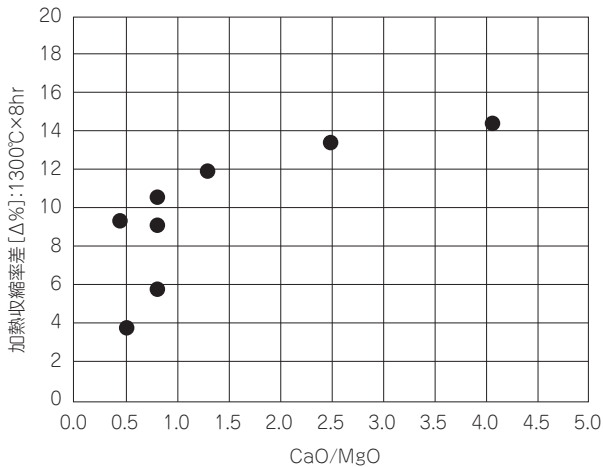


図4 CaO/MgO質量比と耐アルミナ反応性

3.3 引張強度

引張強度は、ブランケット状に成形した製品を加工、切断、施工など取り扱う上で必要な特性である。

図5にCaO/MgO質量比と引張強度の関係を示す。引張強度は、密度130kg/m³のブランケットで測定している。

結果はCaO/MgO質量比が小さいと強度は弱い、CaO/MgO質量比が大きくなると強度は増加する傾向が見られる。

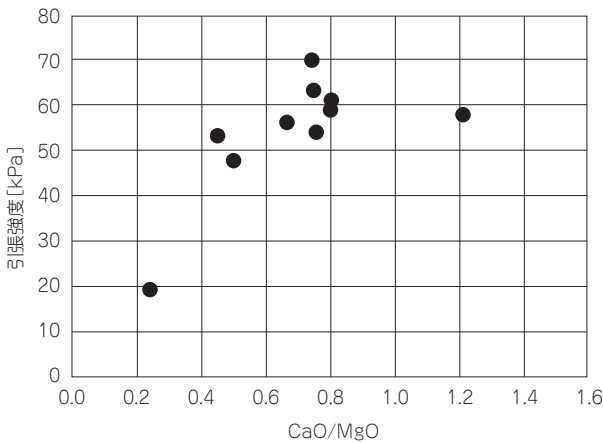


図5 CaO/MgO質量比と引張強度の関係

3.4 生体溶解性

欧米では、発がん性など、人造鉱物繊維の生体内での安全性評価としてin-vitro（試験管内）試験、またはin-vivo（生体内）試験による生体溶解性の評価方法を用いている。以下ではin-vitro評価の一つである擬似体液（生理食塩水）

への溶解性について述べる。

この評価は、広く行われている試験方法であり、EURIMA（European Insulation Manufacturers Association：欧州断熱材製造業者協会）が欧米の断熱材メーカー、試験機関との共同研究により提示した方法³⁾に準拠して実施した。評価法の概要を図6に示す。

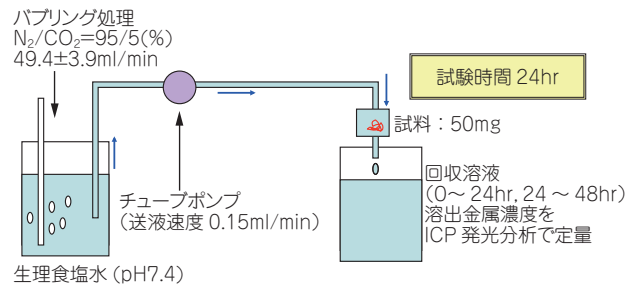


図6 溶解試験方法

試料は目開き45μmのふるいを通してショットを取り除いた繊維を用いた。なお、試験時間は24時間とした。また、溶解性の指標とした溶解速度定数は、単位時間の溶出量、繊維径分布、繊維密度より算出した、繊維の単位表面積から1時間に溶出する値（単位：ng/cm²・h）である⁴⁾。

