

ロックウールの熱処理による影響

Eva Ravn Nielsen, M.Sc., Ph.D.

ROCKWOOL INTERNATIONAL A/S

材料科学 R&D

日本語訳
ラピナス社日本代理店
愛知産業株式会社

ロックウールの熱処理による影響

E.R. Nielsen, Rockwool International A/S, Hovedgaden 584, DK-2640 Hedehusene, Denmark

要約

断熱を目的とする人造ガラス質繊維（MMVF）を熱処理し、生じた結晶相をX線回折により特定した。従来品のロックウールと最新のROCKWOOL®（高アルミナ・低シリカ（HT）のロックウール=Roxul1000）の分析を行った。

900°Cで1時間熱処理した後、ロックウールにSiO₂（二酸化ケイ素）相は見られなかった。相図により、2種類のロックウールのいずれにおいてもSiO₂相は形成されないことが確認される。

加熱時に繊維が結晶化することによって生じる相の変化に対する懸念は、吸引された石英（クォーツ）およびクリストバライト（SiO₂の2種類の結晶形）に発がん性があるという事実に基づく。

1 はじめ

1.1 結晶化

断熱用のほとんどの繊維はいわゆる人造ガラス質繊維（MMVF）である。繊維材はガラス質の状態にある。すなわち、原子が不秩序に並ぶ非晶性ガラス質である。ガラス相は熱力学的に安定していない。しかし、ガラス相は原子が秩序ある配列を持つ結晶相に遷移する方がエネルギー的には望ましいが、室温では必要なエネルギーが不足するため結晶化への遷移は起こらない。一方、高温に曝した場合はエネルギー量が高くなり、結晶化が起こると考えられる。形成される結晶相の種類と量は、繊維の化学組成と暴露温度と時間により異なる。

温度が上昇すると、ガラスの粘度が低下し、拡散が進行して、ガラスの原子が動き回ることができる状態になる。中温では、結晶核形成が起こり、最初の小さい結晶が形成される。結晶が成長するためには原子の動きが結晶核形成の場合よりも長い距離を移動する必要があるため、中温よりもやや高い温度が必要とされる。

化学組成、暴露時間、温度に基づき、ガラス（またはガラス繊維）は完全に結晶化するか、一部結晶化するか、または全く結晶化しない。結晶質材料は、結晶核形成が進行した場合は多くの小さい結晶から成り、結晶成長が進行した場合は少数の大きい結晶から成る[1]。

温度がさらに上昇すると、材料は液相温度 T_{liq} に達する。 T_{liq} 以上の温度では液状となり、結晶化は起こらない。結晶核形成と結晶成長が起こる温度は材料により異なる。典型的には、材料の液相温度から数百°C低い温度で結晶化が起こる（図1参照）。

1.2 相図に基づく考察

結晶化のプロセスは熱力学により支配されている。熱力学的平衡の状態では結晶化は起こらない。そのため、材料の結晶化の反応を予測することは非常に難しい。以下の相図は熱力学的平衡の状況である。すなわち、どの相がエネルギー的に最も望ましく、長い時間の中で遷移するかを示している。一方、多くの相は関連する時間枠の中で遷移しない。さらに、相図は極めて遅い冷却作用により熔融状態からどの相が結晶化するかを示している。これはガラス質が加熱時に遷移する結晶相とは異なることがある。

相図はどの相が遷移するかということのみを示している。相図のみに基づいてガラス質からどの相が形成されるかを予測する際には細心の注意を必要とする。材料の結晶化の様子を観察するには、特別な熱処理（加熱速度、時間、温度）を行い、X線回折（XRD）により分析的に結晶相とその量を決定する必要がある。前項で述べた通り、高度の結晶化度を得るには、温度が材料の液相温度から数百°C低い温度でなければならない。

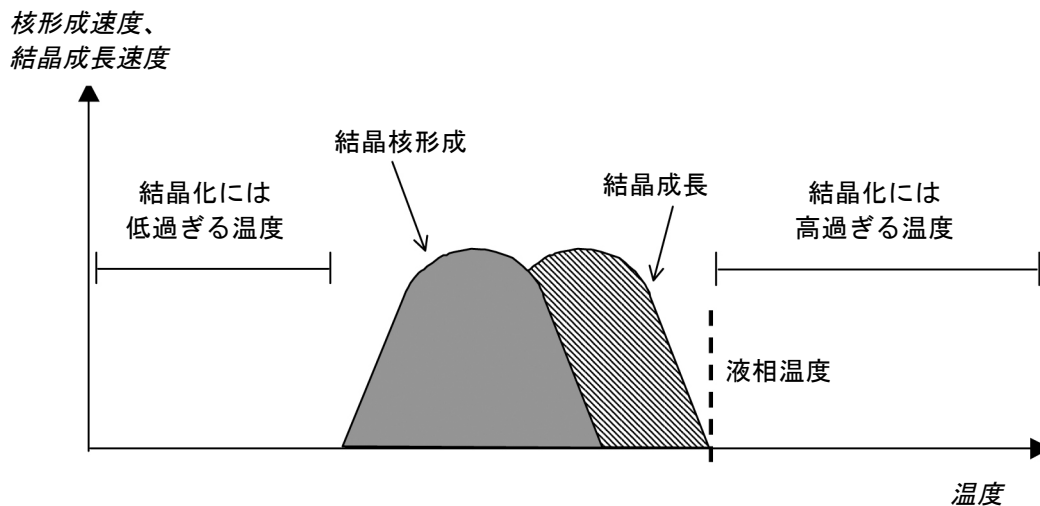


図1. ガラス質の加熱中の結晶化プロセス。低温では、ガラス相は準安定で、結晶化は起こらない。高温では、液相温度に達するまでに結晶核形成と結晶成長が起こるが、これ以上の温度では結晶化は起こらない。[1] 25ページ以降。

1.3 健康への影響

結晶化は、繊維材の収縮、強化、粉塵発生、弾性、破碎特性などのパラメーターに影響を与える。そのため、結晶化のプロセスは潜在的な病原性（健康への影響）と材料の耐火特性を含む高温特性に影響を与える。例えば、結晶化はロックウールの耐火特性が良好であるとされる主な理由である。

国際がん研究機関（IARC）[2]は、「吸引された石英（クォーツ）およびクリストバライト（SiO₂の2種類の結晶形）に発がん性がある」ことを特定した。これら2種類の結晶性物質は「発がん性物質」（カテゴリー1）に分類される。SiO₂の3つ目の形態であるリン珪石（Tridymite）は発がん性物質に分類されない。

以上から、加熱時に一般的な断熱製品の繊維材からSiO₂の結晶が形成されるという健康への影響に対する懸念が生じる。本報告は材料の結晶化のプロセスを対象としている。

2. 熱処理の2つの影響

2.1 ロックウール

ロックウールの熱処理の影響を調べるため、2種類のROCKWOOL[®] ロックウール（従来の組成による材料および生体溶解性の高い高アルミナ・低シリカ（HT）の材料=Roxul1000）を分析した[7]。示

差熱分析（DTA）によりガラス遷移温度 T_g と結晶化（失透）温度 T_d を特定し、X線回折（XRD）により熱処理後の相の遷移を特定した。

表3にDTAおよびXRDの結果の要点を、表4に分析した2種類の材料の化学組成を示す。結晶化温度を超える900°Cで1時間加熱した後、普通輝石（augite）または透輝石（diopside）および曹長石（albite）の相に遷移した。XRDの大きいピークはすべて特定され、SiO₂相に一致する小さいピークは見られなかった。

表3

DTAにより特定されたガラス遷移温度 T_g および結晶化温度 T_d 。XRDにより特定された結晶化の相

製品	T_g	T_d	900°Cで1時間加熱後の結晶相
従来のROCKWOOL [®]	673°C	856°C	普通輝石、 Ca(Mg,Fe ³⁺ ,Al)(Si,Al) ₂ O ₆
最新のROCKWOOL [®]	683°C	881°C	透輝石、 Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ 、曹長石、Na(Ca)AlSi ₃ O ₈

図2の相図は、SiO₂含有量が比較的少ない（最新のHTロックウールでは44重量%未満）化学組成のため、ロックウールからSiO₂の結晶が形成される可能性は少ないことを示している。SiO₂含有量が50重量%未満の従来のROCKWOOL[®]ロックウールも同様である。

表4

X線蛍光分光法で特定された、分析対象製品の化学組成（重量%）

製品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	合計
従来のROCKWOOL®	46.1	13.1	2.8	6.4	16.7	9.4	2.6	1.2	98.3
最新のROCKWOOL®	39.4	21.4	2.0	7.4	15.0	10.5	1.5	0.8	98.0