図7にCaO/MgO質量比と溶解速度定数の関係を示す。図に示すように、CaO/MgO質量比が小さくなる、すなわち、MgOが増えるほど溶解性は向上している。

MgOとCaOは共にガラスにおいては修飾成分と位置付けられ、SiO₂骨格を分断する働きを持つ。そのため、両者は溶出を促進させる成分となるが、その作用はMgOの方が大きいと推察される。

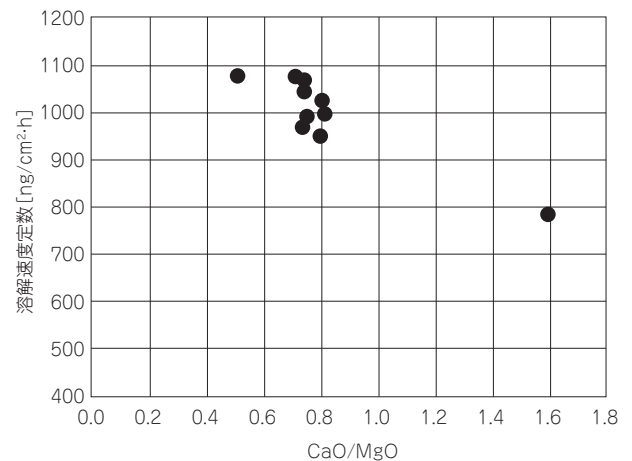


図7 CaO/MgO質量比と溶解速度定数の関係

3.5 AES ウールの組成設計まとめ

AESウールの組成設計においてCaO/MgO質量比が各種物性に影響を与えることを示した。その結果CaO/MgO質量比0.5~1.0付近に各特性に優れた範囲があることが確認された。それらは、各元素の分布状態、イオン充填率、イオン半径、拡散係数、加熱後の結晶相、加熱後の粒成長の違い、組成による耐熱温度の影響などが最適となったために生じた結果であると推測している。

ここまでCaO/MgO質量比がAESウールの各種特性に与える影響について述べたが、AESウールの繊維組成の設計には、主成分であるSiO₂、CaO、MgO以外の成分による各種特性への影響を考慮することも必要である。表2に示すようにAESウールの成分には、上記主成分以外にもAl₂O₃、ZrO₂、TiO₂などがある。これらは1000℃を超えるような環境下で使用される耐火断熱材において一般的に用いられている原料なため、AESウールでも各種特性の改善に期待が持たれるほか、その使用はコストの観点からも望ましい。

AESウール「ファインフレックス BIO[®]」はこれまでに述べた考え方を基に、多くの実験、シミュレーションを実施し、総合的に組成設計を検討することで、当社が独自に開発した耐熱性、耐アルミナ反応性などに優れたAESウールである（特許権利化済み：特許第5634637号）。

4. おわりに

本稿ではAESウールの組成設計の考え方の一例について解説した。

今後、環境・安全・省エネに配慮した製品が一層求められると考えている。当社は「ファインフレックス BIO[®]」のみならず、さらなる製品開発、技術開発に尽力し、社会、お客さまに貢献できるよう邁進していく所存である。

参考文献

- 1) British Standards Institution : BS EN 1094-1 (2008).
- 2) セラミックファイバー工業会：セラミックファイバー製品の取扱い (2006).
- 3) K. Sebastian, J. Fellman, R. Potter et al: *Glass Science and Technology*, Vol75, pp.263-270 (2002).
- 4) ニチアス技術時報 No.334, pp.1-7 (2002).

「ファインフレックス BIO[®]」ならびに人造鉍物繊維に対する各種規制についての詳細は本誌 (2016年 No.3) 別項を参照されたい。

筆者紹介



米内山 賢

工業製品事業本部
省エネ製品技術開発部
無機繊維の研究開発に従事



北原 英樹

研究開発本部 浜松研究所
無機繊維の研究開発に従事

*「ファインフレックス BIO」はニチアス(株)の登録商標です。
*本稿の測定値は参考値であり保証値ではありません。