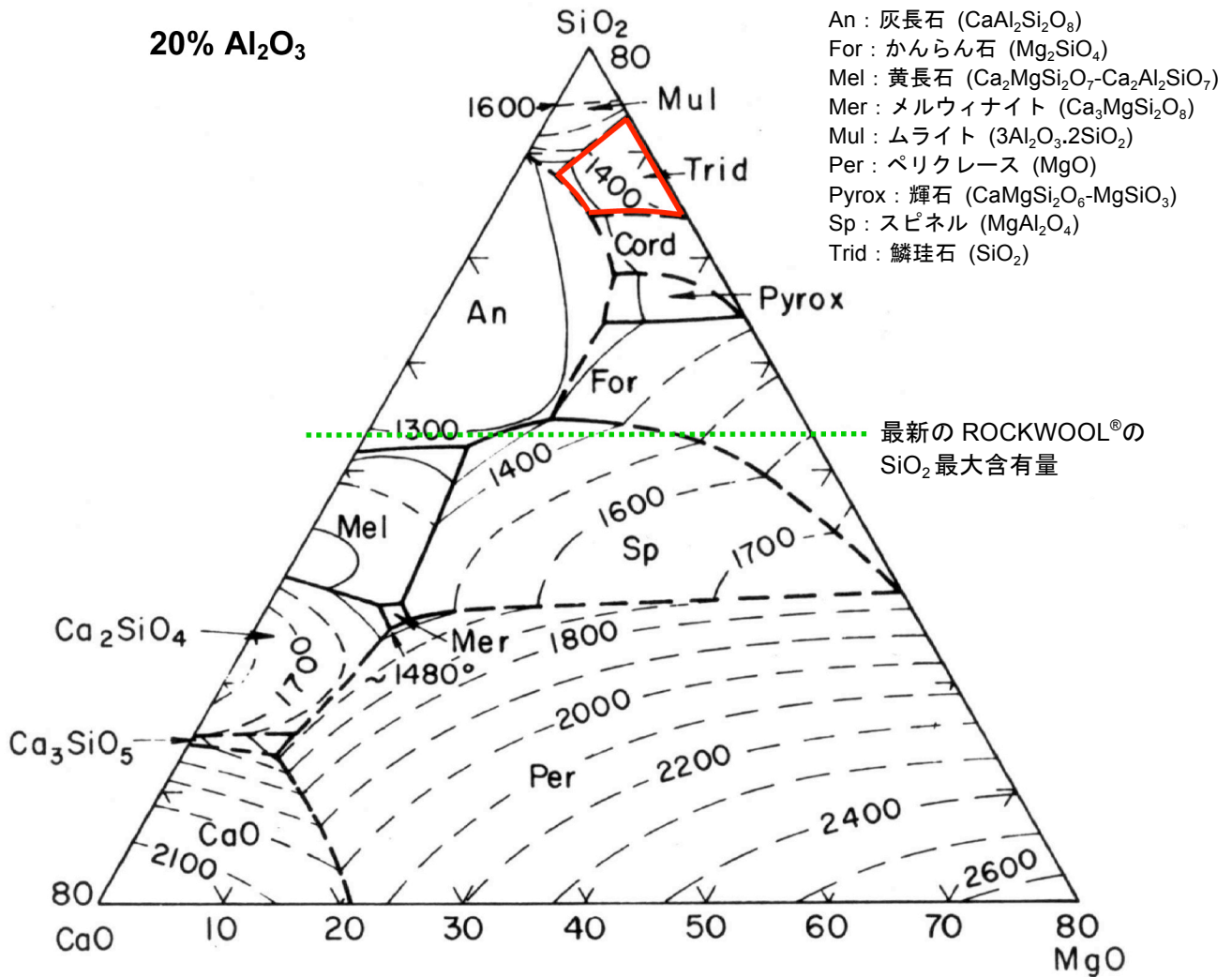


図2. Al₂O₃を20重量%含む材料のSiO₂-CaO-MgO相図 [8] (図2647)。この相図はロックウールの複雑な組成を分かりやすく示している。85%以上の組成物を表す。緑色の点線は最新のROCKWOOL®ロックウールのSiO₂の最大含有量（44重量%）を示す。赤色の実線は偏折の領域を示し、冷却速度が遅い溶解液から最初に結晶化する相がSiO₂（tridymite, 鱗珪石）であることがわかる。

3 結論

ロックウールを熱処理に暴露し、遷移する相をX線回折で特定した。

熱力学的平衡では、結晶化は起こらないため、相図から繊維材の結晶化の反応を予測することは非常に難しい。そのため、材料の結晶化の正確な

観察には、特別な熱処理とそれに続く遷移相の分析を実施する必要がある。

900°Cで1時間熱処理した従来および最新のROCKWOOL® ロックウールで形成される結晶相は、普通輝石、透輝石、および曹長石である。

ケイ素含有量が少ないため、高温および長時間の暴露によってもSiO₂相は形成されない。

4 参考資料

- [1] Paul, A., *Chemistry of Glasses*, 2. ed., Chapman and Hall Ltd, 1990.
- [2] *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* **68** (1997) p. 210.
- [3] Larsen, P.H., ”Characterisation of ROCKWOOL[®] mineral fibres”, 1999. Risø National Laboratory, Denmark. Internal report RWI-1b. Rockwool International A/Sからの提供。
- [4] Levin, E.M., Robbins, C.R. and McMurdie, H.F., *Phase diagrams for ceramists, Vol II*. The American Ceramic Society, Ohio, 1969